



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 523 A5

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

5(51) C 07 D 233/60
C 07 D 249/08
A 01 N 43/50
A 01 N 43/653

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 313 525 7	(22)	09.03.88	(44)	02.05.91
(31)	161126/87	(32)	30.06.87	(33)	JP
	271277/87		27.10.87		

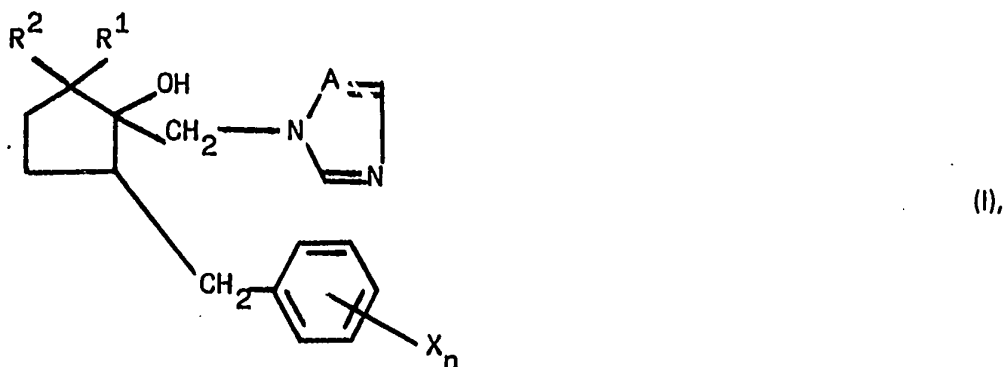
(71) siehe (73)
(72) Kumazawa, Satoru; Shimizu, Susumu; Enari, Hiroyuki; Ito, Atsushi; Ikeda, Susumu; Sato, Nobuo; Saishoji, Toshihide, JP
(73) KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, Tokyo 103, JP
(74) vormals Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Azolderivaten

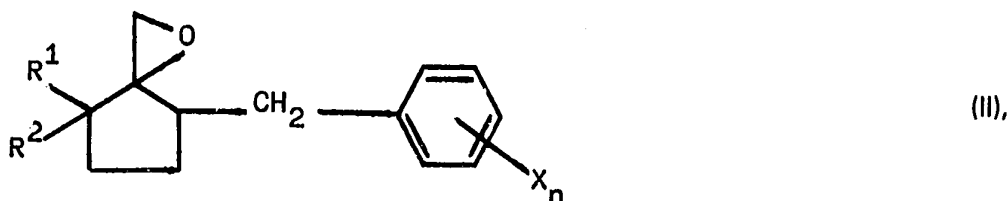
(55) Azolderivate; Verfahren; Herstellung; agrikulturelle Zusammensetzung; hortikulturelle Zusammensetzung
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azol-Derivaten der Formel I, welches die Umsetzung eines Oxiran-Derivates der Formel II mit einem 1,2,4-Triazol oder einem Imidazol der Formel VI umfaßt. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden zur Herstellung agrikultureller und hortikultureller Zusammensetzungen verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Azol-Derivates der Formel (I):



in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_5) -Alkyl oder Wasserstoff; X für ein Halogen, für ein (C_1-C_5) -Alkyl oder für Phenyl; A für Stickstoff oder für CH stehen; und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß es die Umsetzung eines Oxiran-Derivates der Formel (II):



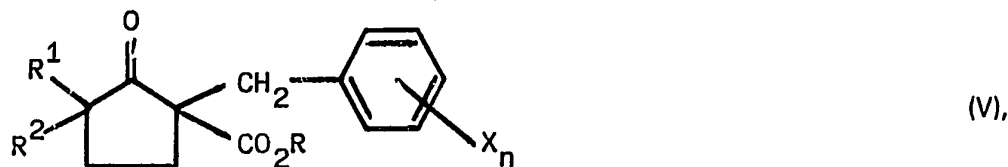
in welcher R^1 , R^2 , X und n je gleich definiert sind wie weiter oben, mit einem 1,2,4-Triazol oder einem Imidazol der Formel (VI):



in welcher M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall und A für Stickstoff oder CH stehen, umfaßt.

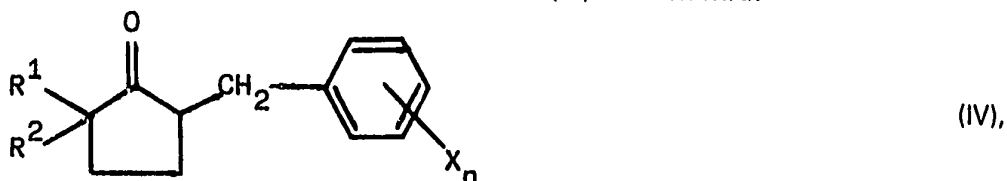
2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, **gekennzeichnet dadurch, daß das genannte Oxiran-Derivat mittels eines Prozesses hergestellt wird, welcher die folgenden Schritte umfaßt:**

- a) (i) Umsetzung eines Alkylesters der 2-Oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid und Umsetzung des so erhaltenen Alkylesters der 1-(substituiertbenzyl)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C_1-C_5) -Alkylhalogenid; (ii) Umsetzung eines Alkylesters einer 3- (C_1-C_5) alkyl-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid oder (iii) Umsetzung des Alkylesters einer 1-(substituiertbenzyl)-3- (C_1-C_5) alkyl-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C_1-C_5) -Alkylhalogenid, wodurch je Esterderivate der Cyclopentancarboxylsäure der Formel (V) erhalten werden:



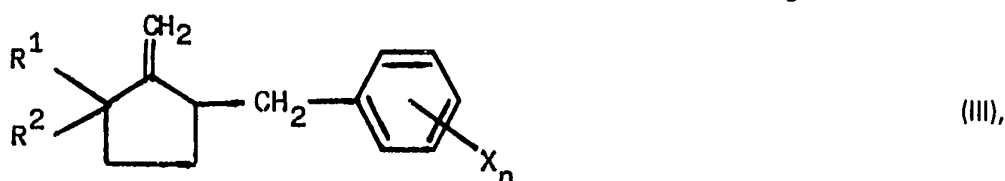
in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_5) -Alkyl oder für Wasserstoff; R für (C_1-C_5) -Alkyl; X für Halogen, (C_1-C_5) -Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist,

- b) hydrolytische Decarboxylierung des so erhaltenen Derivates der Cyclopentancarboxylsäure, wodurch ein Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) erhalten wird:

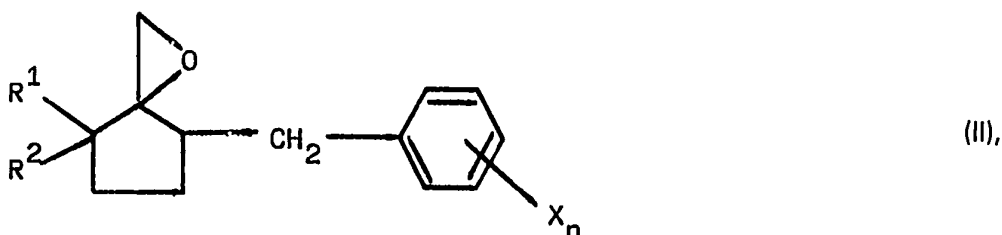


in welcher Formel R¹, R², X und n je gleich definiert sind wie oben, und

- c) Unterwerfung des so erhaltenen Cyclopentanon-Derivates einer Oxiran-Reaktion unter Verwendung eines Sulfoniumylid oder Oxosulfoniumylid, oder Unterwerfung eines Methylencyclopentan-Derivates, erhalten vom erhaltenen Cyclopentanon-Derivat mittels der Wittig-Reaktion, welche Zwischenprodukte durch die Formel (III) dargestellt werden:



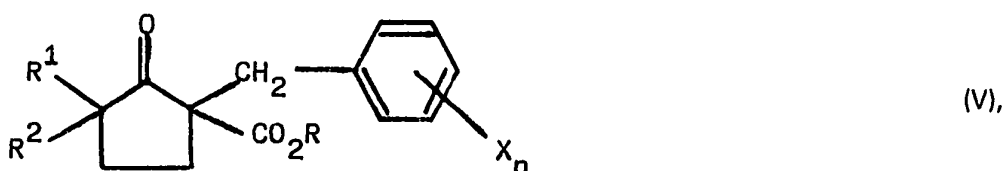
in welcher R¹, R², X und n je wie oben definiert sind, zur Epoxydierung, wodurch das Cyclopentanon-Derivat in ein Oxiran-Derivat der Formel (II) umgesetzt wird:



in welcher R¹, R², X und n je wie oben definiert sind.

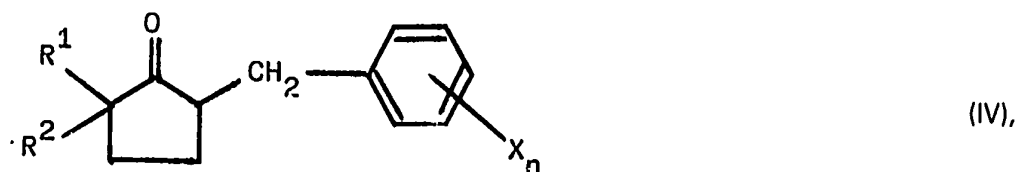
- 3 Verfahren gemäß Patentanspruch 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der genannte Prozeß die folgenden Schritte umfaßt:

- a) (i) Umsetzung eines Alkylesters der 2-Oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid und Umsetzung des so erhaltenen Alkylesters der 1-(substituiertbenzyl)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C₁-C₅)-Alkylhalogenid; (ii) Umsetzung eines Alkylesters einer 3-(C₁-C₅ alkyl)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid oder (iii) Umsetzung eines Alkylesters einer 1-(substituiertbenzyl)-3-(C₁-C₅ alkyl)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C₁-C₅)-Alkylhalogenid, wodurch ein Ester-Derivat der Cyclopentancarboxylsäure der Formel (V) erhalten wird;



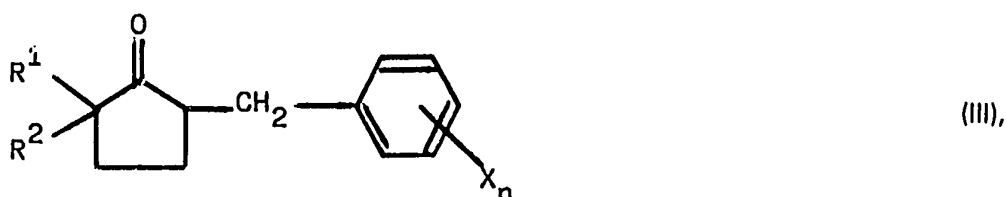
in welcher R¹ und R² je für (C₁-C₅)-Alkyl oder Wasserstoff; R für ein (C₁-C₅)-Alkyl; X für ein Halogen, ein (C₁-C₅)-Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R¹ nicht Wasserstoff ist, wenn R² Wasserstoff ist,

- b) Unterwerfung des so erhaltenen Ester-Derivates der Cyclopentancarboxylsäure einer hydrolytischen Decarboxylierung, wodurch ein Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) erhalten wird:

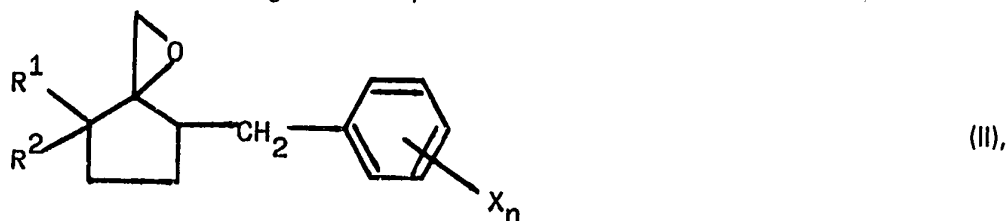


in welcher R^1 , R^2 , X und n wie oben definiert sind,

- c) Unterwerfung des so erhaltenen Cyclopentanon-Derivates einer Oxiran-Reaktion unter Einsatz von Sulfoniumylid oder Oxosulfoniumylid, oder Unterwerfung des Methylcyclopentan-Derivates, erhalten vom oben erhaltenen Cyclopentanon-Derivat durch Wittig-Reaktion, die erhaltenen Verbindungen dargestellt durch die Formel (III):



in welcher R^1 , R^2 , X und n je gleich definiert sind wie oben, zur Epoxydierung, wodurch das genannte Cyclopentanon-Derivat in ein Oxiran-Derivat umgesetzt wird, welches Oxiran-Derivat durch die Formel (II) dargestellt wird,



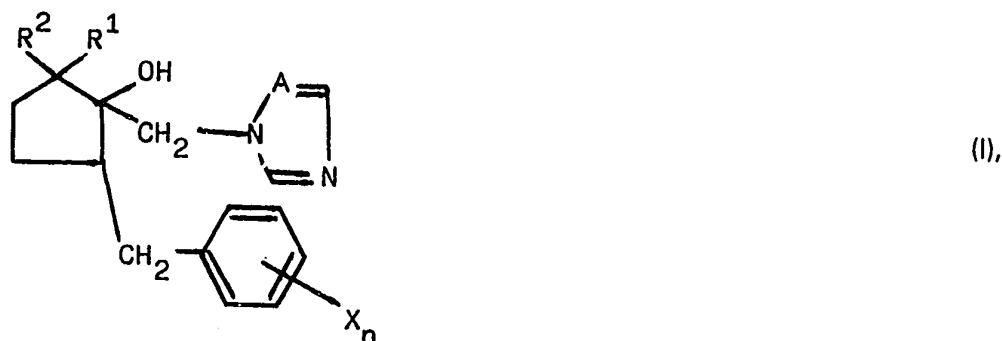
in welcher R^1 , R^2 , X und n je wie oben definiert sind, und anschließend

- d) Umsetzung des so erhaltenen Oxiran-Derivates mit einem 1,2,4-Triazol oder einem Imidazol der Formel (VI):



in welcher M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall und A für Stickstoff oder CH stehen.

4. Agrikulturelle und hortikulturelle Zusammensetzung mit fungizider Aktivität und Pflanzenwuchs-Regulierungsaktivität, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als aktive Substanz ein Azol-Derivat der Formel (I)



in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl und A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist, neben einem Trägerstoff enthält.

5. Agrikulturelle und hortikulturelle Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 4, **gekennzeichnet** dadurch, daß in der Aktivsubstanz R^1 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, R^2 Wasserstoff oder (C_1-C_3) -Alkyl; X Halogen, den Benzolring in 4-Position substituierend, und A Stickstoff oder CH sind, und in welcher n 1 ist, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.
6. Agrikulturelle und hortikulturelle Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 5, **gekennzeichnet** dadurch, daß in der Aktivsubstanz R^1 und R^2 je Wasserstoff oder (C_1-C_3) -Alkyl; X Halogen, in 4-Position den Benzolring substituierend, und A Stickstoff sind, und in welcher n 1 ist, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.

Hierzu 76 Seiten Zeichnungen

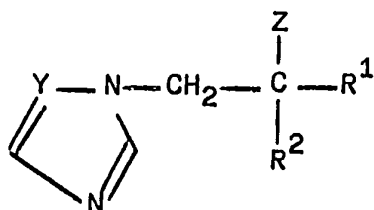
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden zur Bekämpfung verschiedener Pflanzenkrankheiten sowie zur Pflanzenwachstumsregulierung verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Um die genannten Ziele zu erreichen, sind die folgenden, agrikulturell und hortikulturelle einzusetzenden Fungizide vorgeschlagen worden;

- (1) Verbindungen von Triazolen oder Imidazolen gemäß der folgenden Formel

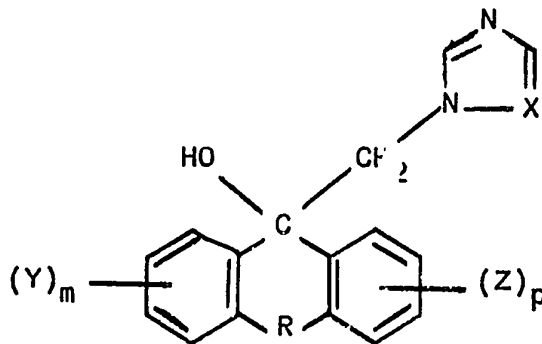


in welcher die Reste die folgenden Bedeutungen haben:

- R^1 $-CH=CH-X$, $-C\equiv C-X$ oder $-CH_2-CH_2-X$ (mit X Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxyalkyl oder gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppe);
- R^2 Alkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl;
- Z Chlor, Cyano oder $-OR^3$ (mit R^3 Wasserstoff, Acetyl, Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl); und
- Y Stickstoff oder CH.

Ebenfalls gelehrt werden die Säureadditionssalze der genannten Verbindungen und die Metallkomplexe davon (siehe JP veröffentlichte Patentanmeldung Nr. 57-114577 [1982] entsprechend dem US-Patent Nr. 4507 140 und dem Europäischen Patent, Ver. Nr. 0052424).

- (2) Verbindungen von Triazolen oder Imidazolen gemäß der folgenden Formel:

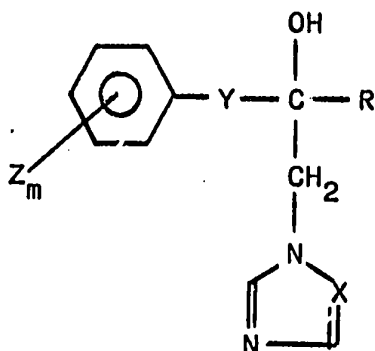


in welcher die Reste die folgenden Bedeutungen haben:

- R eine vernetzende Gruppe: $-(CH_2)_n-$, mit n 0, 1 oder 2, $-CH=CH-$, $-O-$, $-S-$, $-NH-$ oder $-C(=O)-$;
- X Stickstoff oder CH;
- Y und Z gleich oder verschieden voneinander je Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Nitro, Phenyl oder Phenoxy;
- m und p je unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3;

sowie Säuren und Metallkomplexe aber auch funktionelle Derivate davon (siehe dazu JP veröffentlichte Patentanmeldung Nr. 57-126479 [1982] mit entsprechendem Europäischem Patent, Ver. Nr. 0052425).

(3) Derivate des 1-Hydroxyäthylazol gemäß der folgenden Formel:



in welcher die Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

X Stickstoff oder CH;

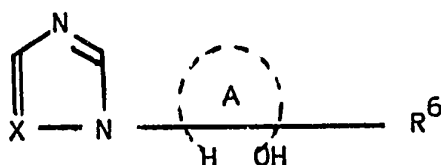
Y $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$;

Z Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy;

m eine ganze Zahl von 0, 1, 2 oder 3;

sowie Säureadditionssalze und Metallkomplexe davon (siehe JP, veröffentlichte Patentanmeldung Nr. 57-16868 [1982], entsprechend dem US-Patent Nr. 4532341 und dem Europäischen Patent, Ver. Nr. 004034E..

(4) Cycloaliphatische Alkohole gemäß der folgenden Formel:



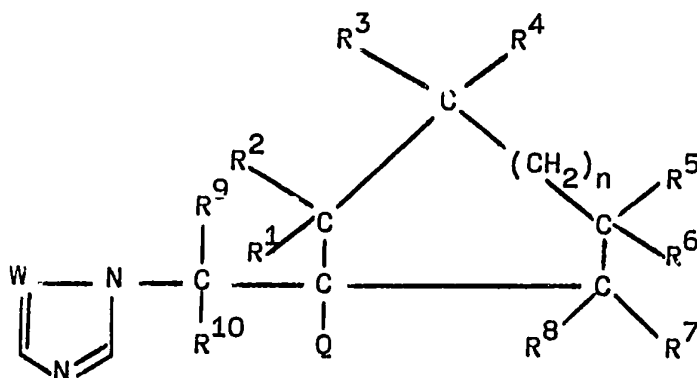
in welcher die Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R⁶ unsubstituiertes Phenyl, substituiertes Phenyl, wobei dasselbe mit einer bis fünf der folgenden Gruppen substituiert sein kann: (Halogen, Amino, Nitro, Cyano, Phenyl, Halogenphenyl, (C₁-C₁₀)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₁₀)-alkyl, (C₁-C₁₀)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₁₀)-alkoxy, (C₁-C₁₀)-Alkylthio, (C₁-C₁₀)-Alkylendioxy, (C₁-C₁₀)-Alkylamino und di-(C₁-C₁₀)-Alkylamino;

X Stickstoff oder Methin;

Ring A Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Indan, Tetrahydronaphthalen, Benzocycloheptan, wobei die genannten Ringstrukturen gegebenenfalls im darin enthaltenden Benzolring substituiert sind, und zwar mittels ein bis vier der oben genannten Substituenten (siehe JP, veröffentlichte Patentanmeldung Nr. 58-189171 [1983], entsprechend dem US-Patent Nr. 4503062 und dem Europäischen Patent, Ver. Nr. 0094146).

(5) Triazol- oder Imidazol-Verbindungen gemäß der folgenden Formel:



in welcher die Reste die folgenden Bedeutungen haben:

W CH oder Stickstoff;
Q gegebenenfalls substituiertes Aryl, speziell gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl;
R¹ bis R⁶, gleich oder verschieden, Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder, paarweise, R¹ und R², R³ und R⁴, R⁵ und R⁶ und R⁷ und R⁸, je zusammen Carbonyl zusammen mit dem anliegenden Ring-C-Atom;
R⁹ und R¹⁰, gleich oder verschieden, Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;
n 0 oder 1;
ein Stereomer davon, Säureadditionssalze und Metallkomplexe davon (siehe dazu, JP veröffentlichte Patentanmeldung Nr. 60-215674 [1985], entsprechend dem Europäischen Patent, Ver. Nr. 0 153 797.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung stellt agrikulturell und hortikulturell einzusetzende chemische Verbindungen bereit, welche die folgenden Eigenschaften zeigen:

- Wirkungseffekte gegen Pflanzenkrankheiten,
- niedere Toxizität gegenüber Menschen, Nutztieren, Vögeln und Fischen und
- niedere Phytotoxizität gegenüber Nutzpflanzen.

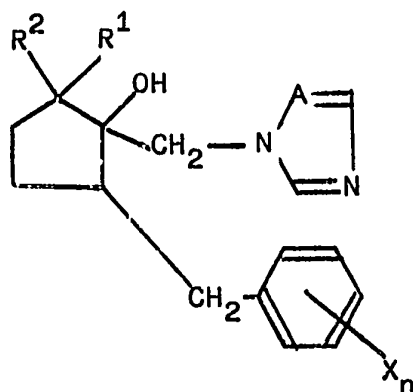
Eine solche Zusammensetzung weist demzufolge einen hohen Grad an Handhabungssicherheit auf, zeigt einen kleinen Einfluß hinsichtlich Landschaftspollution und eine ausgezeichnete Wirkungsweise gegenüber Pflanzenkrankheiten in einem breiten Bereich.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die zur Bekämpfung verschiedener Pflanzenkrankheiten sowie zur Pflanzenwachstumsregulierung eingesetzt werden können.

Speziell betrifft diese Erfindung

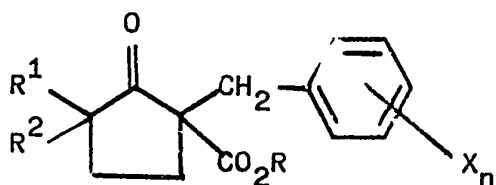
1) Azol-Derivate der Formel (I)



(I),

in welcher R¹ und R² je für (C₁-C₆)-Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C₁-C₆)-Alkyl oder Phenyl; A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R¹ nicht Wasserstoff ist, wenn R² Wasserstoff ist;

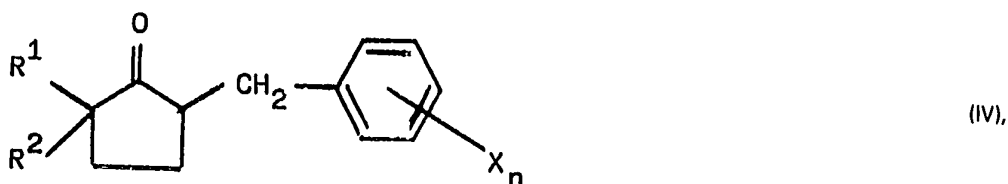
- 2) ein Verfahren zur Herstellung der Azol-Derivate der Formel (I), welches Verfahren die folgenden Schritte umfaßt
- a) (i) Umsetzung eines Alkylesters der 2-Oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid und Umsetzung des so erhaltenen Alkylesters der 1-(Benzylsubstituierten)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C₁-C₆)-Alkylhalogenid;
 - (ii) Umsetzung eines Alkylesters einer 3-(C₁-C₆ Alkyl)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid oder
 - (iii) Umsetzung einer 1-(Benzylsubstituierten)-3-(C₁-C₆ alkyl)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C₁-C₆)-Alkylhalogenid, wodurch Esterderivate der Cyclopentancarboxylsäure der folgenden Formel (V) erhalten werden:



(V),

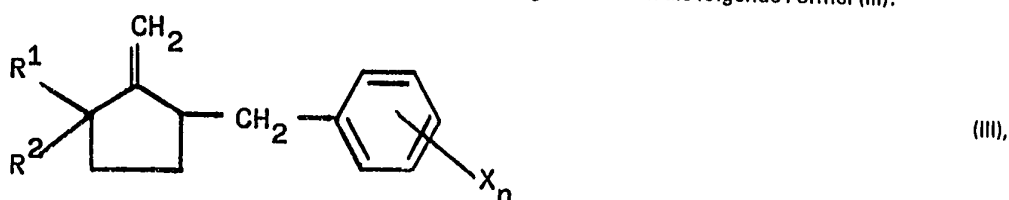
in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; R für ein (C_1-C_6) -Alkyl; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist,

- b) Unterziehung des so erhaltenen Ester-Derivates der Cyclopentancarboxylsäure einer hydrolytischen Decarboxylierung, wodurch ein Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) erhalten wird:

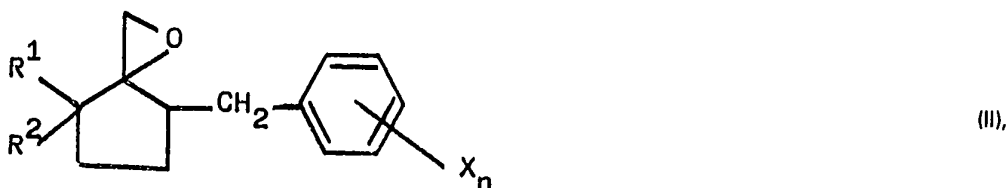


in welcher R^1 , R^2 , X und n je gleich definiert sind wie oben, und

- c) Unterziehung des so erhaltenen Cyclopentanon-Derivates einer Oxiran-Reaktion unter Einsatz von Sulfoniumylid oder Oxosulfoniumylid, oder Unterziehung eines Methylcyclopentan-Derivates, erhalten vom oben erhaltenen Cyclopentanon-Derivat mittels der Wittig-Reaktion, und dargestellt durch die folgende Formel (III):



in welcher R^1 , R^2 , X und n gleich wie oben definiert sind, zur Epoxydierung, wodurch das genannte Cyclopentanon-Derivat in ein Oxiran-Derivat der folgenden Formel (II) umgesetzt wird:

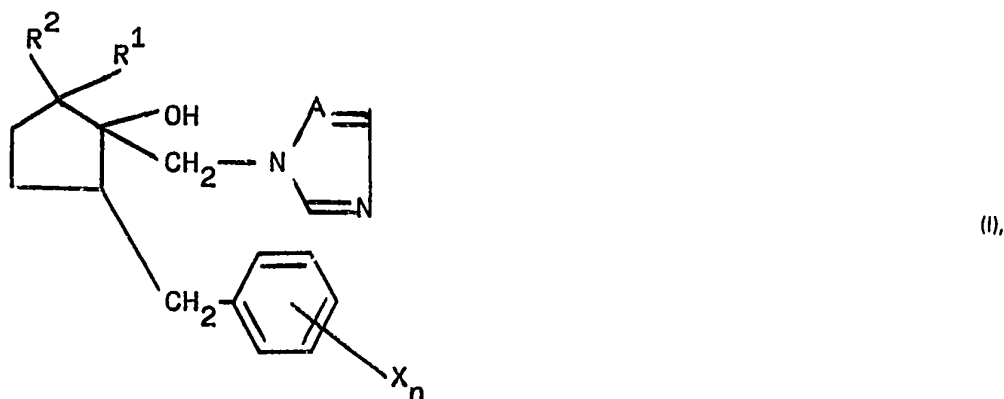


in welcher R^1 , R^2 , X und n gleich wie oben definiert sind, und anschließend

- d) Umsetzung des so erhaltenen Oxiran-Derivates mit einem 1,2,4-Triazol oder Imidazol der folgenden Formel (IV):



in welcher M für Wasserstoff oder Alkalimetall und A für Stickstoff oder $-CH=$ stehen, wodurch Azol-Derivate der Formel (I) erhalten werden:



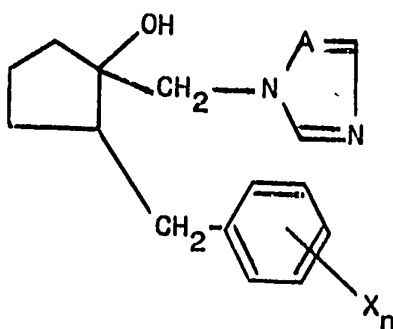
in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl; A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist; und

3) agrikulturelle und hortikulturelle Zusammensetzungen, die die oben genannten Azol-Derivate als Wirksubstanzen enthalten und fungizide Wirkungseffekte und Pflanzenwachstumsregulierungs-Einflüsse zeigen.

Der Schaden an Feldfrüchten wegen verschiedener Pflanzenkrankheiten ist enorm. Aber auch das Problem der Landschaftspollution wegen der Chemikalien, welche zur Bekämpfung der oben genannten Pflanzenerkrankungen eingesetzt werden, wird immer größer.

Als Resultat von Untersuchungen einiger der Erfinder dieser Anmeldung wurden die weiter unten spezifizierten Azol-Derivate gefunden und untersucht. Wichtig waren dabei die agrikulturell und hortikulturell verwendbaren fungiziden Eigenschaften der Verbindungen, die sichere Handhabung derselben, der geringe Einfluß auf die Umwelt und einen ausgezeichneten Wirkungseffekt gegenüber Pflanzenkrankheiten in einem breiten Bereich.

Die Formel der untersuchten Azol-Derivate war:



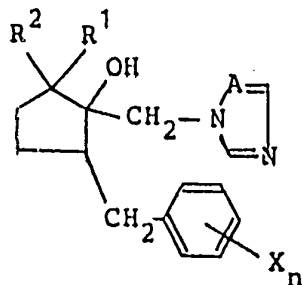
in der die angegebenen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

X Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl, Cyano oder Nitro;

A Stickstoff oder CH;

n eine ganze Zahl von 0 bis 5, mit der Maßgabe, daß die X gleich oder verschieden sein können, wenn n 1 bis 5 ist (siehe dazu JP veröffentlichte Patentanmeldung Nr. 62-149667 [1987], entsprechend dem UK Patent Nr. 2 180 236 A).

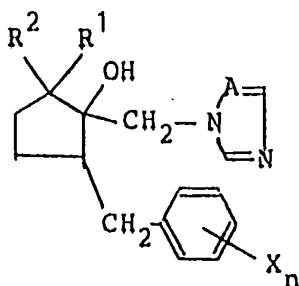
Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben weiterhin die Synthese vieler Azol-Derivate untersucht und die erhaltenen Verbindungen auf deren Nützlichkeit zum Erhalt eines agrikulturell und hortikulturell einsetzbaren Fungizides mit niedriger Toxizität gegenüber Menschen und Tieren, sicherer Handhabung und ausgezeichneten Wirkungseffekten gegenüber Pflanzenkrankheiten verschiedener Arten untersucht. Als Resultat davon wurden Azol-Derivate der folgenden Formel (I) gefunden:



(I),

in welcher R¹ und R² je für (C₁-C₅)-Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C₁-C₅)-Alkyl oder Phenyl; A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R¹ nicht Wasserstoff ist, wenn R² Wasserstoff ist. Es wurde festgestellt, daß die Verbindungen der Formel (I) nicht nur die oben genannten spezifischen Eigenschaften aufweisen, sondern daß diese Verbindungen auch als effektive Wachstumsregulatoren eingesetzt werden können. Aufgrund dieser Feststellungen wurde die vorliegende Erfindung geschaffen.

Der Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, Azol-Derivate bereitzustellen, welche nützlich sind als Aktivsubstanzen in agrikulturell und hortikulturell zu verwendenden Zusammensetzungen, wobei diese Zusammensetzungen Wirkungseffekte gegen Pflanzenerkrankungen zeigen und auch als Pflanzenwuchsregulatoren dienen. Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung der genannten Azol-Derivate zu schaffen. Schließlich sind auch die agrikulturellen und hortikulturellen Zusammensetzungen, welche die genannten Verbindungen als Aktivsubstanzen enthalten, ein Ziel dieser Erfindung. In erster Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung Azol-Derivate der Formel (I)



(II),

in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl; A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.

In zweiter Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Azol-Derivate der folgenden Formel (I):



in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl; A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist;

welches Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

- a) (i) Umsetzung eines Alkylesters der 2-Oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid und Umsetzung des so erhaltenen Alkylesters der 1-(Benzylsubstituierten)-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C_1-C_6) -Alkylhalogenid;
 (ii) Umsetzung eines Alkylesters einer 3- (C_1-C_6) -Alkyl-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem substituierten Benzylhalogenid oder (iii) Umsetzung einer 1-(Benzylsubstituierten)-3- (C_1-C_6) -alkyl-2-oxocyclopentancarboxylsäure mit einem (C_1-C_6) -Alkylhalogenid, wodurch Esterderivate der Cyclopentancarboxylsäure der folgenden Formel (V) erhalten werden:



in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; R für ein (C_1-C_6) -Alkyl; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist;

- b) Unterziehung des so erhaltenen Ester-Derivates der Cyclopentancarboxylsäure einer hydrolytischen Decarboxylierung, wodurch ein Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) erhalten wird:



in welcher R^1 , R^2 , X und n je gleich definiert sind wie oben, und

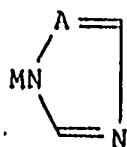
- c) Unterziehung des so erhaltenen Cyclopentanon-Derivates einer Oxiran-Reaktion unter Einsatz von Sulfoniumylid oder Oxosulfoniumylid, oder Unterziehung eines Methylencyclopentan-Derivates, erhalten vom oben erhaltenen Cyclopentanon-Derivat mittels der Wittig-Reaktion, und dargestellt durch die folgende Formel (III):



in welcher R^1 , R^2 , X und n gleich wie oben definiert sind, zur Epoxydierung, wodurch das genannte Cyclopentanon-Derivat in ein Oxiran-Derivat der folgenden Formel (II) umgesetzt wird:

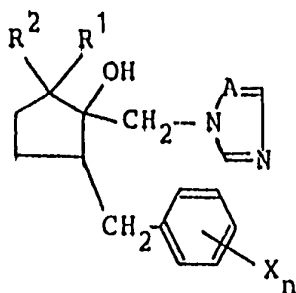


- in welcher R^1 , R^2 , X und n gleich wie oben definiert sind, und anschließend
d) Umsetzung des so erhaltenen Oxiran-Derivates mit einem 1,2,4-Triazol oder Imidazol der folgenden Formel (VI):



(VI),

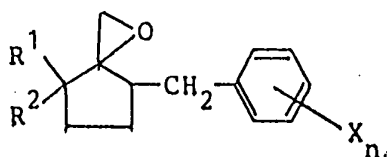
in welcher M für Wasserstoff oder Alkalimetall und A für Stickstoff oder $-CH=$ stehen.
In dritter Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung agrikulturelle und hortikulturelle Zusammensetzungen, welche fungizide Aktivität und pflanzenwachstumsregulierende Wirkung zeigen, welche Zusammensetzungen, als Aktivsubstanz, ein Azol-Derivat der Formel (I) enthalten:



(I),

in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl; A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.

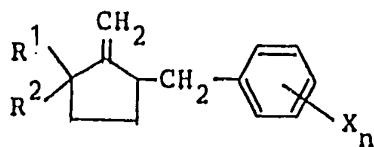
In vierter Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung ein Oxiran-Derivat zur Herstellung von Azol-Derivaten der Formel (I), welches Oxiran-Derivat dargestellt wird durch die Formel (II):



(II),

in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff und X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.

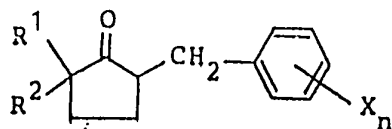
In fünfter Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung ein Methylencyclopentan-Derivat zur Herstellung der Azol-Derivate der Formel (I), welches Methylencyclopentan-Derivat dargestellt wird durch die Formel (III):



(III),

in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff und X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.

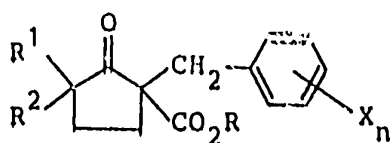
In sechster Hinsicht schafft die vorliegende Erfindung ein Cyclopentanon-Derivat zur Herstellung der Azol-Derivate der Formel (I), welches Cyclopentanon-Derivat dargestellt wird durch die Formel (IV):



(IV),

in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff und X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.

In siebter Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung ein Ester-Derivat der Cyclopentancarboxylsäure zur Herstellung von Azol-Derivaten der Formel (I), welches Ester-Derivat dargestellt wird durch die Formel (V):

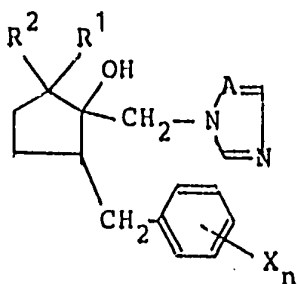


(V),

in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; R für (C_1-C_6) -Alkyl und X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist.

Die beigelegten Zeichnungen, Figuren 1 bis 76, zeigen die Infrarot-Absorptions-Spektren der erfindungsgemäßen Azol-Derivate gemäß Tabelle 1. Mit andern Worten: Die Figur 1 zeigt das IR-Absorptions-Spektrum der Verbindung Nr. 1 in Tabelle 1; die Figur 2 zeigt das IR-Absorptions-Spektrum der Verbindung Nr. 2 in Tabelle 1; die Figur 3 zeigt das IR-Absorptions-Spektrum der Verbindung Nr. 3 in Tabelle 1, und die Figuren 4 bis 76 zeigen die entsprechenden IR-Absorptions-Spektren der entsprechenden Verbindungen Nr. 4 bis 76 in Tabelle 1.

Das Wesentliche der vorliegenden Erfindung sind die neuen Azol-Derivate der folgenden Formel (I):



(I),

in welcher R^1 und R^2 je für (C_1-C_6) -Alkyl oder Wasserstoff; X für Halogen, ein (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl; A für Stickstoff oder CH stehen und in welcher n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn R^2 Wasserstoff ist. Die Erfindung umfaßt aber auch das Verfahren zur Herstellung der Azol-Derivate gemäß Formel (I), und auch, die Zwischenverbindungen zur Herstellung der genannten Azol-Derivate, mit andern Worten das Oxiran-Derivat der Formel (II), das Methylencyclopentan-Derivat der Formel (III), das Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) und das Ester-Derivat der Cyclopentanancarboxylsäure der Formel (V). Die Erfindung umfaßt weiterhin auch die agrikulturellen und hortikulturellen Zusammensetzungen, welche die Azol-Derivate der Formel (I) als Aktivsubstanz enthalten und die fungizide Aktivität und Pflanzenwachstumsregulierungs-Wirkung zeigen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Azol-Derivate der Formel (I) und diejenigen der Zwischenverbindungen zur Herstellung derselben sind in den folgenden Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt.

Es wird darauf hingewiesen, daß alle die genannten Zwischenverbindungen ebenfalls neue Verbindungen sind.

Tabelle 1 Azol-Derivate

Verbindung Nr.	Reste in Formel (I)				Stereo-Isomer	Schmelzpunkt (°C)	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R^1	R^2	X_n	A			
1	CH ₃	CH ₃	4-Cl	N	A-Typ	113-114	0,60 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 1,07-1,90 (m, 5H), 2,33 (bs, 2H), 3,53 (s, 1H), 4,13 (s, 2H), 6,80-7,23 (m, 4H), 7,83 (s, 1H), 8,02 (s, 1H)
2	CH ₃	CH ₃	4-Cl	N	B-Typ	113-114	0,82 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 1,23-1,93 (m, 4H), 2,07-2,48 (m, 2H), 2,85-3,07 (m, 1H), 3,90 (s, 1H), 4,37 (s, 2H), 7,03 (d, 2H, J = 8), 7,25 (d, 2H, J = 8), 7,97 (s, 1H), 8,27 (s, 1H)
3	CH ₃	CH ₃	4-Cl	CH	A-Typ	133-134	0,80 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,13-2,93 (m, 8H), 3,97 (s, 2H), 7,02 (s, 2H), 6,80-7,33 (m, 4H), 7,60 (s, 1H)
4	CH ₃	CH ₃	4-Cl	CH	B-Typ	133-134	0,83 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,13-3,13 (m, 8H), 4,03 (s, 2H), 6,70-7,23 (m, 6H), 7,63 (s, 1H)
5	CH ₃	CH ₃	4-Br	N	A-Typ	129-130	0,63 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 1,13-1,93 (m, 5H), 2,33 (bs, 2H), 3,60 (s, 1H), 4,20 (s, 2H), 6,93-7,50 (m, 4H), 7,97 (s, 1H), 8,17 (s, 1H)
6	CH ₃	CH ₃	4-Br	N	B-Typ	134-135	0,77 (s, 3H), 0,97 (s, 3H), 1,20-3,03 (m, 7H), 3,90 (s, 1H), 4,33 (s, 2H), 6,87-7,47 (m, 4H), 7,93 (s, 1H), 8,20 (s, 1H)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (I)				Stereo- Isomer	Schmelz- punkt (°C)	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n	A			
7	CH ₃	CH ₃	4-Br	CH	A-Typ	149–150	0,80 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,13–2,53 (m, 8H), 4,00 (s, 2H), 6,80–7,50 (m, 6H), 7,63 (s, 1H)
8	CH ₃	CH ₃	4-Br	CH	B-Typ	134–135	0,83 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,17–2,97 (m, 8H), 4,03 (s, 2H), 6,70–7,40 (m, 6H), 7,57 (s, 1H)
9	CH ₃	CH ₃	4-F	N	A-Typ	135–136	0,67 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,17–2,42 (m, 4H), 2,50 (bs, 3H), 3,63 (s, 1H), 4,23 (s, 2H), 6,73–7,33 (m, 4H), 7,93 (s, 1H), 8,13 (s, 1H)
10	CH ₃	CH ₃	4-F	N	B-Typ	134–135	0,80 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,27–3,10 (m, 7H), 3,90 (m, 1H), 4,37 (s, 2H), 6,73–7,27 (m, 4H), 7,97 (s, 1H), 8,27 (s, 1H)
11	CH ₃	CH ₃	4-F	CH	A-Typ	131–133	0,83 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 0,90–2,00 (m, 5H), 2,25 (bs, 2H), 2,57 (bs, 1H), 4,03 (s, 2H), 6,73–7,27 (m, 6H), 7,67 (s, 1H)
12	CH ₃	CH ₃	4-F	CH	B-Typ	104–106	0,87 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,17–3,03 (m, 8H), 4,10 (s, 2H), 6,70–7,27 (m, 6H), 7,73 (bs, 1H)
13	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	N	A-Typ	126–127	0,56 (s, 3H), 1,01 (s, 3H), 0,79–2,79 (m, 5H), 2,66 (bs, 2H), 3,97 (s, 1H), 4,27 (s, 2H), 7,2 (bs, 2H), 7,28 (bs, 1H), 7,92 (s, 1H), 8,12 (s, 1H)
14	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	N	B-Typ	108–110	0,80 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,25–1,88 (m, 4H), 2,33–3,03 (m, 2H), 3,75 (s, 1H), 4,37 (s, 2H), 7,08–7,37 (m, 3H), 7,93 (s, 1H), 8,23 (s, 1H)
15	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	CH	A-Typ	131–132	0,70 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,16–2,65 (m, 5H), 2,53 (bs, 2H), 2,72 (s, 1H), 4,01 (s, 2H), 6,99 (s, 1H), 7,03 (bs, 1H), 7,24 (s, 1H), 7,58 (s, 1H)
16	CH ₃	H	4-Cl	N	A-Typ	100–102	0,74 (d, 3H, J = 6), 1,00–2,27 (m, 6H), 2,49 (d, 2H, J = 6,4), 3,07 (s, 1H), 4,20 (s, 2H), 7,03 (d, 2H, J = 8,4), 7,22 (d, 2H, J = 8,4), 7,95 (s, 1H), 8,08 (s, 1H)
17	CH ₃	H	4-Cl	CH	A-Typ	118–119	0,85 (d, 3H, J = 5,8), 1,07–2,23 (m, 6H), 2,51 (bd, 2H, J = 6,4), 3,34 (bs, 1H), 3,95 (s, 2H), 6,95 (s, 1H), 6,98 (d, 2H, J = 8), 7,01 (s, 1H), 7,18 (d, 2H, J = 8), 7,48 (s, 1H)
18	H	CH ₃	4-Cl	N	A-Typ	75–76	0,99 (d, 3H, J = 6,4), 1,28–2,24 (m, 6H), 2,28–2,58 (m, 2H), 3,60 (s, 1H), 3,99 (d, 1H, J = 14), 4,39 (d, 1H, J = 14), 6,97 (d, 2H, J = 9), 8,00 (s, 1H), 8,18 (s, 1H), 7,24 (d, 2H, J = 9)
19	H	CH ₃	4-Cl	N	B-Typ	79–81	0,80 (d, 3H, J = 6,4), 0,99–2,56 (m, 7H), 2,73–3,39 (m, 1H), 3,90 (bs, 1H), 4,11 (d, 1H, J = 14), 4,38 (d, 1H, J = 14), 7,04 (d, 2H, J = 9,4), 7,26 (d, 2H, J = 9,4), 7,92 (s, 1H), 8,22 (s, 1H)
20	CH ₃	H	4-Cl	N	B-Typ	ölige Substanz	0,88 (d, 3H, J = 6,6), 1,05–2,45 (m, 7H), 2,62–2,92 (m, 1H), 3,85–4,25 (b, 1H, OH), 4,31 (s, 2H), 6,98 (d, 2H, J = 8,8), 7,22 (d, 2H, J = 8,8), 7,95 (s, 1H), 8,26 (s, 1H)
21	CH ₃	CH ₃	H	N	A-Typ	ölige Substanz	0,63 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,13–2,83 (m, 7H), 3,57 (s, 1H), 4,23 (s, 2H), 7,23 (s, 5H), 8,00 (s, 1H), 8,17 (s, 1H)
22	CH ₃	CH ₃	H	CH	A-Typ	128–130	0,77 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,10–2,17 (m, 5H), 1,97 (s, 1H), 2,17–2,50 (m, 2H), 3,97 (s, 2H), 6,87–7,33 (m, 7H), 7,57 (s, 1H)
23	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	N	A-Typ	123–124	0,57 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,10–2,57 (m, 8H), 2,27 (s, 3H), 4,20 (s, 2H), 7,02 (s, 4H), 7,95 (s, 1H), 8,13 (s, 1H)
24	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	N	B-Typ	114–115	0,73 (s, 3H), 0,98 (s, 3H), 1,07–3,00 (m, 7H), 2,25 (s, 3H), 3,72 (s, 1H), 4,28 (s, 2H), 6,93 (s, 4H), 7,83 (s, 1H), 8,10 (s, 1H)
25	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	CH	A-Typ	132–133	0,75 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,02–2,42 (m, 8H), 2,27 (s, 3H), 3,93 (s, 2H), 6,98 (s, 4H), 7,02 (s, 2H), 7,58 (s, 1H)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (I)				Stereo- Isomer	Schmelz- punkt (°C)	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n	A			
26	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	CH	B-Typ	130–131	0,83 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,17–3,07 (m, 8H), 2,27 (s, 3H), 4,07 (s, 2H), 6,77–7,20 (m, 2H), 6,95 (s, 4H), 7,62 (s, 1H)
27	CH ₃	CH ₃	2-F, 4-Cl	N	A-Typ	129–130	0,62 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,13–2,67 (m, 7H), 3,82 (s, 1H), 4,21 (s, 2H), 6,23–7,23 (m, 3H), 7,89 (s, 1H), 8,11 (s, 1H)
28	CH ₃	CH ₃	2-F, 4-Cl	CH	A-Typ	152–154	0,78 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,10–2,80 (m, 8H), 3,98 (s, 2H), 6,68–7,20 (m, 5H), 7,57 (s, 1H)
29	C ₂ H ₅	H	4-Cl	N	A-Typ	82–84	0,67–2,23 (m, 11H), 2,43 (d, 2H, J = 7), 2,93 (s, 1H), 4,20 (s, 2H), 6,93–7,33 (m, 4H), 7,93 (s, 1H), 8,07 (s, 1H)
30	H	C ₂ H ₅	4-Cl	N	A-Typ	93–95	0,70–2,13 (m, 11H), 2,13–2,47 (m, 2H), 3,83 (s, 1H), 4,00 (d, 1H, J = 14), 4,30 (d, 1H, J = 14), 6,88 (d, 2H, J = 8), 7,18 (d, 2H, J = 8), 7,93 (s, 1H), 8,17 (s, 1H)
31	H	C ₂ H ₅	4-Cl	N	B-Typ	76–78	0,67–3,33 (m, 13H), 3,07 (d, 1H, J = 10), 4,13 (d, 1H, J = 14), 4,40 (d, 1H, J = 14), 7,03 (d, 2H, J = 8), 7,23 (d, 2H, J = 8), 7,97 (s, 1H), 8,18 (s, 1H)
32	C ₂ H ₅	H	4-Cl	N	B-Typ	110–112	0,67–2,20 (m, 12H), 2,73 (d, 1H, J = 10), 4,15 (s, 1H), 4,30 (s, 2H), 6,95 (d, 2H, J = 8), 7,20 (d, 2H, J = 8), 7,97 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	N	A-Typ	124–126	0,67–1,07 (m, 6H), 1,07–2,40 (m, 11H), 3,52 (s, 1H), 4,30 (s, 2H), 6,87 (d, 2H, J = 9), 7,18 (d, 2H, J = 9), 7,93 (s, 1H), 8,18 (s, 1H)
34	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	N	B-Typ	143–145	0,87 (t, 6H, J = 6), 1,10–1,97 (m, 8H), 1,97–2,54 (m, 2H), 2,73 (d, 1H, J = 9), 3,33–3,70 (b, 1H), 4,43 (s, 2H), 6,92 (d, 2H, J = 9), 7,20 (d, 2H, J = 9), 7,97 (s, 1H), 8,27 (s, 1H)
35	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	CH	A-Typ	ölige Substanz	0,87 (t, 6H, J = 6), 1,07–2,50 (m, 11H), 3,33 (s, 1H), 3,90 (d, 1H, J = 14), 4,18 (d, 1H, J = 14), 6,70–7,23 (m, 6H), 7,67 (s, 1H)
36	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	CH	B-Typ	143–145	0,87 (t, 6H, J = 6), 1,10–2,33 (m, 10H), 2,53–2,88 (m, 2H), 4,13 (s, 2H), 6,75–7,35 (m, 6H), 7,70 (s, 1H)
37	n- C ₃ H ₇	H	4-Cl	N	A-Typ	83–85	0,61–2,26 (m, 13H), 2,26–2,57 (m, 2H), 2,51–2,81 (b, 1H), 4,21 (s, 2H), 7,03 (d, 2H, J = 9), 7,23 (d, 2H, J = 9), 7,96 (s, 1H), 8,07 (s, 1H)
38	H	n- C ₃ H ₇	4-Cl	N	A-Typ	75–77	0,65–1,04 (m, 3H), 1,04–2,18 (m, 10H), 2,18–2,48 (m, 2H), 3,70 (bs, 1H), 3,98 (d, 1H, J = 14), 4,29 (d, 1H, J = 14), 6,86 (d, 2H, J = 8,4), 7,16 (d, 2H, J = 8,4), 7,94 (s, 1H), 8,12 (s, 1H)
39	n- C ₃ H ₇	H	4-Cl	CH	A-Typ	115–117	0,57–1,04 (m, 3H), 1,04–2,24 (m, 10H), 2,43 (bs, 2H), 2,55 (bs, 1H), 3,96 (s, 2H), 6,99 (d, 2H, J = 8,4), 7,02 (bs, 2H), 7,20 (d, 2H, J = 8,4), 7,45 (bs, 1H)
40	C ₂ H ₅	H	2,4-Cl ₂	N	A-Typ	124–127	0,63–2,40 (m, 11H), 2,68 (d, 2H, J = 6), 3,10 (s, 1H), 4,23 (s, 2H), 7,13 (bs, 2H), 7,30 (bs, 1H), 7,93 (s, 1H), 8,10 (s, 1H)
41	C ₂ H ₅	H	2,4-Cl ₂	CH	A-Typ	111–113	0,67–2,27 (m, 11H), 2,50 (d, 2H, J = 7), 2,63 (bs, 1H), 3,98 (s, 2H), 6,90 (bs, 2H), 6,97 (bs, 2H), 7,37 (bs, 1H), 7,50 (bs, 1H)
42	C ₂ H ₅	H	4-F	N	A-Typ	73–74	0,62–2,19 (m, 11H), 2,30–2,51 (m, 2H), 2,62 (s, 1H), 4,15 (s, 2H), 6,64–7,23 (m, 4H), 7,88 (s, 1H), 7,99 (s, 1H)
43	C ₂ H ₅	H	4-F	CH	A-Typ	111–113	0,66–2,07 (m, 11H), 2,19 (s, 1H), 2,35–2,60 (m, 2H), 3,93 (s, 2H), 6,63–7,20 (m, 6H), 7,41 (bs, 1H)
44	C ₂ H ₅	H	4-Br	N	A-Typ	80–82	0,68–2,25 (m, 11H), 2,43 (d, 2H, J = 7), 2,85 (s, 1H), 4,22 (s, 2H), 7,02 (d, 2H, J = 8), 7,37 (d, 2H, J = 7), 7,93 (s, 1H), 8,08 (s, 1H)

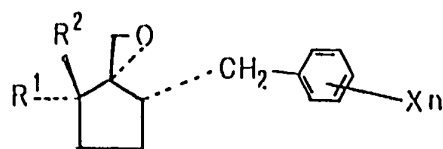
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (I)				Stereo- Isomer	Schmelz- punkt (°C)	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n	A			
45	C ₂ H ₅	H	4-Br	CH	A-Typ	117–119	0,60–2,50 (m, 11H), 2,33–3,02 (m, 2H), 3,18 (bs, 1H), 4,00 (s, 2H), 6,88–7,02 (m, 2H), 7,03–7,35 (m, 3H), 7,48 (bs, 1H)
46	C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₅	N	A-Typ	107–109	0,56–2,34 (m, 11H), 2,40–2,60 (m, 2H), 2,65 (s, 1H), 4,20 (s, 2H), 7,05–7,70 (m, 9H), 7,95 (s, 1H), 9,05 (s, 1H)
47	C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₅	CH	A-Typ	169–170	0,66–2,28 (m, 11H), 2,01 (s, 1H), 2,45–2,72 (m, 2H), 3,96 (s, 2H), 6,85–7,63 (m, 12H)
48	C ₂ H ₅	H	4-t-C ₄ H ₉	N	A-Typ	ölige Substanz	0,85 (t, 3H, J = 7), 1,29 (s, 9H), 0,90–1,90 (m, 8H), 2,41 (dd, 1H, J = 14,10), 2,49 (dd, 1H, J = 14,5), 4,23 (s, 2H), 7,07 (d, 2H, J = 8,3), 7,28 (d, 2H, J = 8,3), 7,96 (s, 1H), 8,01 (s, 1H)
49	C ₂ H ₅	H	4-t-C ₄ H ₉	CH	A-Typ	132–133	0,67–2,83 (m, 14H), 1,32 (s, 9H), 4,08 (s, 2H), 6,97–7,53 (m, 6H), 7,58 (s, 1H)
50	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl	N	A-Typ	91–92	0,95 (d, 3H, J = 7), 0,97 (d, 3H, J = 7), 1,17–2,93 (m, 10H), 4,12 (d, 1H, J = 14), 4,41 (d, 1H, J = 14), 6,87–7,40 (m, 4H), 7,97 (s, 1H), 8,13 (s, 1H)
51	n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl	N	A-Typ	ölige Substanz	0,86 (t, 3H, J = 6,8), 0,90–1,98 (m, 14H), 2,38 (dd, 1H, J = 13,4,9,3), 2,46 (dd, 1H, J = 13,4,5,4), 2,57 (s, 1H), 4,23 (s, 2H), 7,06 (d, 2H, J = 8,3), 7,22 (d, 2H, J = 8,3), 7,97 (s, 1H), 8,08 (s, 1H)
52	n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl	CH	A-Typ	92–95	0,87 (t, 3H, J = 6,8), 1,05–1,95 (m, 14H), 2,43 (dd, 1H, J = 13,7,10,3), 2,56 (dd, 1H, J = 13,7,4,4), 3,47 (s, 1H), 3,99 (s, 2H), 6,94 (s, 1H), 7,05 (d, 2H, J = 8,3), 7,06 (s, 1H), 7,22 (d, 2H, J = 8,3), 7,48 (s, 1H)
53	C ₂ H ₅	H	4-Cl	CH	B-Typ	138–140	0,57–0,98 (m, 3H), 0,98–2,17 (m, 9H), 2,73 (d, 1H, J = 10), 3,43 (bs, 1H), 4,03 (s, 2H), 6,83–7,03 (m, 6H), 7,68 (bs, 1H)
54	H	n-C ₅ H ₁₁	4-Cl	N	A-Typ	ölige Substanz	0,88 (t, 3H, J = 6,8), 1,00–1,94 (m, 14H), 2,31 (m, 2H), 3,70 (bs, 1H), 4,05 (d, 1H, J = 13,7), 4,26 (d, 1H, J = 13,7), 6,89 (d, 2H, J = 8,3), 7,17 (d, 2H, J = 8,3), 7,99 (s, 1H), 8,15 (s, 1H)
55	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅	N	A-Typ	122–124	0,63 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,10–2,13 (m, 4H), 2,47 (bs, 3H), 3,62 (s, 1H), 4,23 (s, 2H), 7,10–7,73 (m, 9H), 7,97 (s, 1H), 8,17 (s, 1H)
56	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅	N	B-Typ	116–118	0,77 (s, 3H), 0,98 (s, 3H), 1,10–2,80 (m, 5H), 2,33 (d, 1H, J = 9), 2,98 (d, 1H, J = 9), 3,88 (s, 1H), 4,33 (s, 2H), 7,07–7,73 (m, 9H), 7,97 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
57	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅	CH	A-Typ	162–163	0,80 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,12–2,08 (m, 4H), 2,37 (bs, 3H), 2,43 (s, 1H), 4,00 (s, 2H), 6,88–7,78 (m, 12H)
58	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅	CH	B-Typ	165–167	0,85 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,13–2,77 (m, 5H), 2,30 (d, 1H, J = 9), 2,95 (d, 1H, J = 9), 3,60 (s, 1H), 4,13 (s, 2H), 6,90–7,87 (m, 12H)
59	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl	CH	A-Typ	ölige Substanz	0,97 (d, 3H, J = 7), 1,00 (d, 3H, J = 7), 1,23–2,53 (m, 10H), 3,90 (d, 1H, J = 14), 4,17 (d, 1H, J = 14), 6,90–7,43 (m, 6H), 7,53 (bs, 1H)
60	CH ₃	CH ₃	4-t-C ₄ H ₉	N	A-Typ	107–108	0,62 (s, 3H), 1,01 (s, 3H), 1,27 (s, 9H), 1,17–2,00 (m, 5H), 2,17–2,67 (m, 2H), 3,50 (s, 1H), 4,22 (s, 2H), 7,00 (d, 2H, J = 8,4), 7,25 (d, 2H, J = 8,4), 7,92 (s, 1H), 8,12 (s, 1H)
61	CH ₃	CH ₃	4-t-C ₄ H ₉	CH	A-Typ	167–168	0,78 (s, 1H), 1,02 (s, 3H), 1,29 (s, 9H), 1,14–2,10 (m, 5H), 2,14–2,57 (m, 2H), 2,40 (s, 1H), 3,97 (s, 2H), 6,96 (d, 2H, J = 8,4), 7,03 (bs, 2H), 7,23 (d, 2H, J = 8,4), 7,59 (bs, 1H)
62	H	i-C ₃ H ₇	4-Cl	N	B-Typ	ölige Substanz	0,60–3,17 (m, 15H), 3,43 (bs, 1H), 4,20 (s, 2H), 6,92 (d, 2H, J = 8), 7,15 (d, 2H, J = 8), 7,87 (s, 1H), 8,07 (s, 1H)

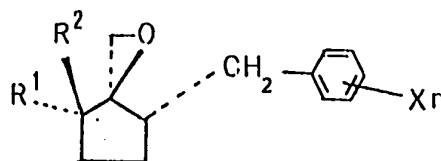
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (I)				Stereo- Isomer	Schmelz- punkt (°C)	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)	
	R ¹	R ²	X _n	A				
63	H	i- C ₃ H ₇	4-Cl	N	A-Typ	102–103	0,70–2,33 (m, 15H), 3,47 (bs, 1H), 3,97 (d, 1H, J = 14), 4,38 (d, 1H, J = 14), 6,73 (d, 2H, J = 8), 7,10 (d, 2H, J = 8), 7,93 (s, 1H), 8,10 (s, 1H)	
64	H	i- C ₃ H ₇	4-Cl	CH	A-Typ	146–147	0,83–2,43 (m, 16H), 3,73 (d, 1H, J = 14), 4,22 (d, 1H, J = 14), 6,60–7,27 (m, 6H), 7,53 (s, 1H)	
65	i- C ₃ H ₇	H	4-Cl	N	B-Typ	120–121	0,70–2,63 (m, 15H), 3,70 (bs, 1H), 4,33 (s, 2H), 7,00 (d, 2H, J = 8), 7,27 (d, 2H, J = 8), 8,07 (s, 1H), 8,40 (s, 1H)	
66	n- C ₄ H ₉	H	4-Cl	CH	A-Typ	ölige Substanz	0,57–2,67 (m, 17H), 3,05 (s, 1H), 3,95 (s, 2H), 6,68–7,25 (m, 6H), 7,38 (bs, 1H)	
67	H	n- C ₄ H ₉	4-Cl	N	A-Typ	94–95	0,63–2,43 (m, 17H), 3,67 (s, 1H), 3,95 (d, 1H, J = 14), 4,25 (d, 1H, J = 14), 6,77 (d, 2H, J = 8), 7,07 (d, 2H, J = 8), 7,83 (s, 1H), 8,02 (s, 1H)	
68	H	n- C ₄ H ₉	4-Cl	N	B-Typ	ölige Substanz	0,60–2,33 (m, 16H), 2,90–3,20 (m, 1H), 3,30 (s, 1H), 4,22 (s, 2H), 6,88 (d, 2H, J = 8), 7,12 (d, 2H, J = 8), 7,83 (s, 1H), 8,02 (s, 1H)	
69	i- C ₄ H ₉	H	4-Cl	N	A-Typ	ölige Substanz	0,78 (d, 3H, J = 6), 0,88 (d, 3H, J = 6), 1,07–2,27 (m, 9H), 2,33–2,67 (m, 3H), 4,22 (s, 2H), 7,00 (d, 2H, J = 9), 7,2 (d, 2H, J = 9), 7,93 (s, 1H), 8,05 (s, 1H)	
70	i- C ₄ H ₉	H	4-Cl	CH	A-Typ	ölige Substanz	0,81 (d, 3H, J = 6), 0,88 (d, 3H, J = 6), 1,03–2,10 (m, 9H), 2,26–2,70 (m, 2H), 3,88 (s, 1H), 4,00 (s, 2H), 6,70–7,30 (m, 6H), 7,46 (s, 1H)	
71	n- C ₄ H ₉	H	4-Cl	N	A-Typ	ölige Substanz	0,60–2,63 (m, 17H), 2,80 (s, 1H), 4,23 (s, 2H), 7,07 (d, 2H, J = 8), 7,27 (d, 2H, J = 8), 8,00 (s, 1H), 8,13 (s, 1H)	
72	Isomer a	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	N	A-Typ	Mischung von 72-a & 72-b 98–101	0,57–1,02 (m, 6H), 1,12–2,55 (m, 9H), 3,55, 3,67 (2 s, 1H), 4,20 (bs, 2H), 6,95 (d, 2H, J = 9), 7,18 (d, 2H, J = 9), 7,92 (s, 1H), 8,12 (s, 1H)
	Isomer b	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	N	A-Typ		
73	Isomer a	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	N	B-Typ	Mischung von 73-a & 73-b 117–119	0,67–1,05 (m, 6H), 1,05–3,12 (m, 9H), 3,77, 3,92 (2 s, 1H), 4,35 (s, 2H), 6,95 (r', 2H, J = 8), 7,18 (d, 2H, J = 8), 7,90 (s, 1H), 8,15, 8,15 (2 s, 1H)
	Isomer b	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	N	B-Typ		
74	Isomer a	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	CH	B-Typ	Mischung von 74-a & 74-b 122–127	0,63–1,08 (m, 6H), 1,08–3,07 (m, 9H), 3,33 (s, 1H), 4,12 (bs, 2H), 6,80–7,30 (m, 6H), 7,70 (bs, 1H)
	Isomer b	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	CH	B-Typ		
75	CH ₃	CH ₃	4-t- C ₄ H ₉	N	B-Typ	ölige Substanz	0,77 (s, 3H), 1,01 (s, 3H), 1,28 (s, 9H), 1,39–2,11 (m, 5H), 2,12–2,54 (m, 2H), 3,78 (bs, 1H), 4,34 (s, 2H), 6,95 (d, 2H, J = 8,4), 7,20 (d, 2H, J = 8,4), 7,88 (s, 1H), 8,14 (s, 1H)	
76	CH ₃	CH ₃	4-t- C ₄ H ₉	CH	B-Typ	132–133	0,84 (s, 3H), 1,06 (s, 3H), 1,30 (s, 9H), 1,43–3,10 (m, 8H), 4,13 (s, 2H), 6,87 (bs, 1H), 7,01 (d, 2H, J = 8,4), 7,19 (bs, 1H), 7,29 (d, 2H, J = 8,4), 7,73 (bs, 1H)	

Tabelle 2 (Oxiran-Derivate)



(II-A)



(II-B)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (II)			Stereo- isomer	Physikali- sche Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n			
77	CH ₃	CH ₃	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,83 (s, 3 H), 0,95 (s, 3 H), 1,33–1,73 (m, 4 H), 2,33–2,53 (m, 3 H), 2,52 (d, 1 H, J = 4), 2,67 (d, 1 H, J = 4), 7,03 (d, 2 H, J = 8), 7,23 (d, 2 H, J = 8)
78	CH ₃	CH ₃	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,87 (s, 3 H), 0,93 (s, 3 H), 1,45–1,73 (m, 4 H), 2,13–2,70 (m, 3 H), 2,60 (d, 1 H, J = 4), 2,83 (d, 1 H, J = 4), 7,02 (d, 2 H, J = 8), 7,23 (d, 2 H, J = 8)
79	CH ₃	CH ₃	4-Br	A-Typ	ölige Substanz	0,83 (s, 3 H), 0,93 (s, 3 H), 1,17–1,73 (m, 4 H), 2,17–2,67 (m, 3 H), 2,50 (d, 1 H, J = 4), 2,60 (s, 1 H, J = 4), 6,80–7,33 (m, 4 H)
80	CH ₃	CH ₃	4-Br	B-Typ	ölige Substanz	0,87 (s, 3 H), 0,93 (s, 3 H), 1,20–2,73 (m, 7 H), 2,60 (d, 1 H, J = 4), 2,80 (d, 1 H, J = 4), 6,80–7,47 (m, 4 H)
81	CH ₃	CH ₃	4-F	A-Typ	ölige Substanz	0,80 (s, 3 H), 0,90 (s, 3 H), 1,00–2,00 (m, 4 H), 2,00–2,67 (m, 5 H), 6,70–7,23 (m, 4 H)
82	CH ₃	CH ₃	4-F	B-Typ	ölige Substanz	0,88 (s, 3 H), 0,93 (s, 3 H), 1,03–2,00 (m, 4 H), 2,00–2,93 (m, 5 H), 6,70–7,27 (m, 4 H)
83	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	A-Typ	ölige Substanz	0,85 (s, 3 H), 0,92 (s, 3 H), 1,27–1,82 (m, 4 H), 2,28–2,78 (m, 5 H), 6,92–7,28 (m, 3 H)
84	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	B-Typ	ölige Substanz	0,87 (s, 3 H), 0,97 (s, 3 H), 1,48–1,72 (m, 4 H), 2,33–2,77 (m, 3 H), 2,62 (d, 1 H, J = 4), 2,85 (d, 1 H, J = 4), 7,05–7,37 (m, 3 H)
85	CH ₃	H	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,80 (d, 3 H, J = 6), 1,14–2,51 (m, 6 H), 2,31–2,51 (b, 2 H), 2,63 (s, 2 H), 7,00 (d, 2 H, J = 9), 7,19 (d, 2 H, J = 9)
86	H	CH ₃	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,89 (d, 3 H, J = 6), 0,85–2,68 (m, 6 H), 2,32–2,42 (b, 2 H), 2,47 (d, 1 H, J = 4,6), 2,78 (d, 1 H, J = 4,6), 6,75–7,28 (m, 4 H)
87	H	CH ₃	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,81 (d, 3 H, J = 6), 0,93–3,00 (m, 8 H), 2,54 (d, 1 H, J = 4,6), 2,79 (d, 1 H, J = 4,6), 6,80–7,33 (m, 4 H)
88	CH ₃	H	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,92 (d, 3 H, J = 6), 1,13–2,90 (m, 8 H), 2,76 (s, 2 H), 7,01 (d, 2 H, J = 9), 7,26 (d, 2 H, J = 9)
89	CH ₃	CH ₃	H	A-Typ	ölige Substanz	0,73–2,07 (m, 5 H), 0,87 (s, 3 H), 0,97 (s, 3 H), 2,27–2,77 (m, 2 H), 2,55 (d, 1 H, J = 4), 2,67 (d, 1 H, J = 4), 7,23 (s, 5 H)
90	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	A-Typ	ölige Substanz	0,83 (s, 3 H), 0,97 (s, 3 H), 1,17–1,97 (m, 5 H), 2,17–2,77 (m, 2 H), 2,27 (s, 3 H), 2,55 (d, 1 H, J = 4), 2,65 (d, 1 H, J = 4), 7,00 (s, 4 H)
91	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	B-Typ	ölige Substanz	0,87 (s, 3 H), 0,93 (s, 3 H), 1,47–1,77 (m, 5 H), 2,17–2,97 (m, 2 H), 2,30 (s, 3 H), 2,65 (d, 1 H, J = 4), 2,87 (d, 1 H, J = 4), 7,07 (s, 4 H)
92	CH ₃	CH ₃	2-F 4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,83 (s, 3 H), 0,93 (s, 3 H), 1,09–2,79 (m, 9 H), 6,83–7,15 (m, 3 H)
93	C ₂ H ₅	H	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,60–2,83 (m, 11 H), 2,43 (bs, 2 H), 2,65 (s, 2 H), 6,92–7,33 (m, 4 H)
94	H	C ₂ H ₅	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,67–2,77 (m, 11 H), 2,37 (bs, 2 H), 2,53 (d, 1 H, J = 4), 2,85 (d, 1 H, J = 4), 6,87–7,33 (m, 4 H)
95	H	C ₂ H ₅	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,60–2,92 (m, 13 H), 2,57 (d, 1 H, J = 4), 2,82 (d, 1 H, J = 4), 6,87–7,30 (m, 4 H)
96	C ₂ H ₅	H	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,67–2,85 (m, 13 H), 2,75 (s, 2 H), 6,88–7,33 (m, 4 H)

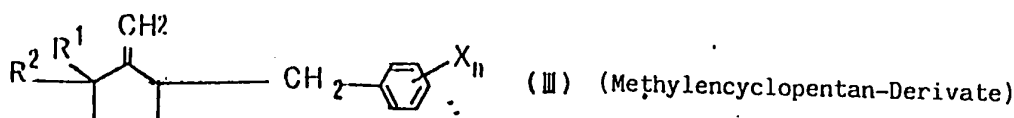
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (II)			Stereo- isomer	Physikali- sche Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n			
97	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,57–1,03 (m, 6 H), 1,03–2,05 (m, 9 H), 2,38 (bs, 2 H), 2,57 (d, 1 H, J = 4), 2,67 (d, 1 H, J = 4), 6,90–7,30 (m, 4 H)
98	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,63–1,03 (m, 6 H), 1,03–1,90 (m, 9 H), 2,07–2,50 (m, 2 H), 2,62 (d, 1 H, J = 4), 2,75 (d, 1 H, J = 4), 6,83–7,23 (m, 4 H)
99	n- C ₃ H ₇	H	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,59–1,02 (m, 3 H), 1,02–2,29 (m, 10 H), 2,29–2,52 (m, 2 H), 2,68 (s, 2 H), 7,05 (d, 2 H, J = 9), 7,25 (d, 2 H, J = 9)
100	H	n- C ₃ H ₇	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,62–1,03 (m, 3 H), 1,03–2,32 (m, 10 H), 2,32–2,48 (b, 2 H), 2,53 (d, 1 H, J = 4,4), 2,86 (d, 1 H, J = 4,4), 7,03 (d, 2 H, J = 9), 7,22 (d, 2 H, J = 9)
101	C ₂ H ₅	H	2,4-Cl ₂	A-Typ	ölige Substanz	0,67–3,10 (m, 13 H), 2,70 (s, 2 H), 7,10 (m, 2 H), 7,28 (m, 1 H)
102	C ₂ H ₅	H	4-F	A-Typ	ölige Substanz	0,65–2,50 (m, 13 H), 2,62 (s, 2 H), 6,60–7,24 (m, 4 H)
103	C ₂ H ₅	H	4-Br	A-Typ	ölige Substanz	0,67–2,13 (m, 11 H), 2,42 (m, 2 H), 2,65 (s, 2 H), 6,98 (d, 2 H, J = 8), 7,35 (d, 2 H, J = 8)
104	C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₅	A-Typ	Feststoff mp: 69–71 °C	0,63–2,58 (m, 13 H), 2,66 (s, 2 H), 7,04–7,68 (m, 9 H)
105	C ₂ H ₅	H	4-t C ₄ H ₉	A-Typ	ölige Substanz	0,69–2,55 (m, 13 H), 1,27 (s, 9 H), 2,65 (s, 2 H), 6,93–7,42 (m, 4 H)
106	i- C ₃ H ₇	H	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,85 (d, 6 H, J = 7), 1,00–2,83 (m, 9 H), 2,63 (s, 2 H), 6,90–7,33 (m, 4 H)
107	n- C ₅ H ₁₁	H	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,87 (t, 3 H, J = 6,8), 1,00–2,56 (m, 16 H), 2,67 (d, 1 H, J = 4,4), 2,71 (d, 1 H, J = 4,4), 7,08 (d, 2 H, J = 8,3), 7,22 (d, 2 H, J = 8,3)
108	H	n- C ₅ H ₁₁	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,87 (t, 3 H, J = 6,8), 1,00–2,54 (m, 16 H), 2,56 (d, 1 H, J = 4,4), 2,88 (d, 1 H, J = 4,4), 7,09 (d, 2 H, J = 8,3), 7,23 (d, 2 H, J = 8,3)
109	CH ₃	CH ₃	4-t- C ₄ H ₉	A-Typ	ölige Substanz	0,80 (s, 3 H), 0,94 (s, 3 H), 1,28 (s, 9 H), 1,41–1,96 (m, 4 H), 2,18–2,48 (b, 3 H), 2,55 (d, 1 H, J = 4,4), 2,64 (d, 1 H, J = 4,4), 7,02 (d, 2 H, J = 8), 7,18 (d, 2 H, J = 8)
110	CH ₃	CH ₃	4-t- C ₄ H ₉	B-Typ	ölige Substanz	0,87 (s, 3 H), 0,94 (s, 3 H), 1,28 (s, 9 H), 1,40–1,93 (m, 4 H), 2,20–2,76 (m, 3 H), 2,60 (d, 1 H, J = 4,4), 2,84 (d, 1 H, J = 4,4), 7,02 (d, 2 H, J = 8), 7,27 (d, 2 H, J = 8)
111	CH ₃	CH ₃	4- C ₆ H ₅	A-Typ	ölige Substanz	0,83 (s, 3 H), 0,92 (s, 3 H), 1,10–2,18 (m, 4 H), 2,47 (bs, 3 H), 2,50 (d, 1 H, J = 4), 2,63 (d, 1 H, J = 4), 6,97–7,63 (m, 9 H)
112	CH ₃	CH ₃	4- C ₆ H ₅	B-Typ	ölige Substanz	0,85 (s, 3 H), 0,93 (s, 3 H), 1,20–1,97 (m, 4 H), 1,97–2,90 (m, 3 H), 2,57 (d, 1 H, J = 4), 2,82 (d, 1 H, J = 4), 6,97–7,58 (m, 9 H)
113	H	i- C ₃ H ₇	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,82 (d, 3 H, J = 6), 0,85 (d, 3 H, J = 6), 0,97–2,73 (m, 9 H), 2,60 (d, 1 H, J = 4), 2,88 (d, 1 H, J = 4), 6,93–7,37 (m, 4 H)
114	H	i- C ₃ H ₇	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,67–1,03 (m, 6 H), 1,03–2,77 (m, 9 H), 2,50 (d, 1 H, J = 4), 2,83 (d, 1 H, J = 4), 6,90–7,33 (m, 4 H)
115	i- C ₃ H ₇	H	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,87 (d, 3 H, J = 6), 0,90 (d, 3 H, J = 6), 1,10–3,20 (m, 9 H), 2,87 (s, 2 H), 6,90–7,40 (m, 4 H)
116	n- C ₄ H ₉	H	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,63–2,80 (m, 17 H), 2,67 (s, 2 H), 6,93–7,37 (m, 4 H)
117	H	n- C ₄ H ₉	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,50–2,70 (m, 17 H), 2,50 (d, 1 H, J = 4), 2,83 (d, 1 H, J = 4), 6,90–7,30 (m, 4 H)
118	H	n- C ₄ H ₉	4-Cl	B-Typ	ölige Substanz	0,63–2,73 (m, 17 H), 2,53 (d, 1 H, J = 4), 2,77 (d, 1 H, J = 4), 6,80–7,23 (m, 4 H)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

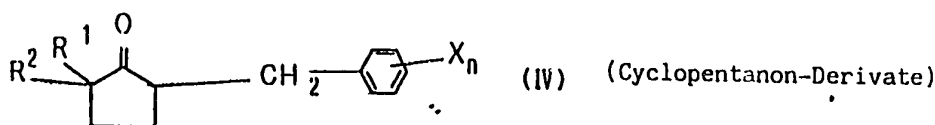
Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (II)			Stereo- Isomer	Physikali- sche Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n			
119	i- C ₄ H ₉	H	4-Cl	A-Typ	ölige Substanz	0,78 (d, 3 H, J = 7), 0,88 (d, 3 H, J = 7), 1,00–2,27 (m, 9 H), 2,27–2,50 (m, 2 H), 2,63 (s, 2 H), 6,87–7,33 (m, 4 H)
120 Isomer a	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	A-Typ	Mischung von 120 a & 120 b ölige Substanz	0,68–0,97 (m, 6 H), 0,97–1,85 (m, 6 H), 2,15–2,75 (m, 5 H), 7,00 (d, 2 H, J = 8), 7,17 (d, 2 H, J = 8)
Isomer b	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	A-Typ		
121 Isomer a	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	B-Typ	Mischung von 121 a & 121 b ölige Substanz	0,67–1,00 (m, 6 H), 1,00–1,90 (m, 6 H), 2,13–2,90 (m, 5 H), 6,97 (d, 2 H, J = 8), 7,17 (d, 2 H, J = 8)
Isomer b	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	B-Typ		

Tabelle 3



Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (III)			Physika- lische Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n		
122	CH ₃	CH ₃	4-Cl	ölige Substanz	1,03 (s, 3 H), 1,08 (s, 3 H), 1,28–1,85 (m, 4 H), 2,35–3,12 (m, 3 H), 4,75–4,95 (m, 2 H), 7,07 (d, 2 H, J = 8), 7,27 (d, 2 H, J = 8)
123	CH ₃	CH ₃	4-Br	ölige Substanz	1,00 (s, 3 H), 1,03 (s, 3 H), 1,13–1,77 (m, 5 H), 2,30–3,10 (m, 2 H), 4,63–4,80 (m, 2 H), 6,83–7,40 (m, 4 H)
124	CH ₃	CH ₃	4-F	ölige Substanz	1,00 (s, 3 H), 1,07 (s, 3 H), 1,13–2,00 (m, 4 H), 2,00–3,13 (m, 3 H), 4,72–4,90 (m, 2 H), 6,70–7,28 (m, 4 H)
125	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	ölige Substanz	1,07 (s, 3 H × 2), 1,27–1,80 (m, 4 H), 2,43–3,18 (m, 3 H), 4,72–4,88 (m, 2 H), 7,05–7,37 (m, 3 H)
126	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	ölige Substanz	1,03 (s, 3 H), 1,07 (s, 3 H), 0,66–1,90 (m, 5 H), 2,17–3,13 (m, 2 H), 4,83 (bs, 2 H), 7,07 (s, 4 H)
127	CH ₃	CH ₃	4-t-C ₄ H ₉	ölige Substanz	1,03 (s, 3 H), 1,08 (s, 3 H), 1,30 (s, 9 H), 1,36–1,86 (m, 4 H), 2,20–3,13 (m, 3 H), 4,76–4,93 (bs, 2 H), 7,07 (d, 2 H, J = 8), 7,27 (d, 2 H, J = 8)
128	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅	ölige Substanz	1,03 (s, 3 H), 1,10 (s, 3 H), 1,10–1,92 (m, 4 H), 2,17–3,17 (m, 3 H), 4,83 (bs, 2 H), 7,08–7,70 (m, 9 H)
129	C ₂ H ₅	H	4-Cl	ölige Substanz	0,93 (t, 3 H, J = 7), 1,08–3,08 (m, 10 H), 4,76–4,93 (m, 2 H), 6,97–7,37 (m, 4 H)
130	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl	ölige Substanz	0,60 (d, 3 H, J = 8), 0,70 (d, 3 H, J = 8), 0,87–2,97 (m, 9 H), 4,57–4,83 (m, 2 H), 6,77–7,20 (m, 4 H)
131	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	ölige Substanz	0,63–1,05 (m, 6 H), 1,05–1,93 (m, 8 H), 2,13–3,13 (m, 3 H), 4,80 (dd, 2 H, J = 12, 2), 6,95–7,33 (m, 4 H)
132	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	ölige Substanz	0,63–1,10 (m, 6 H), 1,10–1,80 (m, 6 H), 2,23–3,13 (m, 3 H), 4,67–4,87 (m, 2 H), 7,03 (d, 2 H, J = 9), 7,23 (d, 2 H, J = 9)

Tabelle 4

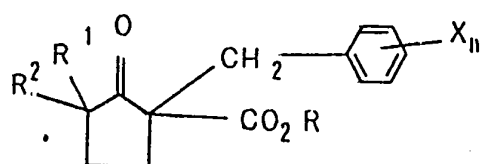


Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (IV)			Physika- lische Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n		
133	CH ₃	CH ₃	4-Cl	ölige Substanz BP 124°C (1 mm Hg)	0,83 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,52–1,83 (m, 4H), 2,25–3,17 (m, 3H), 6,97 (d, 2H, J = 8), 7,17 (d, 2H, J = 8)
134	CH ₃	CH ₃	4-Br	ölige Substanz BP 131–132°C (0,7 mm Hg)	0,87 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,17–3,27 (m, 7H), 6,83–7,53 (m, 4H)
135	CH ₃	CH ₃	4-F	ölige Substanz BP 95–98°C (0,7 mm Hg)	0,85 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,20–3,23 (m, 7H), 6,73–7,27 (m, 4H)
136	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	ölige Substanz BP 142–146°C (1,5 mm Hg)	0,90 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,3–2,07 (m, 4H), 2,23–3,40 (m, 3H), 7,0–7,32 (m, 3H)
137	CH ₃	H	4-Cl	ölige Substanz BP 120–145°C (3 mm Hg)	0,97, 1,08 (2 d, 3H, J = 7, J = 6), 1,20–3,27 (m, 8H), 7,03 (d, 2H, J = 7), 7,19 (d, 2H, J = 7)
138	CH ₃	CH ₃	H	ölige Substanz BP 93–94°C (0,3 mm Hg)	0,87 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 0,83–3,23 (m, 7H), 7,07 (s, 5H)
139	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	ölige Substanz	0,87 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,20–3,20 (m, 7H), 2,27 (s, 3H), 7,70 (s, 4H)
140	CH ₃	CH ₃	2-F-4-Cl	ölige Substanz BP 102–104°C (0,3 mm Hg)	0,89 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,32–3,49 (m, 7H), 6,83–7,21 (m, 3H)
141	CH ₃	CH ₃	4-t-C ₄ H ₉	ölige Substanz BP 132–140°C (1,0 mm Hg)	0,80 (s, 3H), 1,04 (s, 3H), 1,26 (s, 9H), 1,37–3,21 (m, 7H), 6,95 (d, 2H, J = 8,4), 7,18 (d, 2H, J = 8,4)
142	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅	Feststoff HP 63–66°C	0,87 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,17–3,40 (m, 7H), 7,00–7,67 (m, 9H)
143	C ₂ H ₅	H	4-Cl	ölige Substanz 3P 135–145°C (0,65 mm Hg)	0,89 (t, 3H, J = 7), 1,10–3,28 (m, 10H), 7,05 (d, 2H, J = 9), 7,27 (d, 2H, J = 9)
144	C ₂ H ₅	H	4-F	ölige Substanz BP 102–108°C (0,2 mm Hg)	0,70–1,10 (m, 3H), 1,20–3,28 (m, 10H), 6,70–7,25 (m, 4H)
145	C ₂ H ₅	H	4-Br	ölige Substanz BP 126–128°C (0,5 mm Hg)	0,87 (t, 3H, J = 7), 1,10–3,40 (m, 10H), 6,97 (d, 2H, J = 8), 7,32 (d, 2H, J = 8)
146	C ₂ H ₅	H	2,4-Cl ₂	ölige Substanz BP 178–179°C (4 mm Hg)	0,90 (t, 3H, J = 7), 1,10–3,60 (m, 10H), 7,13–7,30 (m, 3H)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (IV)			Physika- lische Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n		
147	C ₂ H ₅	H	4-t-C ₄ H ₉	ölige Substanz BP 132 °C (0,5 mm Hg)	0,87 (t, 3H, J = 7), 1,00–3,30 (m, 10H), 6,87–7,43 (m, 4H)
148	C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₅	Feststoff HP 72–75 °C	0,70–1,07 (m, 3H), 1,13–3,30 (m, 10H), 6,98–7,65 (m, 9H)
149	n-C ₃ H ₇	H	4-Cl	ölige Substanz BP 150–160 °C (3 mm Hg)	0,66–1,08 (m, 3H), 1,08–3,26 (m, 12H), 7,04 (d, 2H, J = 9), 7,24 (d, 2H, J = 9)
150	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl	ölige Substanz BP 143–149 °C (1,2 mm Hg)	0,60–1,07 (m, 6H), 1,07–3,27 (m, 9H), 6,83–7,27 (m, 4H)
151	n-C ₄ H ₉	H	4-Cl	ölige Substanz BP 146–149 °C (0,6 mm Hg)	0,87 (t, 3H, J = 7,0), 1,03–3,28 (m, 14H), 7,02 (d, 2H, J = 9,0), 7,25 (d, 2H, J = 9,0)
152	n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl	ölige Substanz BP 135–137 °C (0,06 mm Hg)	0,87 (t, 3H, J = 7,0), 1,10–2,50 (m, 14H), 2,53–3,10 (m, 2H), 7,08 (d, 2H, J = 8,3), 7,24 (d, 2H, J = 8,3)
153	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	ölige Substanz	0,57–1,07 (m, 6H), 1,07–3,27 (m, 11H), 6,95–7,37 (m, 4H)
154	i-C ₄ H ₉	H	4-Cl	ölige Substanz BP 130–136 °C (0,3 mm Hg)	0,85 (d, 3H, J = 6), 0,90 (d, 3H, J = 6), 1,10–3,33 (m, 11H), 7,00 (d, 2H, J = 9), 7,21 (d, 2H, J = 9)
155	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	ölige Substanz BP 123–130 °C (0,2 mm Hg)	0,57–1,07 (m, 6H), 1,17–3,23 (m, 9H), 7,00 (d, 2H, J = 9), 7,20 (d, 2H, J = 9)

Tabelle 5



(V) (Ester der Cyclopentancarboxylsäure)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (V)				Physika- lische Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ · δppm)
	R ¹	R ²	X _n	R		
156	CH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz BP 142–143 °C (0,7 mm Hg)	0,72 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,37–2,40 (m, 4H), 3,13 (s, 2H), 3,70 (s, 3H), 7,07 (d, 2H, J = 9), 7,27 (d, 2H, J = 9)
157	CH ₃	CH ₃	4-Br	CH ₃	ölige Substanz	0,70 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,25–2,43 (m, 4H), 3,07 (s, 2H), 3,63 (s, 3H), 6,80–7,53 (m, 4H)
158	CH ₃	CH ₃	4-F	CH ₃	ölige Substanz	0,70 (s, 3H), 1,08 (s, 3H), 1,20–2,57 (m, 4H), 3,13 (s, 2H), 3,67 (s, 3H), 6,73–7,37 (m, 4H)
159	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂	CH ₃	ölige Substanz BP 130–133 °C (0,60 mm Hg)	0,70 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,20–2,45 (m, 4H), 3,10 (s, 2H), 3,65 (s, 3H), 7,05–7,30 (m, 3H)

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Reste in Formel (V)				Physika- lische Eigen- schaft	NMR Spektrum (CDCl ₃ , δppm)
	R ¹	R ²	X _n	R		
160	CH ₃	H	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz BP 142–145°C (0,1 mm Hg)	0,83–1,12 (m, 3H), 1,40–2,63 (m, 5H), 3,12, 3,15 (2s, 2H), 3,70 (s, 3H), 7,07 (d, 2H, J = 8), 7,27 (d, 2H, J = 8)
161	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	ölige Substanz	0,67 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 0,77–3,23 (m, 4H), 3,10 (s, 2H), 3,63 (s, 3H), 7,07 (s, 5H)
162	CH ₃	CH ₂	4-CH ₃	CH ₃	ölige Substanz	0,70 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,13–2,40 (m, 4H), 2,27 (s, 3H), 3,07 (s, 2H), 3,67 (s, 3H), 6,97 (s, 4H)
163	CH ₃	CH ₃	2-F-4-Cl	CH ₃	ölige Substanz	0,79 (s, 3H), 1,09 (s, 3H), 1,18–2,61 (m, 4H), 3,00 (d, 1H, J = 14), 3,33 (d, 1H, J = 14), 3,70 (s, 3H), 6,89–7,32 (m, 3H)
164	CH ₃	CH ₃	4-τ-C ₄ H ₉	CH ₃	ölige Substanz	0,68 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,26 (s, 9H), 1,32–2,62 (m, 4H), 3,10 (bs, 2H), 3,68 (s, 3H), 7,01 (d, 2H, J = 8,6), 7,26 (d, 2H, J = 8,6)
165	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅	CH ₃	Feststoff mp. 95–98°C	0,75 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,13–2,88 (m, 4H), 3,13 (s, 2H), 3,62 (s, 3H), 6,95–7,62 (m, 9H)
166	C ₂ H ₅	H	4-Cl	C ₂ H ₅	ölige Substanz BP 152–160°C (0,45 mm Hg)	0,67–1,03 (m, 3H), 1,20 (τ, 3H, J = 7), 1,45–2,53 (m, 9H), 3,03, 3,08 (2s, 2H), 4,10 (q, 2H, J = 7), 6,98 (d, 2H, J = 9), 7,20 (d, 2H, J = 7)
167	C ₂ H ₅	H	4-F	CH ₃	ölige Substanz BP 144–154°C (3,0 mm Hg)	0,63–1,10 (m, 3H), 1,21–2,68 (m, 7H), 3,07, 3,11 (2s, 2H), 3,66 (s, 3H), 6,70–7,22 (m, 4H)
168	C ₂ H ₅	H	4-Br	CH ₃	ölige Substanz BP 149–151°C (0,5 mm Hg)	0,60–2,90 (m, 10H), 3,07, 3,12 (2s, 2H), 3,67 (s, 3H), 7,06 (d, 2H, J = 8,0), 7,42 (d, 2H, J = 8,0)
169	C ₂ H ₅	H	2,4-Cl ₂	CH ₃	ölige Substanz BP 143°C (0,5 mm Hg)	0,67–2,82 (m, 10H), 3,10 (d, 0, 4H, J = 14), 3,15 (d, 0, 6H, J = 16), 3,45 (d, 0, 4H, J = 14), 3,50 (d, 0, 6H, J = 14), 3,68 (s, 3H), 7,08 (m, 2H), 7,30 (m, 1H)
170	C ₂ H ₅	H	4-τ-C ₄ H ₉	CH ₃	ölige Substanz BP 152–156°C (0,2 mm Hg)	0,72–2,52 (m, 10H), 1,27 (s, 9H), 3,09 (bs, 2H), 3,65 (s, 3H), 6,79–7,39 (m, 4H)
171	C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₅	CH ₃	Feststoff mp. 52–54°C	0,61–1,10 (m, 3H), 1,45–2,50 (m, 7H), 3,11, 3,16 (2s, 2H), 3,66 (s, 3H), 6,96–7,61 (m, 9H)
172	n-C ₃ H ₇	H	4-Cl	C ₂ H ₅	ölige Substanz	0,54–1,08 (m, 3H), 1,22 (τ, 3H, J = 7,4), 1,08–2,61 (m, 9H), 3,08, 3,13 (2s, 2H), 4,15 (q, 2H, J = 7,4), 7,06 (d, 2H, J = 9,8), 7,27 (d, 2H, J = 9,8)
173	n-C ₄ H ₉	H	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz BP 160–172°C (0,3 mm Hg)	0,85 (τ, 3H), 0,97–2,12 (m, 11H), 3,03, 3,03, 3,08 (2s, 2H), 3,62 (s, 3H), 6,92 (d, 2H, J = 8), 7,13 (d, 2H, J = 8)
174	n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz BP 185–186°C (0,25 mm Hg)	0,86 (τ, 3H), 0,98–2,32 (m, 13H), 3,05–3,16 (m, 2H), 3,69, 3,71 (2s, 3H), 7,04 (d, 2H, J = 8,3), 7,22 (d, 2H, J = 8,3)
175	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz	0,50–2,63 (m, 14H), 2,90 (d, 1H, J = 14), 3,27 (d, 1H, J = 14), 3,67 (s, 3H), 6,93–7,37 (m, 4H)
176	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz	0,58–1,10 (m, 6H), 1,10–3,01 (m, 6H), 3,08, 3,12 (2s, 2H), 3,71 (s, 3H), 6,84–7,30 (m, 4H)
177	i-C ₄ H ₉	H	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz	0,92 (d, 3H, J = 6), 0,89 (d, 3H, J = 6), 1,04–3,00 (m, 8H), 3,07, 3,11 (2s, 2H), 3,69 (s, 3H), 6,77–7,24 (m, 4H)
178	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	CH ₃	ölige Substanz BP 145–155°C (0,6 mm Hg)	0,58–1,17 (m, 6H), 1,17–2,87 (m, 6H), 3,05, 3,12 (2s, 2H), 3,70 (s, 3H), 7,03 (d, 2H, J = 9), 7,25 (d, 2H, J = 9)

Die NMR-Spektren der Verbindungen in den Tabellen 1 bis 5 wurden unter Benützung von TMS als interner Standard gemessen. Die in den Spezifikationen der Spektren benützten Abkürzungen bedeuten:

s Singlett, d Dublett, t Triplet, q Quartett, m Multipllett, b Breitband und j Kopplungskonstante (Hz).

Die Infrarot-Absorptions-Spektren jeder der in Tabelle 1 exemplifizierten, erfindungsgemäßen Azol-Derivate sind in den beiliegenden Figuren 1 bis 76 dargestellt.

Hinsichtlich der Pflanzenkrankheits-Wirkungseffekte und der Pflanzenwuchsaktivitäten, werden, von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), diejenigen mit den folgenden Resten speziell bevorzugt:

R¹ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl;

R² Wasserstoff oder (C₁-C₃)-Alkyl; wobei R¹ und R² nicht gleichzeitig Wasserstoff sind;

X Halogen, den Benzol-Ring in 4-Position substituierend;

A Stickstoff oder CH; und

N = 1.

R¹ und R² je Wasserstoff oder (C₁-C₃)-Alkyl (nicht jedoch R¹ und R² beide Wasserstoff)

X Halogen, den Benzol-Ring in 4-Position substituierend;

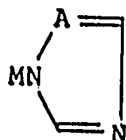
A Stickstoff, und

n = 1.

Von den Verbindungen der Tabelle 1 sind die folgenden bevorzugt: Nrn. 1-3, 5, 9-11, 16, 18, 29-32, 37, 38, 42-45, 50, 59, 62, 63, 65 und 69.

Die erfindungsgemäßen Azol-Derivate werden gemäß dem im folgenden beschriebenen Verfahren erhalten:

Das gesuchte Azol-Derivat der Formel (I) kann erhalten werden durch Umsetzung des Oxiran-Derivates der Formel (II) mit einem 1,2,4-Triazol oder Imidazol der folgenden Formel (IV) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels:



(IV),

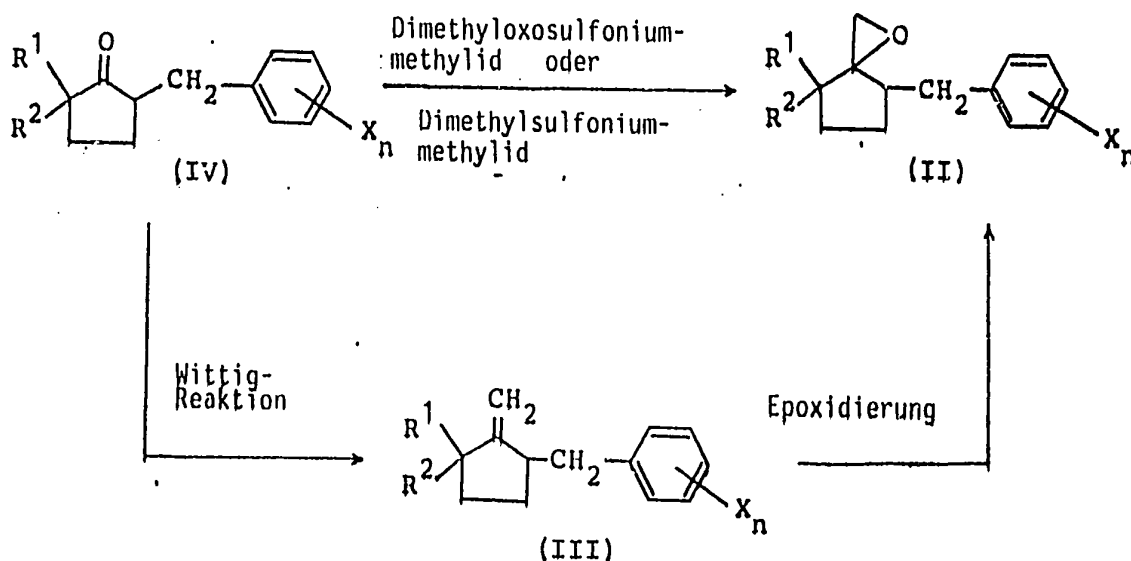
in welcher Formel M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall und A für Stickstoff oder CH stehen.

Das Oxiran-Derivat der Formel (II), welches als Ausgangssubstanz verwendet wird, kann mittels eines Verfahrens gewonnen werden, bei dem das Cyclopentanon der Formel (IV) mit Sulfoniumylid oder Oxosulfoniumylid, beispielsweise Dimethyloxosulfoniummethylid oder Dimethylsulfoniummethylid, in Anwesenheit eines Verdünners umgesetzt wird. Die dazu benötigte Methode ist beschrieben in Org. Syn. 49, 78 (1968) und in J. Amer. Chem. Soc., (1965) 1353; dabei wird das Oxiran-Derivat der Formel (II) erhalten. (Diese Methode wird im folgenden als Methode A bezeichnet.)

Eine weitere Synthese zur Herstellung des gesuchten Oxiran-Derivates (im folgenden als Methode B bezeichnet) ist die Umsetzung eines Cyclopentanons der Formel (IV) mittels der Wittig-Reaktion, wobei ein Methylencyclopentan der Formel (III) erhalten wird. Die genannte Reaktion ist z. B. beschrieben in Org. Syn. 40, 66 (1966) und J. Org. Chem. 28, 1128 (1963). Von der so erhaltenen Verbindung kann dann das Oxiran-Derivat der Formel (II) durch eine Epoxidierungs-Reaktion erhalten werden (siehe dazu Org. Syn. Coll. vol., 4, 552 (1963), 49, 62 (1969).

Die Reaktionsschemata der oben genannten Methoden A und B werden nun im einzelnen dargestellt.

Verfahren zur Herstellung des Oxiran-Derivates der Formel (II):

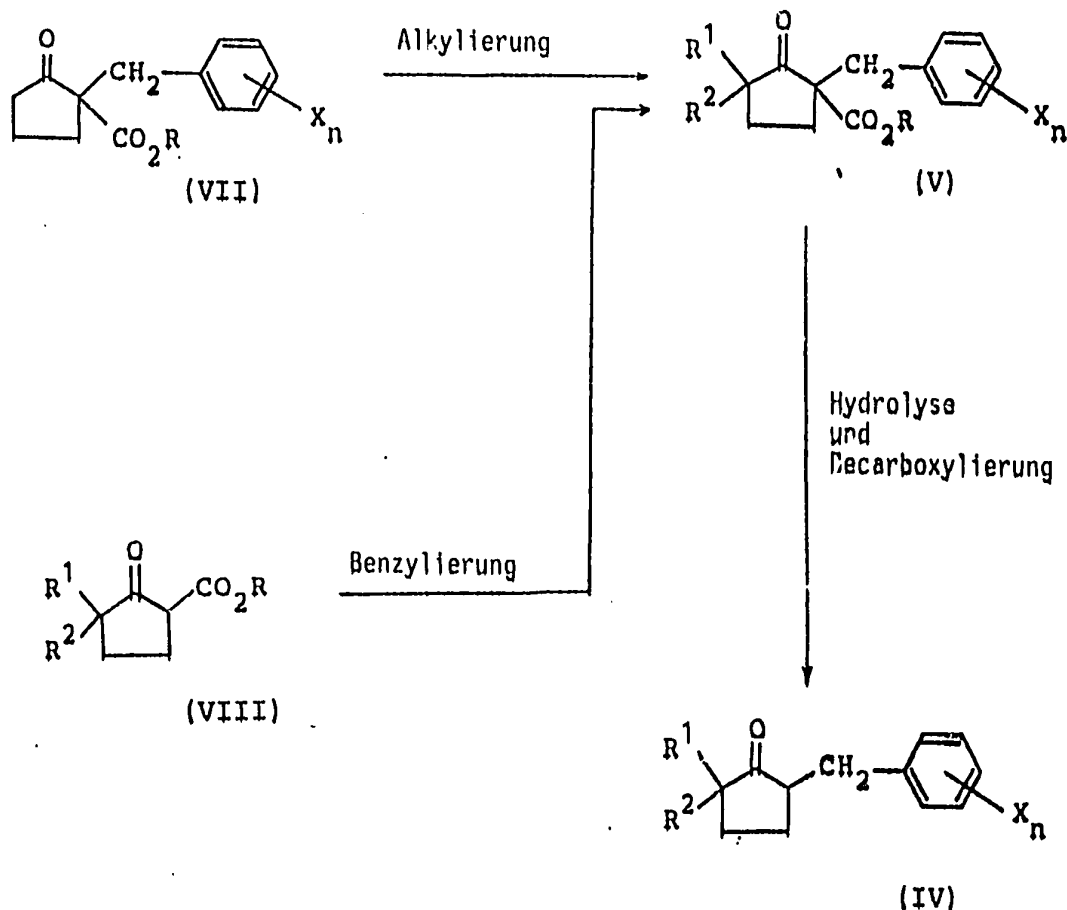


Weiter kann das Cyclopentan-Derivat der Formel (IV) gemäß folgender Methode erhalten werden:

Wenn R¹ und R² in der Verbindung der Formel (IV) die gleichen (C₁-C₅)-Alkyl sind, wird ein Cyclopentanon der Formel (VII) dialkyliert und so in ein Ester-Derivat der Cyclopentancarboxylsäure der Formel (V) umgesetzt. Dieses Ester-Derivat wird nun einer Hydrolyse und einer Decarboxylierung unterzogen. Zugleich wird im Fall, in dem R¹ oder R² ein (C₁-C₅)-Alkyl ist und der andere Rest für Wasserstoff steht, das gewünschte Benzyl in das Alkylcyclopentan-Carboxylsäure-Derivat der Formel (VIII) eingeführt, um so das Ester-Derivat der Cyclopentancarboxylsäure der Formel (V) zu erhalten; anschließend wird das erhaltene Ester-Derivat einer Hydrolyse und Decarboxylierung unterzogen. Dadurch wird nun das Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) erhalten.

Falls in der Verbindung der Formel (IV) für R^1 und R^2 je zwei verschiedene (C_1-C_6)-Alkyl vorliegen sollen, wird, nach Einführung der verschiedenen (C_1-C_6)-Alkyl in ein Ester-Derivat der Cyclopentancarboxylsäure der Formel (V), in welchem entweder R^1 oder R^2 ein (C_1-C_6)-Alkyl und der andere Rest Wasserstoff sind, das so erhaltene Ester-Derivat hydrolysiert und decarboxyliert. Auch so wird schließlich das gesuchte Derivat der Formel (IV) erhalten.

Die oben beschriebenen Reaktionen sind im folgenden Schema zusammengestellt.
Synthese der Cyclopentanon-Derivate der Formel (IV):



Zu den oben erwähnten Verbindungen der Formeln (VII) und (VIII) ist anzumerken, daß diese an sich bekannt sind und aus Alkylestern der 2-Oxocyclopentancarboxylsäure mittels der Methode, die in Org. Syn. 45, 7 (1965) und J. Org. Chem. 29, 2781 (1964) beschrieben ist, erhalten werden können.

Als Verdünner, welche in den Herstellungsverfahren zur Gewinnung der Azol-Derivate der Formel (I) einzusetzen sind, eignen sich vor allem die folgenden Substanzen: Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol usw.; Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid usw.; Alkohole wie Methanol, Äthanol usw.; Äther wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan usw.; aber auch andere wie Acetonitril, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid usw.

Weiter wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Azol-Derivate so durchgeführt, daß die Umsetzung in Anwesenheit einer Base oder einer Säure, zusätzlich zum oben genannten Verdünnungsmittel, ausgeführt wird. Als Base kann dabei eingesetzt werden: Alkalimetallcarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat usw.; Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid usw.; Alkalimetallalkoholate wie Natriummethylat, Natriumäthylat, tertiäres Kaliumbutylat usw.; Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid usw.; Alkylverbindungen von Alkalimetallen wie n-Butyl-Lithium usw. Als weitere mögliche Basen sollen angegeben werden: Triäthylamin und Pyridin.

Säuren, welche im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, umfassen die folgenden Gruppen, bzw. Verbindungen: anorganische Säuren wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure usw., aber auch organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, p-Toluolsulfonsäure usw.

Um die Herstellung der erfindungsgemäßen Azol-Derivate hinsichtlich des Gleichgewichtes zu verbessern, ist es angebracht, im Falle der Herstellung des Ester-Derivates der Cyclopentancarboxylsäure der Formel (V) halogenierte Alkyle oder ein substituiertes Benzylhalogenid mit der Verbindung der Formel (VII) oder (VIII) umzusetzen, wobei das letztere in einem Verdünner/Lösungsmittel aufgelöst ist und die Umsetzung, falls nötig, in Anwesenheit einer Base durchgeführt wird. Die Reaktionstemperatur kann ausgewählt werden innerhalb des Bereiches der Feststoffpunkte des Verdünners/Lösungsmittels bis zum Siedepunkt des genannten Stoffes, bevorzugterweise jedoch zwischen 0 und 100°C.

Die Derivate der Formel (IV) können erhalten werden, indem das Ester-Derivat der Cyclopentancarboxylsäure der Formel (V) einer Decarboxylierung bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C, in Anwesenheit von anorganischen oder organischen Säuren unterworfen wird. Die Behandlung dauert dabei zwischen 2 bis 24 Stunden und wird vorteilhafterweise unter Rühren durchgeführt.

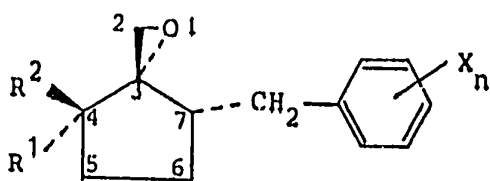
Um das Oxiran-Derivat der Formel (II) mittels der Methode A zu erhalten, ist es von Vorteil, eine Lösung eines Ketons der Formel (IV) im Verdünnungsmittel (speziell Dimethylsulfoxid) zu Dimethyloxosulfoniummethylid oder Dimethylsulfoniummethylid zu geben, welche letztere hergestellt werden durch das äquivalente Mischen der Base

(beispielsweise Natriumhydrid) und Trimethyloxosulfoniumiodid oder Trimethylsulfoniumiodid, und die beiden Verbindungen miteinander umzusetzen.

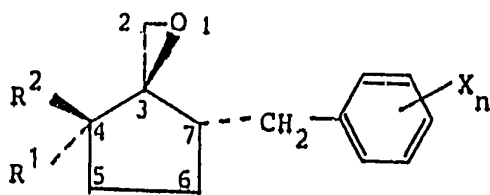
In diesem Fall beträgt die Menge an Dimethyloxosulfoniummethylid oder Dimethylsulfoniummethylid etwa 1,0 bis 2,0 Äquivalente des Cyclopentanon-Derivates der Formel (IV). Die Reaktion wird vorteilhafterweise bei einer Temperatur zwischen 25 und 100°C ausgeführt und während Reaktionszeiten von 1 bis 40 Stunden.

Falls andererseits die Herstellung mittels der Methode B ausgeführt wird, wird das Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) zu Triphenylphosphinmethylid (Wittig-Reagens) gegeben. Das letztere wird zubereitet, indem äquivalente Mengen der Base (beispielsweise Natriumhydrid) und Methyltriphenylphosphoniumhalogenid in einem Verdünner/Lösungsmittel (speziell Dimethylsulfoxid) gemischt worden. Die beiden Verbindungen werden dann während 2 bis 10 Stunden lang miteinander umgesetzt, und zwar bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C. Das so gebildete Methylencyclopentanon-Derivat gemäß Formel (III) wird so isoliert, im Verdünner/Lösungsmittel gelöst und bei Temperaturen von -10°C zum Siedepunkt des Verdünners/Lösungsmittels, bevorzugterweise bei Temperaturen von -10 bis 80°C, nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid oder einer organischen Persäure wie Peressigsäure, Perbenzoesäure, m-Chlorperbenzoesäure usw. reagiert.

Die Oxiran-Verbindung der Formel (II), welche vom Cyclopentanon-Derivat der Formel (IV) erhalten wird, und zwar mittels entweder Methode A oder Methode B, nimmt die im folgenden beschriebenen stereoisomeren Strukturen, hinsichtlich der Ausbildung der Oxiran-Gruppe in 3-Position und der substituierten Benzyl-Gruppe in 7-Position des 1-Oxaspiro(2·4)heptan der Verbindung, an:



(II-A Typ)



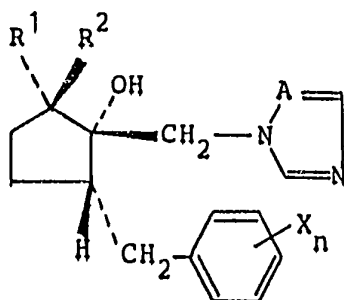
(II-B Typ)

Die Trennung dieser beiden Stereoisomere der Formeln (II-A) und (II-B) kann beispielsweise mittels Chromatographie (speziell Dünnschicht-Chromatographie, Kolonnen-Chromatographie, HPL-Chromatographie usw.) geschehen. Die Charakteristiken der Strukturen der beiden Isomere kann dann, beispielsweise, anhand des NMR-Spektrums bestimmt werden.

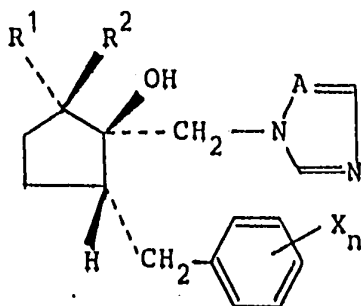
Um das Azol-Derivat der Formel (I) zu erhalten, wird die Oxiran-Verbindung der Formel (II), gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base, zugegeben zu einer Lösung der Azol-Verbindung der Formel (VI) in einem Verdünner/Lösungsmittel, oder es wird, andererseits, ein Alkalimetallsalz der Azol-Verbindung zu einer Lösung der Oxiran-Verbindung in einem Verdünner/Lösungsmittel gegeben, um so die beiden Verbindungen zur Reaktion zu bringen. Die Reaktionstemperatur kann gewählt werden im Bereich vom Festpunkt bis zum Siedepunkt des Verdünners/Lösungsmittels, bevorzugt ist jedoch eine Temperatur zwischen 0 und 120°C, speziell bevorzugt sind Temperaturen zwischen 60 und 120°C. Die Umsetzungsdauer wird dabei zwischen 1 bis 10 Stunden, unter Rühren der Mischung, gewählt.

Nach dem Abschluß der Reaktion wird die erhaltene Reaktionsmischung abgekühlt und mittels eines organischen Lösungsmittels, wie Äthylacetat, Chloroform, Methylchlorid, Benzol und ähnliche, in einem Eiswasserbad extrahiert. Nach dem Abtrennen der organischen Phase, dem Waschen derselben mit Wasser und dem Trocknen wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck aus der organischen Phase abdestilliert. Nach verschiedenen Reinigungs-Behandlungen wird der Rückstand als die gesuchte Verbindung erhalten. Als Methoden zur Reindarstellung eignen sich hier die Rekristallisation, die Gelchromatographie auf Kieselgur usw.

Da die Verbindung der Formel (II) in Form von zwei Isomeren (II-A) und (II-B) vorliegt, und da die genannte Verbindung die Ausgangsverbindung zur Herstellung der Azol-Derivate der Formel (I) ist, liegt auch das Azol-Derivat der Formel (I) in den im folgenden beschriebenen zwei stereoisomeren Formen vor. Die Verbindung der Formel (I) wird bekanntlich erhalten durch die Umsetzung der Oxiran-Verbindung der Formel (II) mit 1,2,4-Triazol oder Imidazol der Formel (VI):



(I-A Typ)



(I-B Typ)

Bei den Darstellungen bedeuten die verschiedenen Linien das folgende:

- - - - - = hinter der Darstellungsebene,
 _____ = auf der Darstellungsebene und
 _____ = vor der Darstellungsebene.

Selbstverständlich kann die Trennung der Isomere gemäß den Formeln (I-A) und (I-B) z. B. mittels Chromatographie ausgeführt werden.

Die Wirkungseffekte der erfindungsgemäßen Azol-Derivate (Azolylcyclopentanol-Derivat) der Formel (I) als Wirksubstanz in agrikulturellen und hortikulturellen Zusammensetzungen wird nun im folgenden erläutert.

(1) Fungizide Wirkungseffekte gegenüber Pilzbefall von Pflanzen:

Die erfindungsgemäßen Azol-Derivate zeigen kontrollierende Wirkungseffekte gegen die folgenden Pilzbefälle an Pflanzen in einem breiten Bereich.

- Piricularia oryzae* an Reis,
- Cochliobolus miyabeanus* an Reis,
- Xanthomonas oryzae* an Reis,
- Rhizoctonia solani* an Reis,
- Helminthosporium sigmoideum* an Reis,
- Gibberella fujikuroi* an Reis,
- Podosphaera leucotricha* an Apfel,
- Venturia inaequalis* an Apfel,
- Sclerotinia mali* an Apfel,
- Alternaria mali* an Apfel,
- Valsa mali* an Apfel,
- Alternaria kikuchiana* an Birne,
- Phyllactinia pyri* an Birne,
- Gymnosporangium haraeonum* an Birne,
- Ventura nashicola* an Birne,
- Uncinula necator* an Traube,
- Phakospora ampelopsidis* an Traube,
- Glomerella cingulata* an Traube,
- Erysiphe graminis* f. sp. *hordel* an Gerste,
- Rynchosporium secalis* an Gerste,
- Puccinia graminis* an Gerste,
- Puccinia triformis* an Gerste,
- Puccinia recondita* an Weizen,
- Septoria tritici* an Weizen,
- Puccinia triformis* an Weizen,
- Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* an Weizen,
- Sphaerotheca fuliginea* an Melone,
- Colletotrichum lagenarium* an Melone,
- Fusarium oxysporum* an Wassermelone,
- Fusarium oxysporum* f. *cucumerinum* an Gurke,
- Fusarium oxysporum* f. *raphani* an japanischem Rettich,
- Erysiphe cichoracearum* an Tomate,
- Alternaria solani* an Tomate,
- Erysiphe cichoracearum* an Aubergine,
- Sphaerotheca humuli* an Erdbeeren,
- Erysiphe cichoracearum* an Tabak,
- Alternaria longipes* an Tabak,
- Cercospora beticola* an Zuckerrübe,
- Alternaria solani* an Kartoffel,
- Septoria glycines* an Sojabohne,
- Cercospora kikuchii* an Sojabohne,
- Sclerotinia cinerea* an Steinfrüchten,
- Botrytis cinerea* an verschiedenen Getreiden,
- Sclerotinia sclerotiorum*, usw.

Weiter zeigen die erfindungsgemäßen Azol-Derivate nicht nur prophylaktische Wirkungsweisen, sondern, in verschiedenen Fällen von Pflanzenerkrankungen, auch therapeutische Effekte.

(2) Pflanzenwuchsregulierungs-Aktivität:

Aufgrund des inzwischen bekanntgewordenen Mechanismus der Pflanzenwachstumsregulierung durch Pflanzenhormone wurden gewisse chemische Verbindungen, welche als Pflanzenwuchsregulator-Wirkstoffe bezeichnet werden, in den agrikulturellen und hortikulturellen Produktionsgebieten in den letzten Jahren eingeführt.

Beispiele dafür sind die Herstellung von samenlosen Trauben durch Gibberellin, die Verstärkung der Wurzelbildung von Schnittsetzlingen durch α -Naphthalenessigsäure und die Verwendung von 2-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid (Handelsbezeichnung CCC) als Wachstumshemmer für Weizen.

Weiter wurden derartige Wuchsregulierungsmethoden nicht nur auf zusätzliche Feldfrüchte wie Getreide, Gemüse, Fruchtbäume ausgedehnt, sondern auch auf hortikulturelle Pflanzen wie Blumen und ähnliches. Der Einsatz derartiger Pflanzenwuchsreguliersubstanzen verschafft die Möglichkeit, auch die folgenden Funktionen zu beeinflussen: Verbesserung der Wurzelbildung, Kontrolle der Blüte und der Fruchtbildung, Vergrößerung der Früchte, Verstärkung des Wuchses und Kontrolle des Wuchses und des Metabolismus.

Es sind daher sowohl die Anwendungsgebiete wie auch die Anzahl der für die obigen Zwecke geeigneten Substanzen in den letzten Jahren größer geworden. Andererseits zeigt der jetzige Zustand, daß die praktische Verwendung dieser Pflanzenwuchsregulatoren nicht derart verbreitet worden ist, wie es eigentlich hätte erwartet werden können.

Die erfindungsgemäßen Azol-Derivate (Azolylcyclopentanol-Derivate) zeigen eine spezifische Eigenheit hinsichtlich der verschiedenen Pflanzenregulierungs-Aktivitäten in einem breiten Bereich; diese wird im folgenden exemplifiziert.

- i) Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen, speziell Hemmung des Höhenwachstums der Pflanzen;
- ii) Erhöhung der Inhalte der nützlichen Komponenten der Pflanzen und
- iii) Kontrolle der Reifezeit und der Blütezeit der Pflanzen.

Als Beispiele für die Wachstumsinhibierungs-Aktivität gemäß i) können die folgenden Anwendungen genannt werden: Hemmung des Wuchses von Unkräutern (herbizide Funktion) und von Rasen; Verhütung des Umfallens von Pflanzen,

beispielsweise von Reispflanzen, Gerste, Weizen usw.; die Ermöglichung der mechanischen Erntemethoden für Sojabohnen und Baumwollblüten durch die Hemmung des Höhenwachstums dieser Pflanzen; die Inhibierung von zusätzlichen Knospenbildungen zur Wachstumsförderung der Blätter der Tabakpflanzen; die Erleichterung der Beschneidung von Heckenpflanzen durch die Wachstumsinhibierung derselben; die Verbesserung des Marktwertes von Zierpflanzen durch Pflanzenwuchsverhinderung derselben usw.

Als Beispiele für die Anwendung der Aktivität ii) der erfindungsgemäßen Verbindungen, d. h. deren Fähigkeit, den Anteil der nützlichen Bestandteile der Pflanzen zu erhöhen, seien die folgenden Anwendungen genannt: Erhöhung der Qualität von Zuckerrüben, Zuckerrohr und Zitrusfrüchten durch Erhöhung des darin enthaltenen Zuckers; Verbesserung der Qualität von Feldfrüchten und Sojabohnen durch Erhöhung des Proteingehaltes usw.

Schließlich können als Beispiele für die Anwendung der kontrollierenden Aktivität iii) hinsichtlich der Reifezeit von Früchten und der Blütezeit angegeben werden die Anpassung der Versuchszeit von frischen Früchten und blühenden Blumen an die Zeiten, in denen die genannten Früchte und Blumen gesucht sind.

Um die Azol-Derivate der Formel (I) in Form von fungiziden Zusammensetzungen oder Pflanzenwuchsregulatoren einzusetzen, werden das Derivat selbst oder Mischungen davon und eine Trägersubstanz oder ein Verdünner verarbeitet zu Pulvern, benetzbaren Pulvern, Granulaten, emulgierbaren Konzentraten, flüssigen Präparationen usw. Diese Zubereitungen können dann vorteilhafterweise verwendet werden.

Zu den genannten Mischungen können, bei Bedarf und bei gesuchten Nebeneffekten, Hilfsmittel gegeben werden wie Verteilungshilfsstoffe, Emulgatoren, Benetzungsmittel, Klebstoffe oder andere.

Im übrigen ist anzumerken, daß, da die Azol-Derivate der Formel (I) einen 1,2,4-Triazol-Ring oder einen Imidazol-Ring enthalten, diese Azol-Derivate auch in der Form von Säureadditionssalzen mit anorganischen oder organischen Säuren oder in der Form von Metallkomplexen verwendet werden können.

Weiter ist festzuhalten, daß, da die Azol-Derivate der Formel (I) gemäß dieser Erfindung ein Azolylmethyl, ein (C_1-C_5) -Alkyl und ein substituiertes Benzyl enthalten und zwar in 1-Position, in 2-Position und in 5-Position des Cyclopentan-Rings, Stereoisomere wie geometrische Isomere der cis- und trans-Form und auch optische Isomere der genannten Verbindungen vorliegen, und daß die vorliegende Erfindung auch diese Isomere und auch alle Mischungen davon umfaßt.

Dementsprechend enthalten die erfindungsgemäßen agrikulturellen und hortikulturellen Zusammensetzungen solche Mischungen mit einzelnen Isomeren oder Mischungen der Isomere als Aktivsubstanz(en).

Die erfindungsgemäßen Azol-Derivate der Formel (I) zeigen ausgezeichnete Wirkungseffekte hinsichtlich der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, speziell aufgrund von Pilzbefall, aber auch hinsichtlich der Pflanzenwachstumsregulierung; sie sind ebenfalls nützlich als Aktivsubstanzen in agrikulturellen und hortikulturellen Zusammensetzungen.

Die Effektivität der vorliegenden Erfindung wird nun im folgenden dargelegt, durch konkrete Beispiele der agrikulturellen und hortikulturellen Zusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Azol-Derivate als Aktivsubstanz enthalten. Die vorliegende Erfindung ist jedoch keinesfalls beschränkt auf die folgenden Beispiele, insofern als man die wesentlichen Gegebenheiten davon nicht überschreitet.

Ausführungsbeispiele

(I)

Die Beispiele der Herstellung der Azol-Derivate der Formel (I) und aller Zwischenverbindungen zur Herstellung der genannten Derivate.

Beispiel 1

Herstellung von Methyl-1-(4-chlorbenzyl)-3,3-dimethyl-2-oxocyclopentancarboxylat (= Zwischenverbindung Nr. 156 in Tabelle 5)

In 150 ml wasserfreies Benzol wurden 5,0 g Natriumhydrid (erhalten durch Waschen von 60%igem öligem Natriumhydrid mit wasserfreiem Benzol) unter Rühren und unter Heliumatmosphäre gegeben. In diese Mischung wurden weiter 50 g Methyl-1-(4-chlorbenzyl)-2-oxocyclopentancarboxylat gegeben, und die ganze Mischung 40 Minuten lang bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde dieselbe tropfenweise mit 29,4 g Methyljodid versetzt und die so erhaltene

Mischung 2 Stunden lang bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden 5,0g Natriumhydrid (ein Äquivalent) zugegeben und die Reaktionsmischung 30 Minuten lang bei 80°C gerührt. Nach Abkühlung derselben auf Raumtemperatur wurde sie schließlich mit 29,4g Methyljodid (ein Äquivalent) versetzt und die erhaltene Reaktionsmischung 8 Stunden lang bei 80°C gerührt.

Nach Abkühlen der so erhaltenen Reaktionsmischung wurde dieselbe in eine Mischung aus Essigsäure und Eiswasser gegeben. Die ganze Mischung wurde hierauf mittels Äthylacetat extrahiert, um eine organische Phase zu erhalten. Nach dem Waschen der erhaltenen organischen Phase mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat und dann mit einer Salzlösung wurde die so gewaschene organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert.

Nach Destillierung des Rückstandes unter reduziertem Druck und nach Reinigung desselben wurden 44,8g der Titelverbindung mit einem Siedepunkt von 142–143°C bei 0,7 mmHg erhalten.

Beispiel 2

Herstellung von 5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-cyclopentanon (= Zwischenverbindung Nr. 133 in Tabelle 4)

In 120 ml einer 47%igen Bromwasserstoffsäure wurden 44,8g Methyl-1-(4-Chlorbenzyl)-3,3-dimethyl-2-oxocyclopentancarboxylat (Verbindung Nr. 156 in Tabelle 5) gegeben und die so erhaltene Mischung 12 Stunden lang bei 100°C kräftig gerührt.

Nach Abkühlen der so erhaltenen Reaktionsmischung wurde dieselbe in Eiswasser gegeben und das Ganze mittels Äthylacetat extrahiert, um eine organische Phase zu erhalten. Nach Waschen dieser Phase mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat und dann mit einer wässrigen Salzlösung wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillierung des Lösungsmittels aus der Phase unter reduziertem Druck wurde ein Rückstand erhalten. Durch Destillation dieses Rückstandes unter reduziertem Druck und nach Reinigung desselben wurden 31 g der Titelverbindung erhalten, welche einen Siedepunkt 124°C bei 1 mmHg aufwies.

Beispiel 3

Herstellung von 5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-methylencyclopentan (= Zwischenverbindung Nr. 122 in Tabelle 3)

In 50 ml wasserfreies Dimethylsulfoxid wurden 3,6g Natriumhydrid (hergestellt durch Waschen von 60%igem öligem Natriumhydrid mit wasserfreiem Benzol) gegeben; die Zugabe geschah unter Heliumatmosphäre. Die so gebildete Mischung wurde hierauf 30 Minuten lang bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen derselben mit Eiswasser wurde sie mit 53,6g Methyltriphenylphosphoniumbromid versetzt und die so gebildete Mischung 30 Minuten lang unter Kühlung mit Eiswasser und anschließend die gekühlte Mischung nochmals 10 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden zur Mischung 23,6g 5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-cyclopentanon (Verbindung Nr. 133 in Tabelle 4) gegeben und die gesamte Mischung 1 Stunde lang bei Raumtemperatur und dann 30 Minuten lang bei 70°C gerührt, um die Umsetzung zu vervollständigen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde dieselbe in Eiswasser gegeben und dann mit Äthylacetat extrahiert, um eine organische Phase zu erhalten. Nach dem Waschen dieser Phase mit einer wässrigen Salzlösung wurde die so gewaschene organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert.

Als Rückstand wurden ein öliges und ein festes Material erhalten. Das ölige Material wurde mit n-Hexan extrahiert und das so erhaltene n-Hexanextrakt über eine Silikagel-Kolonne chromatographisch gereinigt. Erhalten wurden schließlich 22,1 g der Titelverbindung.

Beispiel 4

Herstellung von 7-(4-Chlorbenzyl)-4,4-dimethyl-1-oxaspiro(2 · 4)heptan (Zwischenverbindungen Nrn. 77 und 78 in Tabelle 2; Methode A)

In 70 ml wasserfreies Dimethylsulfoxid wurden 3g Natriumhydrid (hergestellt durch Waschen von 60%igem öligem Natriumhydrid mit wasserfreiem Benzol) gegeben, wobei die Zugabe unter Rühren und unter Heliumatmosphäre geschah. Dann wurde die Lösung mit 27,5g Trimethyloxosulfonium versetzt und dieselbe 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reaktionslösung wurde schließlich eine Lösung von 23,6g 5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-cyclopentanon (Verbindung Nr. 133 in Tabelle 4) in 20 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gegeben. Die Zugabe geschah langsam über eine Zeit von 30 Minuten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden lang bei 90°C gerührt.

Nach Abkühlenlassen der Reaktionsmischung wurde dieselbe in Eiswasser gegeben. Die so erhaltene Mischung wurde dann mit Äthylacetat extrahiert, um eine organische Phase zu erhalten. Nach dem Waschen der organischen Phase mit einer wässrigen Salzlösung wurde die Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wurde über einer Silikagel-Kolonne chromatographisch gereinigt; man erhielt so 13,95g der Titelverbindung Nr. 77 und 1,05g der Titelverbindung der Nr. 78.

Beispiel 5

Herstellung von 7-(4-Fluorbenzyl)-4,4-dimethyl-1-oxaspiro(2 · 4)heptan (Zwischenverbindungen Nrn. 81 und 82 in Tabelle 2; Methode B)

In 170 ml Chloroform wurden 17g 5-(4-Fluorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-methylencyclopentan (Verbindung Nr. 124 in Tabelle 3) gelöst. In die Lösung wurden anschließend, während der Dauer von 10 Minuten, 27,1g m-Chlorperbenzoesäure gegeben und die Mischung anschließend 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde dieselbe mit 25,4g Calciumhydroxid versetzt, was wiederum etwa 10 Minuten lang dauerte. Dann wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Abfiltrierung der ausgeschiedenen Feststoffe wurde die Chloroform-Phase des Filtrats kondensiert; man erhielt so eine farblose ölige Masse. Diese ölige Masse wurde über einer Silikagel-Kolonne chromatographisch gereinigt; man erhielt so 4,5g der Titelverbindung Nr. 81 und 8,6g der Titelverbindung Nr. 82.

Beispiel 6

Herstellung von C-5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-r-1-cyclopentanol (Verbindung Nr. 15 in Tabelle 1)

In 18 g wasserfreies Dimethylformamid wurden 996 mg Natriumhydrid (erhalten durch Waschen von 60%igem Natriumhydrid in Öl mittels wasserfreien Benzols) gegeben und zwar unter einer Heliumatmosphäre und unter Rühren. Anschließend wurden zur so erhaltenen Mischung 2,83 g 1 H-imidazol gegeben und das Ganze bei Raumtemperatur solange gerührt, bis die Gasbildung beendet war. Zur so erhaltenen Lösung wurde eine andere Lösung gegeben, welche zweite Lösung erhalten wurde durch Auflösen von 5,93 g tropfenweise zugegebenem 7-(2,4-Dichlorbenzyl)-4,4-dimethyl-1-oxaspiro(2'4)heptan (Verbindung Nr. 83 in Tabelle 2) in 10 ml wasserfreies Dimethylformamid. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde 2 Stunden lang bei 80°C gerührt. Nach Abkühlenlassen der so erhaltenen Reaktionsmischung wurde dieselbe in Eiswasser gegeben und die so erhaltene Mischung mit Äthylacetat extrahiert, um eine organische Phase zu erhalten. Nach dem Waschen der organischen Phase mit Wasser wurde die Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wurde über einer Silikagel-Kolonne chromatographisch gereinigt und zusätzlich aus einer Mischung von n-Hexan und Äthylacetat rekristallisiert. Erhalten wurden so 2,7 g der Titelverbindung.

Beispiel 7

Herstellung t-5-(4-Chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-r-1-cyclopentanol (Verbindung Nr. 2 in Tabelle 1)

In 30 ml wasserfreies Dimethylformamid wurden 5,0 g 7-(4-Chlorbenzyl)-4,4-dimethyl-1-oxaspiro(2'4)heptan (Verbindung Nr. 78 in Tabelle 2) gegeben und unter Rühren und unter Heliumatmosphäre darin gelöst. Zur so gebildeten Lösung wurden langsam 2,2 g Natriumsalz des 1H-1,2,4-triazols (Reinheit 90%, Hersteller Aldrich Co.) gegeben, worauf diese Mischung 2 Stunden lang bei 70°C gerührt wurde.

Nach Abkühlenlassen der Reaktionsmischung wurde sie in Eiswasser gegeben und die ganze Mischung mittels Äthylacetat extrahiert, um eine organische Phase zu erhalten. Nach dem Waschen der organischen Phase mit Wasser wurde sie über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wurde über einer Silikagel-Kolonne chromatographisch gereinigt; man erhielt so 3,1 g der Titelverbindung.

Beispiel 8

Herstellung von 2-(4-Chlorbenzyl)-5-methyl-1-cyclopentanon (Zwischenverbindung Nr. 137 in Tabelle 4)

In 126 ml wasserfreies Benzol wurden 3,04 g Natriumhydrid (gewonnen mittels Waschen von 60%igem Natriumhydrid in Öl mit wasserfreiem Benzol) gegeben, und die so erhaltene Mischung wurde anschließend mit 18 g Methyl-3-methyl-2-oxocyclopentancarboxylat versetzt. Nach Rühren der gesamten Mischung bei Raumtemperatur während 1 Stunde wurden 21,5 g 4-Chlorbenzylchlorid dazu gegeben, und die so erhaltene Mischung wurde 6 Stunden lang auf dem Ölbad auf einer Rückflußtemperatur von 90°C gehalten.

Nach dem Abkühlenlassen der Reaktionsmischung wurde sie mit Benzol extrahiert und die Benzolphase wurde anschließend mit wässriger Salzlösung gewaschen. Nach Trocknen der Benzolphase über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel darin unter reduziertem Druck abdestilliert. Man erhielt so 33,6 g eines gelbbraunen, öligen Materials, das Methyl-1-(4-chlorbenzyl)-3-methyl-2-oxocyclopentancarboxylat (Zwischenverbindung Nr. 160 in Tabelle 5).

Ohne den so erhaltenen Ester zu reinigen, wurde er mit 100 ml einer 47%igen Bromwasserstoffsäure versetzt, und die so erhaltene Mischung wurde 18 Stunden lang bei 110°C stark gerührt. Nach Abkühlenlassen der Reaktionsmischung wurde sie mit Methylenchlorid extrahiert, und die organische Phase wurde mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat und dann mit wässriger Salzlösung gewaschen. Die so gewaschene organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert.

Der so erhaltene Rückstand wurde mittels Vakuumdestillation gereinigt; man erhielt 17,4 g der Titelverbindung.

Beispiel 9

Herstellung von Methyl-1-(4-chlorbenzyl)-3-äthyl-3-methyl-2-oxocyclopentancarboxylat (Zwischenverbindung Nr. 178 in Tabelle 5)

In 80 ml wasserfreies Tetrahydrofuran wurden 1,7 g Natriumhydrid (erhalten mittels Waschen von 60%igem Natriumhydrid in Öl mit wasserfreiem Benzol) gegeben; die Zugabe geschah unter Rühren und unter Heliumatmosphäre. Zur so gebildeten Mischung wurden dann 18,2 g Methyl-1-(4-chlorbenzyl)-3-methyl-2-oxocyclopentancarboxylat (Zwischenverbindung Nr. 160 in Tabelle 5) gegeben, und die so gebildete Mischung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde die Mischung tropfenweise mit 11,1 g Äthyljodid versetzt, wobei die Temperatur der Mischung bei Temperaturen zwischen 20°C und 30°C gehalten wurde. Anschließend wurde die Mischung 1 Stunde lang wiederum bei Temperaturen zwischen 20°C und 30°C gerührt, worauf nochmals eine Stunde lang gerührt wurde, diesmal jedoch bei 60°C. Nach Abkühlenlassen der Reaktionsmischung wurde sie in eine Mischung von Essigsäure und Eiswasser gegeben und diese ganze Mischung dann mit Äthylacetat extrahiert, um eine organische Phase zu erhalten. Nach dem Waschen dieser organischen Phase mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat und dann mit wässriger Salzlösung wurde die so gewaschene organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert.

Der so erhaltene Rückstand wurde mittels Unterdruckdestillation gereinigt; man erhielt so 15 g der Titelverbindung.

Beispiel 10

Herstellung von 4-(4-Chlorbenzyl)-7-methyl-1-oxaspiro(2'4)heptan (Zwischenverbindung Nr. 85 in Tabelle 2)

In 37 ml wasserfreies Dimethylsulfoxid wurden 1,44 g Natriumhydrid (erhalten durch Waschen von 60%igem öligem Natriumhydrid mit wasserfreiem Benzol) gegeben; die Zugabe geschah unter Rühren und unter Heliumatmosphäre. Zur so erhaltenen Mischung wurden dann 13,2 g Trimethyloxosulfoniumjodid gegeben und die so erhaltene Mischung 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung zubereitet aus 12,2 g 2-(4-Chlorbenzyl)-5-methyl-1-cyclopentanon (Verbindung Nr. 137 in Tabelle 4) in 12 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid; diese zweite Lösung wurde langsam, während einer Dauer von 10 Minuten, zur ersten Lösung gegeben und das Ganze 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene Reaktionslösung wurde in Eiswasser gegeben und diese neue Mischung mittels Methylenchlorid extrahiert, um

eine organische Phase zu erhalten. Nach Waschen der organischen Phase mit einer wässrigen Salzlösung wurde diese über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wurde mittels chromatographischer Trennung über Silikagel-Kolonne gereinigt; man erhielt so 6,67 g der Titelverbindung. Daneben wurden noch 3 Isomere der Titelverbindung isoliert, 0,15 g der Zwischenverbindung Nr. 86, 0,16 g der Zwischenverbindung Nr. 87 und 0,16 g der Zwischenverbindung Nr. 88, alle in Tabelle 2.

Beispiel 11

Herstellung von 4-(4-Chlorbenzyl)-7-Äthyl-1-oxaspiro(2'4)heptan (Zwischenverbindungen Nrn. 93, 94, 95 und 96 in Tabelle 2)
In 100 ml Chloroform wurden 8,0 g 2-(4-Chlorbenzyl)-5-Äthyl-1-methylcyclopentan (Verbindung Nr. 129 in Tabelle 3) gelöst. Die Lösung wurde anschließend mit 11,6 g m-Chlorperbenzoesäure versetzt und die ganze Mischung 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden, unter Kühlung der Mischung mit Eiswasser, 11 g Calciumhydroxid zugegeben. Die neue Mischung wurde wiederum 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und die Chloroform-Phase des Filtrates kondensiert; man erhielt so eine farblose ölige Masse. Die ölige Masse wurde mittels chromatographischer Trennung über Silikagel-Kolonne gereinigt; man erhielt so 0,7 g der Verbindung Nr. 93, 2,4 g der Verbindung Nr. 94, 2,2 g der Verbindung Nr. 95 und 2,6 g der Verbindung Nr. 96; alles Titelverbindungen.

Beispiel 12

Herstellung von C-2-(4-Chlorbenzyl)-5-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-r-1-cyclopentanol (Verbindung Nr. 16 in Tabelle 1)
In 10 ml wasserfreies Dimethylformamid wurden 630 mg Natriumhydrid (erhalten durch Waschen von 60%igem Natriumhydrid in Öl mit wasserfreiem Benzol) gegeben und in die so erhaltene Lösung dann auch 1,8 g 1H-1,2,4-triazol. Die ganze Mischung wurde hierauf bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis die Gasentwicklung aufhörte. In die so erhaltene Reaktionsmischung wurde die folgende Lösung gegeben: 3,1 g 4-(4-Chlorbenzyl)-7-methyl-1-oxaspiro(2'4)heptan (Verbindung Nr. 85 in Tabelle 2) in 6,2 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Die so erhaltene Mischung wurde hierauf 1 Stunde lang bei 80°C gerührt. Nach Abkühlenlassen der Reaktionsmischung wurde sie in Eiswasser gegeben. Die so erhaltene Mischung wurde hierauf mit Methylenchlorid extrahiert, um so eine organische Schicht zu erhalten. Nach dem Waschen der organischen Schicht mit einer wässrigen Salzlösung wurde die erstere über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wurde mittels chromatographischer Trennung über Silikagel-Kolonne gereinigt und weiter aus einer Mischung von n-Hexan und Äthylacetat rekristallisiert. Erhalten wurden 2,83 g der Titelverbindung.

Beispiel 13

Herstellung von C-2-(4-Chlorbenzyl)-5-methyl-1-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-r-1-cyclopentanol (Verbindung Nr. 17 in Tabelle 1)
In 10 ml wasserfreies Dimethylformamid wurden 670 mg Natriumhydrid (erhalten mittels Waschen von 60%igem Natriumhydrid in Öl) und hierauf noch 1,9 g 1H-imidazol gegeben. Die so gebildete Mischung wurde bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Anschließend wurde in die Mischung die folgende Lösung gegeben: 3,3 g 4-(4-Chlorbenzyl)-7-methyl-1-oxaspiro(2'4)heptan (Verbindung Nr. 85 in Tabelle 2) in 6,6 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Die gesamte Mischung wurde hierauf 1 Stunde lang bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlenlassen der Reaktionsmischung wurde dieselbe in Eiswasser gegeben und die so erhaltene Mischung mit Methylenchlorid extrahiert, um so eine organische Phase zu erhalten. Nach dem Waschen der organischen Phase mit einer wässrigen Salzlösung wurde die erstere über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel daraus unter reduziertem Druck abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wurde mittels chromatographischer Trennung über Silikagel-Kolonne gereinigt und weiter aus einer Mischung von n-Hexan und Äthylacetat rekristallisiert. Erhalten wurden schließlich 3,16 g der Titelverbindung.

(II)

Beispiele zur Herstellung von agrikulturellen und hortikulturellen Zusammensetzungen mit fungiziden Wirkungseffekten

Beispiel 14

Pulver, Staub

3 Gewichtsteile des erfindungsgemäßen Azol-Derivates (Verbindung Nr. 3), 40 Gewichtsteile Ton und 57 Gewichtsteile Talk wurden gemischt und pulverisiert, um so eine agrikulturelle und hortikulturelle Zusammensetzung mit fungizider Wirkung in Pulverform zu erhalten. Die so erhaltene Zusammensetzung wird durch Zerstäuben angewandt.

Beispiel 15

Benetzbares Pulver

50 Gewichtsteile des Azol-Derivates gemäß der vorliegenden Erfindung (Verbindung Nr. 1), 5 Gewichtsteile eines Salzes der Ligninsulfonsäure, 3 Gewichtsteile eines Salzes einer Alkylsulfonsäure und 42 Gewichtsteile Kieselerde wurden gemischt und pulverisiert, um so ein benetzbares Pulver zu erhalten. Die so zubereitete Zusammensetzung war als benetzbares Pulver nach Verdünnung mit Wasser einsetzbar.

Beispiel 16

Granulat

5 Gewichtsteile des erfindungsgemäßen Azol-Derivates (Verbindung Nr. 16), 43 Gewichtsteile Bentonit, 45 Gewichtsteile Ton und 7 Gewichtsteile eines Salzes der Ligninsulfonsäure wurden homogen vermischt und, nachdem Wasser zur Mischung gegeben worden war, die Masse geknetet und in granulierter Form extrudiert. Nach dem Trocknen des Granulates lag die Zusammensetzung in der genannten Form vor.

Beispiel 17**Emulgierbares Konzentrat**

20 Gewichtsteile des Azol-Derivates gemäß dieser Erfindung (Verbindung Nr. 13), 10 Gewichtsteile eines Polyoxyäthylalkylaryläthers, 3 Gewichtsteile eines Polyoxyäthylensorbitanmonolaurates und 67 Gewichtsteile Xylol wurden homogen vermischt, um so die Zusammensetzungen in emulgierbarer, konzentrierter Form zu erhalten.

(III)

Beispiele für Anwendungen der agrikulturellen und hortikulturellen Fungizid-Zusammensetzungen gemäß dieser Erfindung zwecks Bekämpfung von Pflanzenerkrankungen.

Beispiel 18

Untersuchung des Wirkungseffektes gegen *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* an Weizen.

Auf junge Weizensetzlinge im Zweitblattstadium (Varietät: NORIN NR. 64; 16 Setzlinge pro Topf; 3 Töpfe pro Untersuchung), welche Setzlinge in nichtglasierten Töpfen von 10 cm Durchmesser gezüchtet waren, wurden mit einem verdünnten benetzbaren Pulver, wie dasjenige aus Beispiel 15 (verdünnt mit Wasser bis auf eine vorgegebene Konzentration), behandelt; es wurden jeweils 5 ml Konzentrat pro Topf gespritzt. Nachdem die aufgebrachte Suspension getrocknet war, wurden die Pflanzen mit einer Suspension der Sommersporen von *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* behandelt. Diese waren von entsprechend erkrankten Weizenblättern gewonnen worden. Die Töpfe wurden dann 24 Stunden lang bei Temperaturen von 20°C bis 24°C unter erhöhten Luftfeuchtigkeiten gehalten und dann in einem Treibhaus gelagert. Am Tage nach 9 bis 11 Tagen Inokulation wurde der Grad des Befalls auf den Setzlingen untersucht. Diese Untersuchung geschah entsprechend den weiter unten angegebenen Untersuchungskriterien, und der Kontrollwert der Fungizid-Zusammensetzung wurde nach der folgenden Formel berechnet:

Untersuchungskriterien

Grad des Befalls	Ausdehnung der Krankheit
0	nicht angegriffen
0,5	weniger als 10% der Fläche angegriffen
1	10% bis 20% der Fläche angegriffen
2	20% bis 40% der Fläche angegriffen
3	40% bis 60% der Fläche angegriffen
4	60% bis 80% der Fläche angegriffen
5	über 80% der Fläche angegriffen

$$\text{Kontrollwert} = \left(1 - \frac{\text{Grad des Befalls bei Behandlung}}{\text{Grad des Befalls bei Vergleich}} \right) \times 100 (\%)$$

Die Resultate der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt.

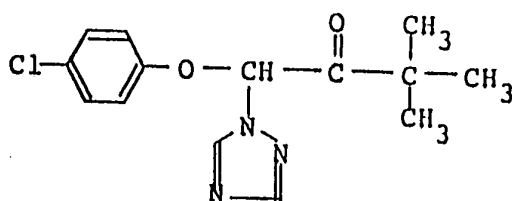
Tabelle 6

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
1	125	100
2	125	100
3	125	95
4	125	100
5	125	100
6	125	100
7	125	95
8	125	95
9	125	100
10	125	100
11	125	100
12	125	90
13	125	100
14	125	100
15	125	95
16	125	100
17	125	95
18	125	100
19	125	100
20	125	50
21	125	100

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
22	125	100
23	125	100
24	125	100
25	125	100
26	125	100
27	125	100
28	125	100
29	125	100
30	125	100
31	125	100
32	125	100
33	125	100
34	125	100
35	125	100
36	125	100
37	125	100
38	125	100
39	125	100
40	125	100
41	125	100
42	125	100
43	125	95
44	125	100
45	125	100
46	125	95
47	125	100
48	125	100
49	125	100
50	125	100
51	125	100
52	125	100
53	125	75
54	125	100
55	125	100
56	125	100
57	125	100
58	125	100
59	125	100
60	125	100
61	125	100
62	125	100
63	125	100
64	125	100
65	125	100
66	125	100
67	125	100
68	125	100
69	125	100
70	125	100

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
71	125	100
72	125	100
73	125	100
74	125	100
75	125	100
76	125	100
Kommerziell erhältliches Mittel Triadimephon ^{*)}	125	100
Vergleich (nicht behandelt)		0

^{*)} Das kommerziell erhältliche Produkt Triadimephon enthält, als Aktivsubstanz, die Verbindung gemäß folgender Formel:



Beispiel 19

Untersuchung des Wirkungseffektes gegen *Sphaerotheca fuliginea* an Gurken.

Auf Gurkenpflanzen im Zweitblattstadium (Varietät: SAGAMI HAMPAKU, eine Pflanze pro Topf, 3 Töpfe pro Untersuchung), welche Pflanzen in unglasierten Töpfen von 10 cm Durchmesser gezüchtet worden waren, wurden jeweils 5 ml eines verdünnten, benetzbaren Pulvers, wie dasjenige aus Beispiel 15, verdünnt mit Wasser zu einer gegebenen Konzentration, gespritzt. Nachdem die Suspension an der Luft getrocknet war, wurden die Pflanzen mit Sporen von *Sphaerotheca fuliginea* in Kontakt gebracht. Diese Sporen wurden auf befallenen Gurkenblättern abgepinselt. Die inokulierten Pflanzen wurden hierauf in das Treibhaus gegeben.

Am Tag nach 9 bis 11 Tagen Inokulation wurde der Grad des Befalls auf den Gurkenpflanzen untersucht, und zwar gemäß den im folgenden definierten Untersuchungskriterien. Zugleich wurde der Kontrollwert für die Fungizidzusammensetzung gemäß der unten folgenden Formel berechnet:

Untersuchungskriterien:

Grad des Befalls	Ausdehnung der Krankheit
0	nicht angegriffen
0,5	weniger als 10 % der Fläche angegriffen
1	10 % bis 20 % der Fläche angegriffen
2	20 % bis 40 % der Fläche angegriffen
3	40 % bis 60 % der Fläche angegriffen
4	60 % bis 80 % der Fläche angegriffen
5	über 80 % der Fläche angegriffen

$$\text{Kontrollwert} = \left(1 - \frac{\text{Grad des Befalls bei Behandlung}}{\text{Grad des Befalls bei Vergleich}} \right) \times 100 (\%)$$

Die Resultate der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
1	125	100
2	125	100
3	125	100
4	125	100
5	125	100
6	125	100
7	125	100
8	125	100
9	125	100
10	125	100
11	125	100
12	125	100
13	125	100
14	125	100
15	125	100
16	125	100
17	125	100
Kommerziell erhältliches Mittel Triadimephon ^{*)}	125	100
Vergleich (nicht behandelt)		0

Beispiel 20

Untersuchung des Wirkungseffektes gegen *Puccinia recondita* an Weizen.

Auf junge Weizensetzlinge im Zweitblattstadium (Varietät: NORIN Nr. 64; 16 Setzlinge pro Topf; 3 Töpfe pro Untersuchung), welche Setzlinge in unglasierten Töpfen von 10 cm Durchmesser gezüchtet worden waren, wurden je 5 ml pro Topf eines verdünnten, benetzbaren Pulvers wie dasjenige aus Beispiel 15 (verdünnt mit Wasser bis auf eine vorgegebene Konzentration) mittels Spraysen aufgebracht.

Nachdem die Suspension an der Luft getrocknet war, wurde eine Suspension von Sommersporen von *Puccinia recondita* auf die Setzlinge in den Töpfen gesprüht. Die Sporen waren von entsprechend befallenen Weizenblättern gewonnen worden. Die Töpfe wurden hierauf 24 Stunden lang bei 20 bis 23 °C und bei hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt und dann in das Treibhaus versetzt. Am Tag nach 7 bis 10 Tagen Inokulation wurde der Grad des Befalls auf den Setzlingen untersucht und zwar gemäß den weiter unten angegebenen Untersuchungskriterien. Zugleich wurde der Kontrollwert der Fungizidzusammensetzung gemäß den ebenfalls unten angegebenen Formeln berechnet.

Untersuchungskriterien:

Grad des Befalls	Ausdehnung der Krankheit
0	nicht angegriffen
0,5	weniger als 10 % der Fläche angegriffen
1	10 % bis 20 % der Fläche angegriffen
2	20 % bis 40 % der Fläche angegriffen
3	40 % bis 60 % der Fläche angegriffen
4	60 % bis 80 % der Fläche angegriffen
5	über 80 % der Fläche angegriffen

$$\text{Kontrollwert} = \left(1 - \frac{\text{Grad des Befalls bei Behandlung}}{\text{Grad des Befalls bei Vergleich}} \right) \times 100 (\%)$$

Die Resultate der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
1	125	100
2	125	95
3	125	100
4	125	95
5	125	100
6	125	100
7	125	100
8	125	95
9	125	100
10	125	100
11	125	100
12	125	95
13	125	100
14	125	100
15	125	100
16	125	100
17	125	95
18	125	100
19	125	100
21	125	100
22	125	100
23	125	100
24	125	70
25	125	100
26	125	95
27	125	100
28	125	100
29	125	100
30	125	100
31	125	100
32	125	100
33	125	100
34	125	100
35	125	100
36	125	100
37	125	100
38	125	100
39	125	100
40	125	100
41	125	100
42	125	100
43	125	100
44	125	100
45	125	100
46	125	100
47	125	100
48	125	100

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
49	125	90
50	125	100
51	125	100
52	125	100
53	125	95
54	125	100
55	125	100
56	125	100
57	125	100
58	125	90
59	125	100
60	125	90
61	125	90
62	125	100
63	125	100
64	125	100
65	125	100
66	125	100
67	125	100
68	125	100
69	125	100
70	125	100
71	125	100
72	125	100
73	125	100
74	125	100
75	125	90
76	125	90
Kommerziell erhältliches Mittel Triadimephon*)	125	95
Vergleich (nicht behandelt)		0

Beispiel 21

Untersuchung des Wirkungseffektes gegen *Botrytis cinerea* an Bohnen (Kidney Bean).

Auf die Blätter von Bohnenpflanzen (Kidney Bean) beim ersten wahren Blätterstadium (Varietät: HONKINTOKI), welche Pflanzen in unglasierten Töpfen von 10 cm Durchmesser gezüchtet worden waren, wurden 5 ml pro Topf eines verdünnten, benetzten Pulvers wie dasjenige aus Beispiel 15, mit Wasser auf eine vorgegebene Konzentration verdünnt, mittels Sprays aufgebracht. Nachdem die Sprayflüssigkeit getrocknet war, wurden die damit behandelten Blätter mit runden Ausschnitten aus Agar mit einem Durchmesser von 4 mm, welches Agar die Pilze *Botrytis cinerea* enthielt, belegt. Die genannten Agarnährböden waren vorgängig 3 Tage lang bei 20°C kultiviert worden, wobei ein zuckerhaltiges Agar-Medium mit Kartoffelstärkelösung verwendet worden war. Diese Agar-Ausschnitte wurden direkt auf den mittleren Teil der Bohnenblätter appliziert, und die Pflanze wurde hierauf bei Temperaturen von 20 bis 22°C und unter einer hohen Luftfeuchtigkeit gehalten. Am dritten Tag der Inokulation wurde die Fläche des Krankheitsflecks auf den so behandelten Pflanzen verglichen mit demjenigen von nicht-vorbehandelten Pflanzen. Somit konnte der Grad des Befalles festgestellt werden; dies geschah spezifisch nach den weiter unten folgenden Untersuchungskriterien. Der Kontrollwert der Fungizidzusammensetzung wurde gemäß der ebenfalls unten folgenden Formel berechnet.

Untersuchungskriterien:

Grad des Befalls	Ausdehnung der Krankheit
0,5	Angriff nur gerade unter dem fungushaltigen Agar und auf den peripheren Teil rundherum weniger als 20 % der Fläche angegriffen
1	20 % bis 40 % der Fläche angegriffen
2	40 % bis 60 % der Fläche angegriffen
3	60 % bis 80 % der Fläche angegriffen
4	über 80 % der Fläche angegriffen

$$\text{Kontrollwert} = \left(1 - \frac{\text{Grad des Befalls bei Behandlung}}{\text{Grad des Befalls bei Vergleich}} \right) \times 100 (\%)$$

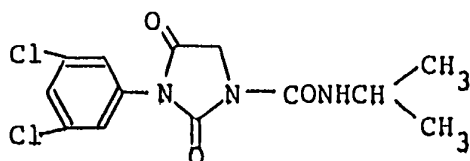
Die Resultate der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	90
4	500	80
5	500	100
6	500	100
7	500	70
8	500	70
9	500	100
10	500	100
11	500	85
12	500	80
13	500	100
14	500	100
15	500	90
16	500	100
17	500	80
18	500	100
19	500	100
21	500	100
22	500	65
23	500	100
24	500	90
25	500	85
27	500	100
28	500	90
29	500	100
30	500	100
31	500	60
32	500	100
33	500	85
37	500	100
38	500	100
39	500	75
41	500	100
42	500	100
44	500	100
45	500	100
46	500	70
47	500	60
48	500	100
49	500	100
50	500	100
54	500	100
55	500	100
56	500	95
57	500	70

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
58	500	70
59	500	80
60	500	80
61	500	85
62	500	100
63	500	100
64	500	80
65	500	100
66	500	60
67	500	100
68	500	60
69	500	100
70	500	65
71	500	100
72	500	100
73	500	80
74	500	60
75	500	85
76	500	60
Kommerziell erhältliches Mittel Rovral ^{a)}	500	100

^{a)} Das kommerziell erhältliche Mittel Rovral enthält, als Aktivsubstanz, die Verbindung gemäß der folgenden Formel:



Beispiel 22

Untersuchung des Wirkungseffektes gegen *Cochliobolus miyabeanus* an Reispflanzen.

In unglasierten Töpfen von 10 cm Durchmesser wurden jeweils 16 Reissamen (Varietät: SASANISHIKI) gesät. Zur Zeit, da die Setzlinge 4 bis 5 Blätter zeigten, wurden sie mit einem verdünnten, benetzbaren Pulver wie dasjenige aus Beispiel 15, welches mit Wasser auf eine vorgegebene Konzentration verdünnt worden war, bespritzt.

Nachdem das Mittel auf den Blättern getrocknet war, wurden pro Topf 5 ml einer Suspension der Sporen von *Cochliobolus miyabeanus* auf die vorbehandelten Setzlinge gesprüht. Die genannten Sporen waren im vornherein kultiviert worden. In der aufgesprühten Suspension waren unter dem Mikroskop bei 150facher Vergrößerung pro Feld jeweils 15 Sporen des Fungus gefunden worden.

Gleich nach der Inokulation wurden die so behandelten Töpfe in einen Inokulationsraum bei 25°C und mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gegeben. Darin wurden sie 2 Tage lang belassen und hierauf in das Treibhaus versetzt. Am 5. Tag der Inokulation wurden die Anzahl Krankheitsflecken auf 10 Blättern pro Topf bestimmt und daraus der sogenannte Kontrollwert für die Fungizid-Zusammensetzung gemäß folgender Formel berechnet:

$$\text{Kontrollwert} = \left(1 - \frac{\text{Anzahl Krankheitsflecke bei vorbehandelten Pflanzen}}{\text{Anzahl Krankheitsflecke bei nicht-behandelten Pflanzen (Kontrolle)}} \right) \times 100 (\%)$$

Die Resultate der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Konzentration (ppm)	Kontrollwert (%)
1	125	100
2	125	100
3	125	100
4	125	100
5	125	100
6	125	100
7	125	100
8	125	100
9	125	100
10	125	100
11	125	100
12	125	100
13	125	100
14	125	95
15	125	90
16	125	100
17	125	100
Kommerziell erhältl. Mittel: Rovral	125	85
Vergleich (nicht behandelt)		0

Beispiel 23

Untersuchung des Wirkungseffektes gegen verschiedene pathogene Fungi
In diesem Beispiel werden die Resultate von die fungizide Wirkung betreffenden Untersuchungen mit den erfindungsgemäßen Azol-Derivaten gegen verschiedene pflanzenpathogene Fungi angegeben.
Die Untersuchungsmethode war dabei jeweils die folgende:
Die erfindungsgemäße Verbindung wird in Dimethylsulfoxid gelöst, und zwar bis zu einer vorgegebenen Konzentration. 0,6 ml dieser Lösung werden in 60 ml PAS-Kulturen gelöst. Das Medium wird dabei in 100-ml-Kolben auf 60°C erwärmt. Die so gebildete Mischung wird nun auf flache Glasschalen gegeben, wo sie bei Raumtemperatur zu flachen Kulturböden, welche je eine erfindungsgemäße Verbindung enthalten, erstarren.
Daneben werden verschiedene Pflanzenfungi kultiviert, und zwar in ähnlichen Kulturen, aber ohne die genannten Verbindungen. Daraus werden jeweils Rondellen von 4 mm Durchmesser geschnitten und mitten auf die oben beschriebenen Kulturmedien mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gelegt. Das Präparat wird nach der Inokulation ein bis drei Tage unter geeigneten Bedingungen aufbewahrt, worauf die eigentliche Bestimmung des Wirkungseffektes der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt. Dazu werden die mittleren Durchmesser der sich bildenden Pilzkulturen, einmal auf den Nährböden mit erfindungsgemäßen Verbindungen und einmal auf einem analogen Nährboden ohne Verbindung, gemessen. Dann wird gemäß der folgenden Formel der Inhibitionsgrad für die verschiedenen Verbindungen gegenüber den untersuchten Fungi berechnet:

$$R = (dc - dt) \times 100/dc.$$

In der Formel bedeuten:

R	Inhibitionsgrad,
dc	Durchmesser der Pilzkolonie auf dem Nährmedium ohne verbindungsgemäße Verbindung,
dt	Durchmesser der Pilzkolonie auf dem Nährmedium, welcher eine der erfindungsgemäßen Verbindungen enthält.

Die Resultate werden in 5 Kategorien nach der im folgenden angegebenen Kriterienskala aufgeteilt:

- 5: R 90–100 %
- 4: R 70– 90 %
- 3: R 40– 70 %
- 2: R 20– 40 %
- 1: R 20 %

Die oben genannten Resultate sind in der folgenden Tabelle 11 zusammengestellt:

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Unters. Verb. (Nr. gem. Tabelle 1)	Konzentration ($\mu\text{g/ml}$)	Untersuchter Fungus															A.m.	G.c.
		P.n.	C.m.	G.f.	H.s.	R.s.	Bo.c.	S.s.	F.n.	F.c.	F.r.	C.l.	C.b.	S.c.	V.m.	A.k.		
18	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
19	100	5	5	5	4	4	5	4	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
20	100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
21	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
22	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
23	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
24	100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
25	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
26	100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
27	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
28	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
29	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
30	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
31	100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
32	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
33	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
34	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
35	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Unters. Verb. Konzentration (Nr. gem. Tabelle I)		Untersuchter Fungus																
		P. o.	C. m.	G. f.	H. s.	R. s.	Bo. c.	S. s.	F. n.	F. c.	F. r.	C. i.	C. b.	S. c.	V. m.	A. k.	A. m.	G. c.
36	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
37	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
38	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
39	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
40	100	5	5	4	5	5	5	4	4	4	4	5	3	5	5	4	5	5
41	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
42	100	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
43	100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
44	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
45	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
46	100	5	4	5	5	3	5	5	4	4	4	5	5	5	5	4	4	5
47	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
48	100	5	5	4	5	5	4	4	4	4	4	5	5	5	5	4	5	5
49	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
50	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
51	100	5	4	5	5	4	5	5	4	-4	4	5	4	5	5	4	4	5
52	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
53	100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
54	100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	4	5	5	4	4	5

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Unters. Verb. (Nr. gem. Tabelle 1)		Konzentration (µg/ml)	Untersuchter Fungus																	
			P.O.	C.m.	G.f.	H.S.	R.S.	Bo.C.	S.S.	F.n.	F.c.	F.r.	C.I.	C.b.	S.C.	V.m.	A.k.	A.m.	G.C.	
55		100	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4	5
56		100	5	4	5	5	4	5	5	4	4	4	5	3	5	5	5	3	3	5
57		100	5	4	5	5	4	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4	5
58		100	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	3	3	5
59		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
60		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4	5
61		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4	5
62		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4	5
63		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
64		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
65		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
66		100	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
67		100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
68		100	5	5	5	5	3	5	5	4	4	4	5	5	5	5	5	4	4	5
69		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
70		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
71		100	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
75		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4	5
76		100	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4	5

Die Abkürzungen in Tabelle 11 stehen dabei für die folgenden Fungi:

P. o.:	<i>Pyricularia oryzae</i> an Reis
C. m.:	<i>Colchliobolus miyabeanus</i> an Reis
G. f.:	<i>Gibberella fujikuroi</i> an Reis
H. s.:	<i>Helminthosporium sigmoideum</i> an Reis
R. s.:	<i>Rhizoctonia solani</i> an Reis
Bo. c.:	<i>Botrytis cinerea</i>
S. s.:	<i>Sclerotinia sclerotium</i>
F. n.:	<i>Fusarium oxysporum</i> f. <i>niveum</i> an Wassermelone
F. c.:	<i>Fusarium oxysporum</i> f. <i>cucumerinum</i> an Gurke
F. r.:	<i>Fusarium oxysporum</i> f. <i>raphani</i> an japanischem Rettich
C. l.:	<i>Colletotrichum lagenarium</i> an Melone
C. b.:	<i>Cercospora beticola</i> an Zuckerrübe
S. c.:	<i>Sclerotinia cinerea</i> an Pfirsich
V. m.:	<i>Valsa mali</i> an Apfel
A. m.:	<i>Alternaria mali</i> an Apfel
A. k.:	<i>Alternaria alternata</i> (kikuchiana) an Birne
G. c.:	<i>Glomerella cingulata</i> an Traube

IV

Beispiele von agrikulturellen und hortikulturellen Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachses; diese Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Azol-Derivate als Aktivsubstanzen

Beispiel 24

Benetzbares Pulver

50 Gewichtsteile eines erfindungsgemäßen Azol-Derivates (speziell die Verbindung 3 in Tabelle 1), 5 Gewichtsteile eines Salzes der Ligninsulfonsäure, 3 Gewichtsteile eines Salzes einer Alkylsulfonsäure und 42 Gewichtsteile Kieselgur wurden gemischt und pulverisiert. Erhalten wurde eine Zusammensetzung, welche mit Wasser benetzbar ist. Die Zusammensetzung wird nach dem Verdünnen mit Wasser eingesetzt.

Beispiel 25

Emulgierbares Konzentrat

25 Gewichtsteile eines erfindungsgemäßen Azol-Derivates (speziell die Verbindung 20 in Tabelle 1), 65 Gewichtsteile Xylol und 10 Gewichtsteile Polyoxyäthylenalkylaryläther wurden homogen gemischt, wodurch eine emulgierbare Zusammensetzung in Form eines Konzentrates erhalten wurde. Die Zusammensetzung wird nach dem Verdünnen mit Wasser eingesetzt.

Beispiel 26

Pulver

8 Gewichtsteile eines erfindungsgemäßen Azol-Derivates (speziell die Verbindung 11 in Tabelle 1), 40 Gewichtsteile Bentonit, 45 Gewichtsteile Ton und 7 Gewichtsteile eines Salzes der Ligninsulfonsäure wurden homogen vermischt. Dazu wurde Wasser gegeben und die Mischung nach Durchkneten in einem Granulator extrudiert. Das Granulatmaterial wurde getrocknet; man erhielt so eine Zusammensetzung in Form eines Pulvers.

Beispiel 27

Untersuchung des Wirkungseffektes hinsichtlich der Wachstumsregulierung der erfindungsgemäßen Verbindungen auf Reispflanzen

In Glasschalen von 8,5cm Durchmesser wurden 10ml je einer Lösung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 10ppm gegeben. In die gleichen Glasschalen wurden je 10 Reissamen gegeben (Varietät: SASANISHIKI). Nun wurden die Glasschalen 7 Tage lang bei 27°C gehalten, um die Samen zum Keimen zu bringen. Nach einer gewissen Zeit wurden die mittleren Höhen der Pflanzen gemessen und mit entsprechenden Pflanzen ohne Zugabe erfindungsgemäßer Verbindungen verglichen. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle 12 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle 12 ersichtlich ist, zeigen alle untersuchten erfindungsgemäßen Azol-Derivate eine ausgeprägte Beeinträchtigung des Wachstums der Pflanzen, ohne irgendwelche Phytotoxizität zu zeigen.

Tabelle 12

Untersuchte Verbindung (Nr. gemäß Tabelle 1)	Wachstums- Verhinderung	Phototoxizität
1	84,2	none
2	63,8	none
3	71,8	none
4	70,0	none
5	70,0	none
6	74,6	none
7	85,9	none
8	72,3	none
9	75,7	none
10	79,7	none
11	76,8	none
12	67,2	none
13	87,0	none
14	76,8	none
15	77,4	none
16	84,2	none
17	76,8	none

45 289523

Fig. 1

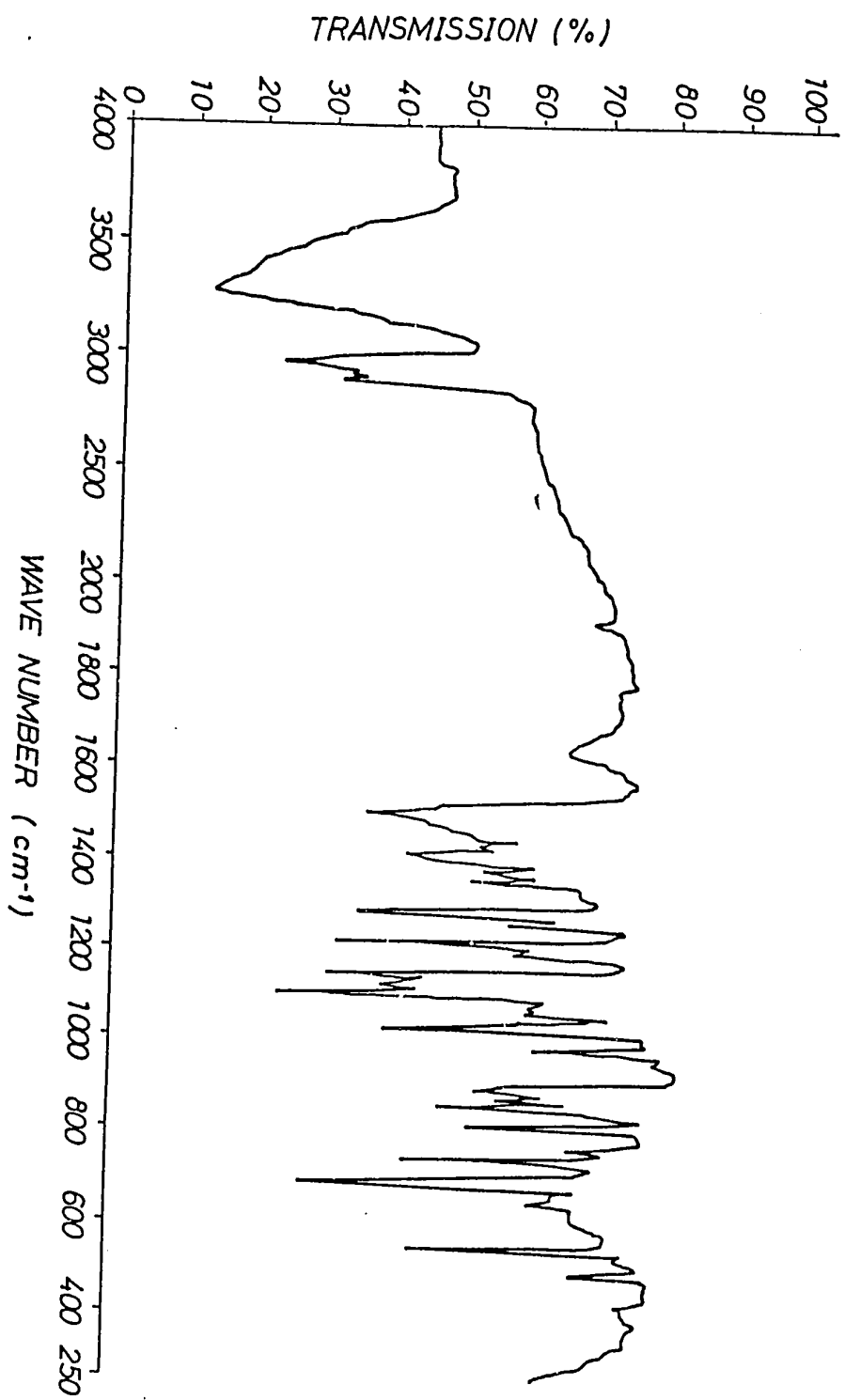
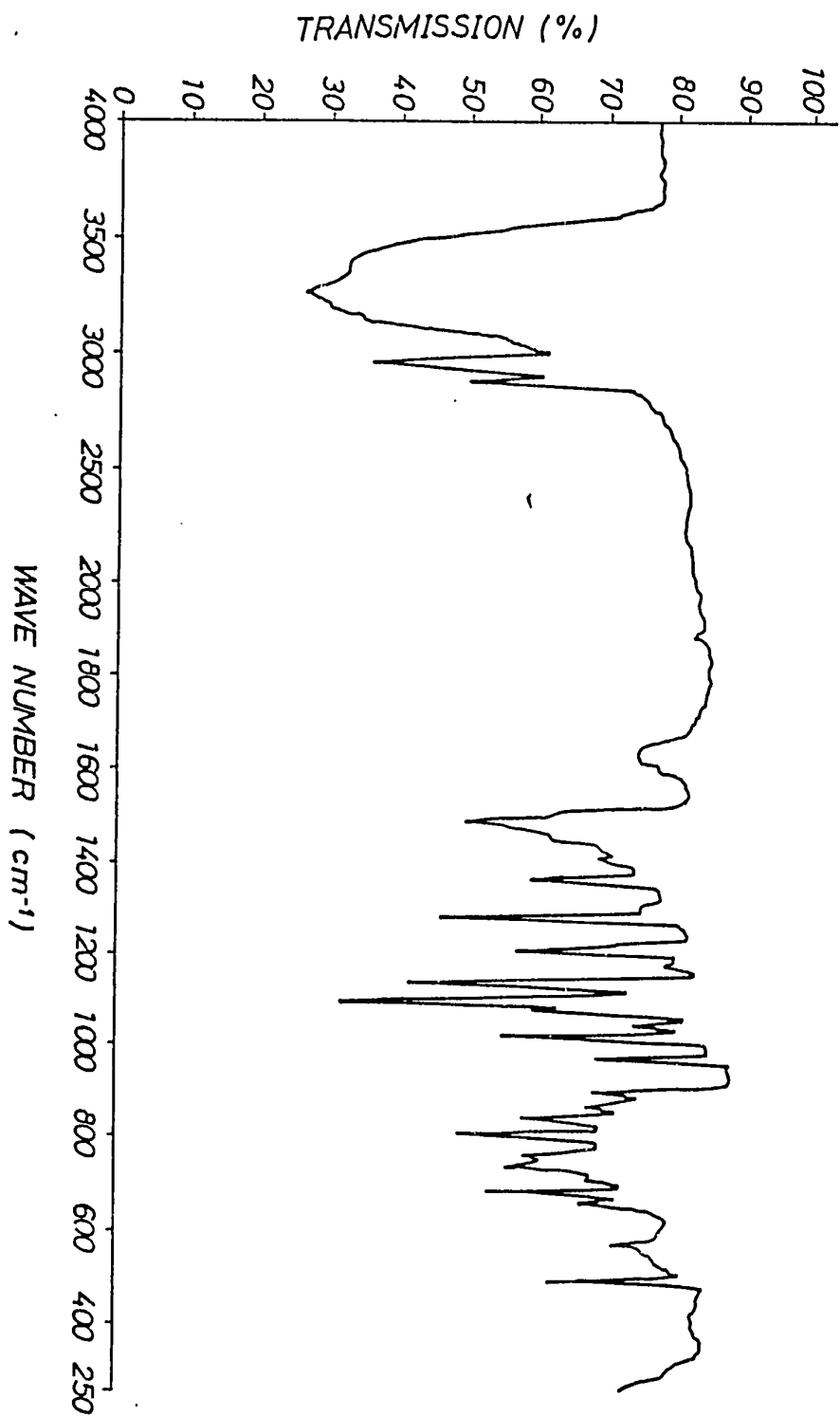


Fig. 2



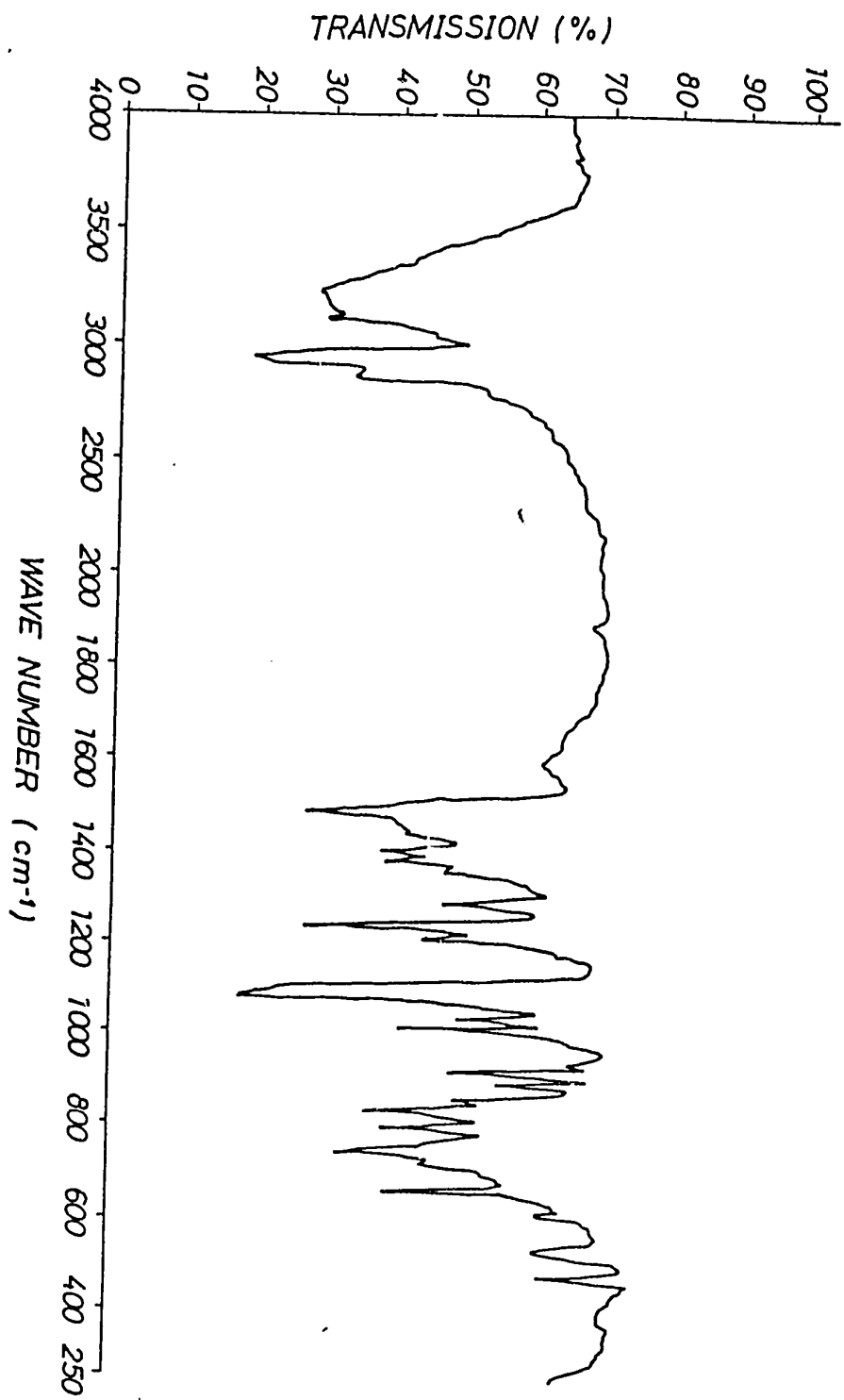


Fig. 3

48 289523

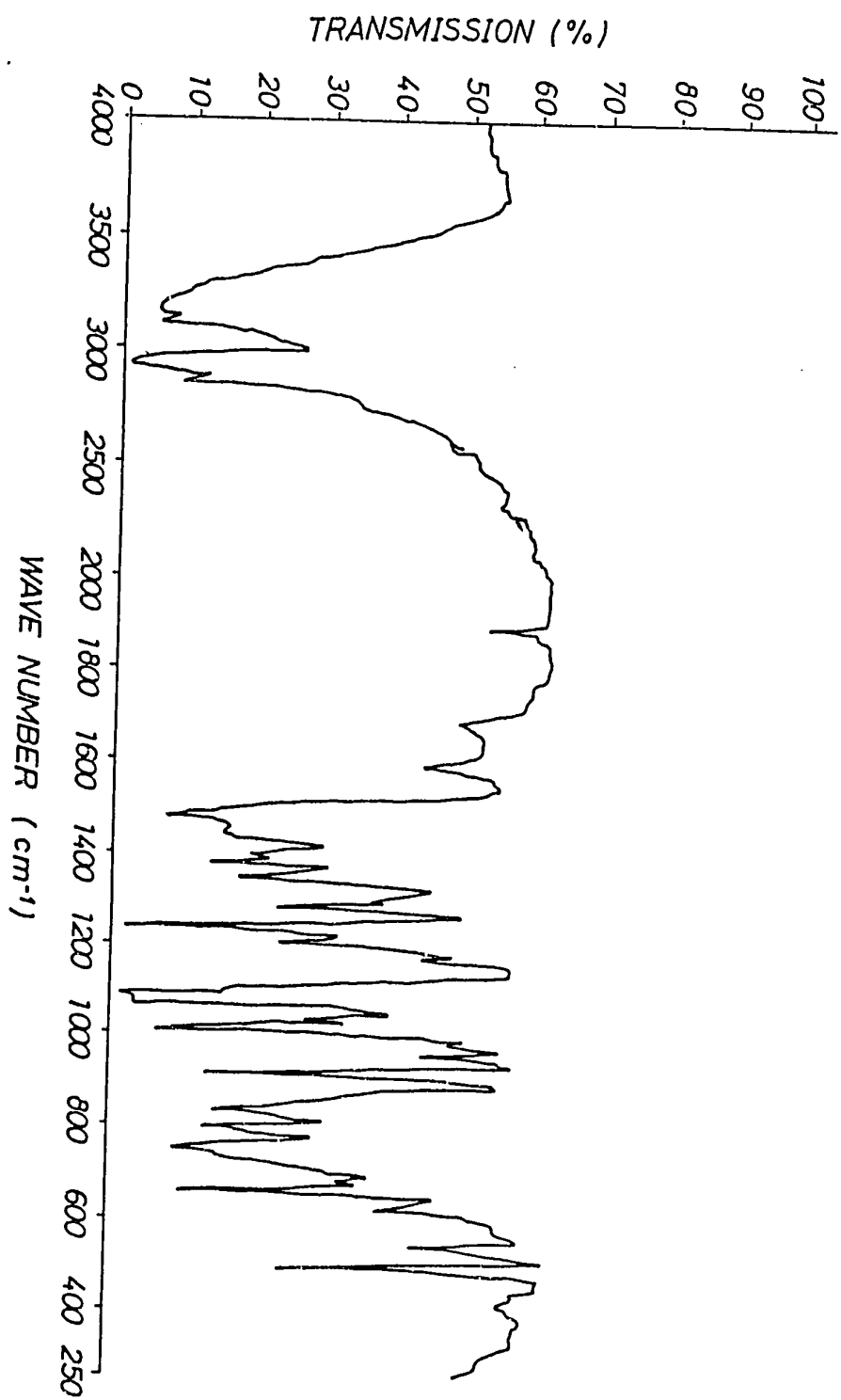


Fig. 4

49 289523

Fig. 5

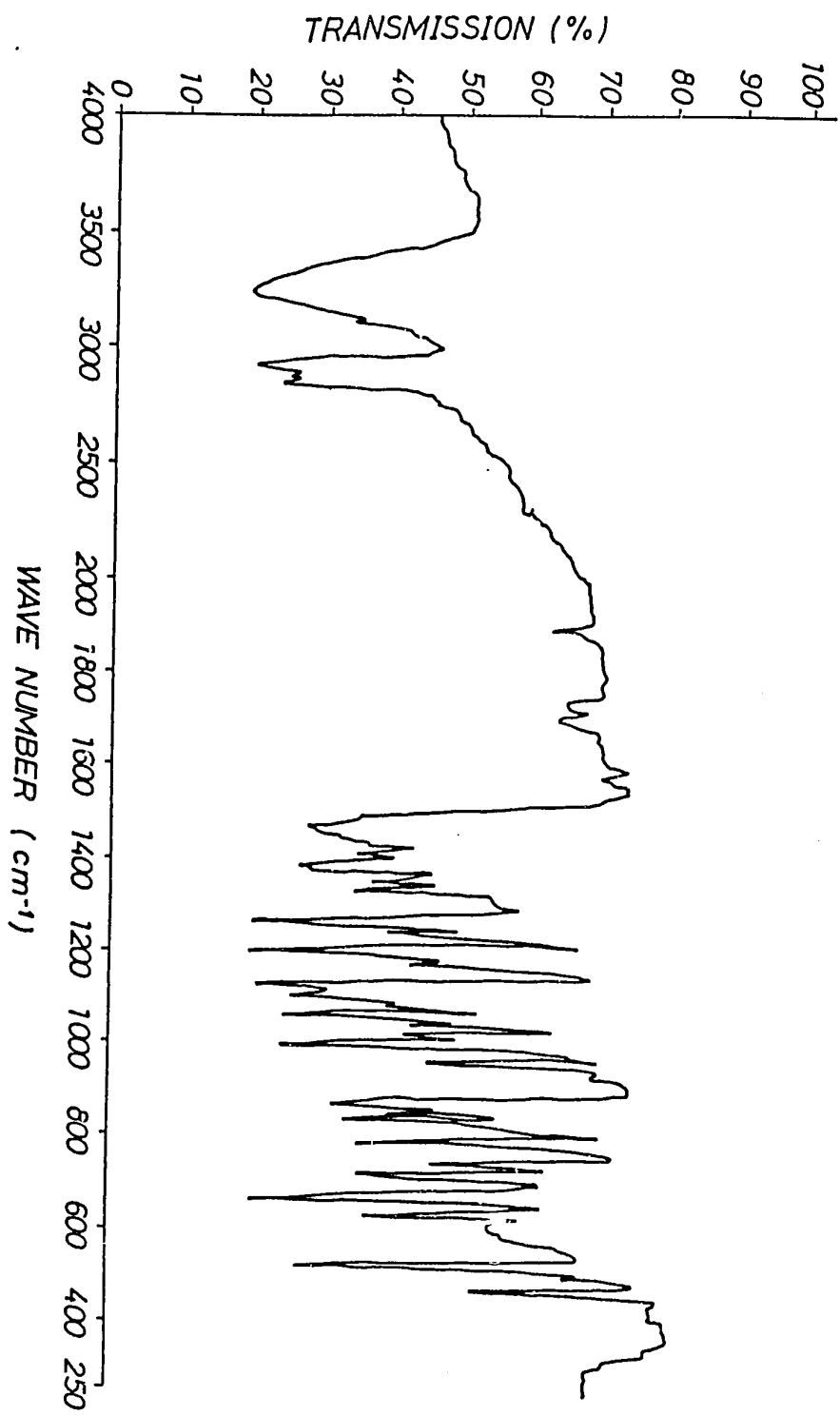


Fig. 6

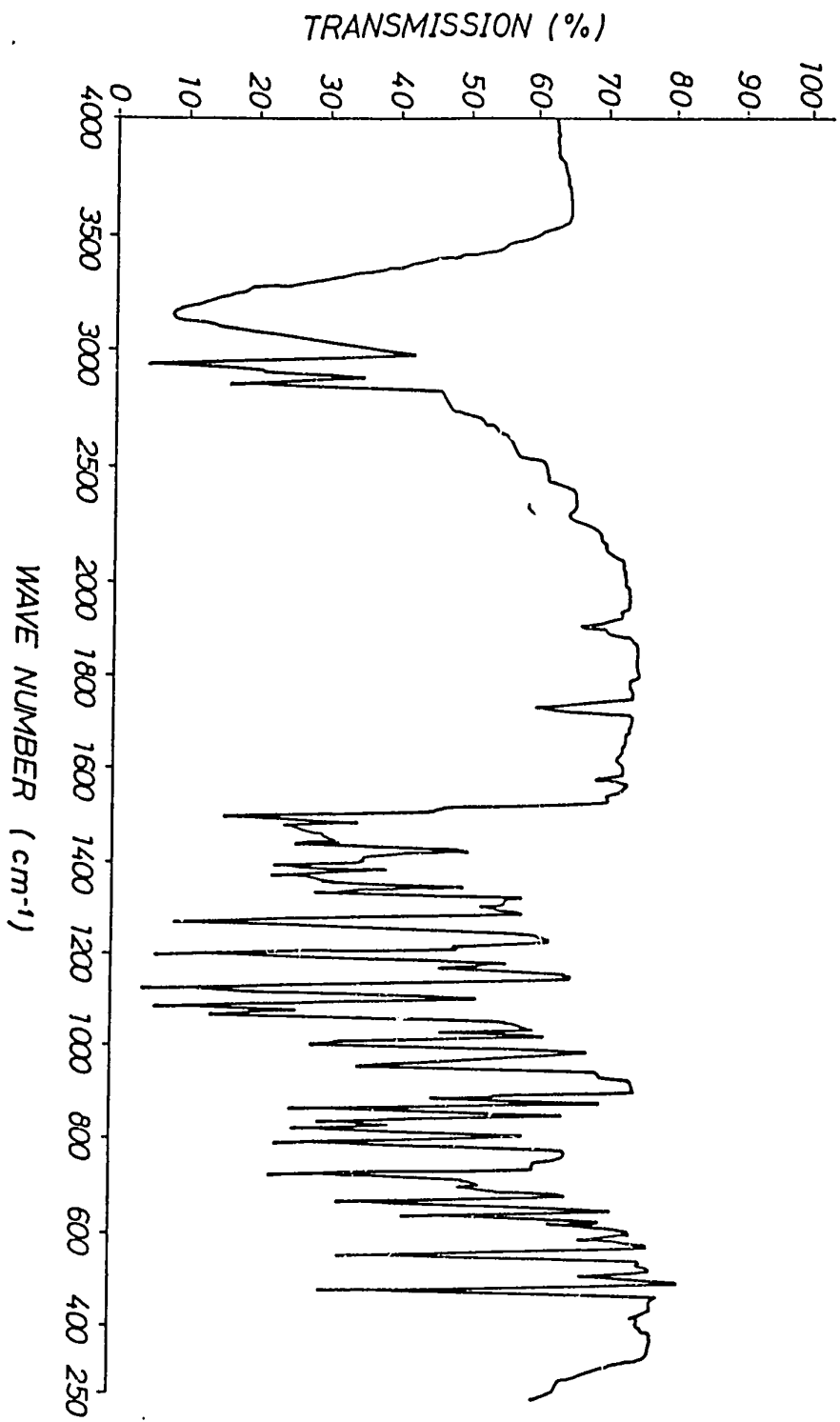
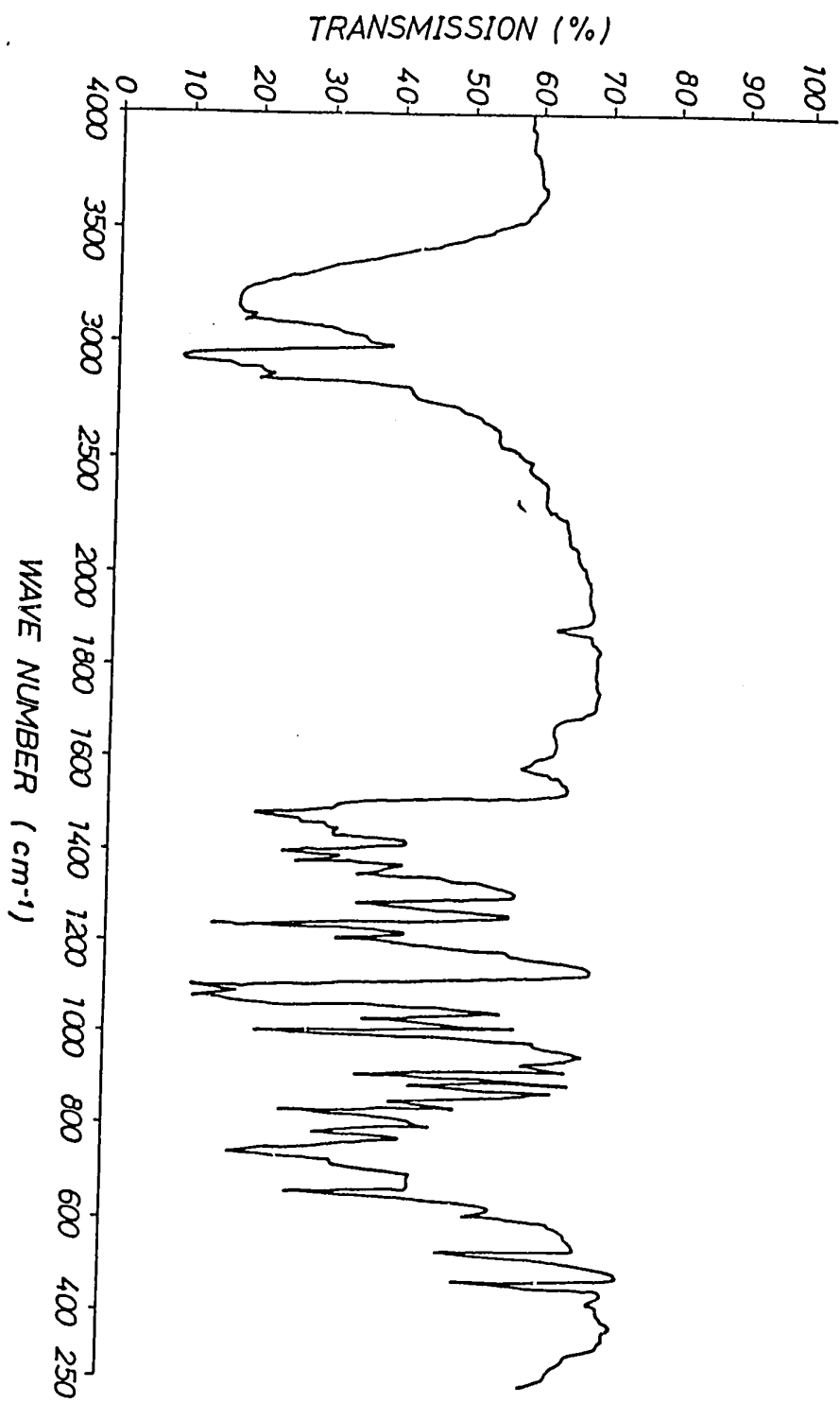


Fig.7



52 289523

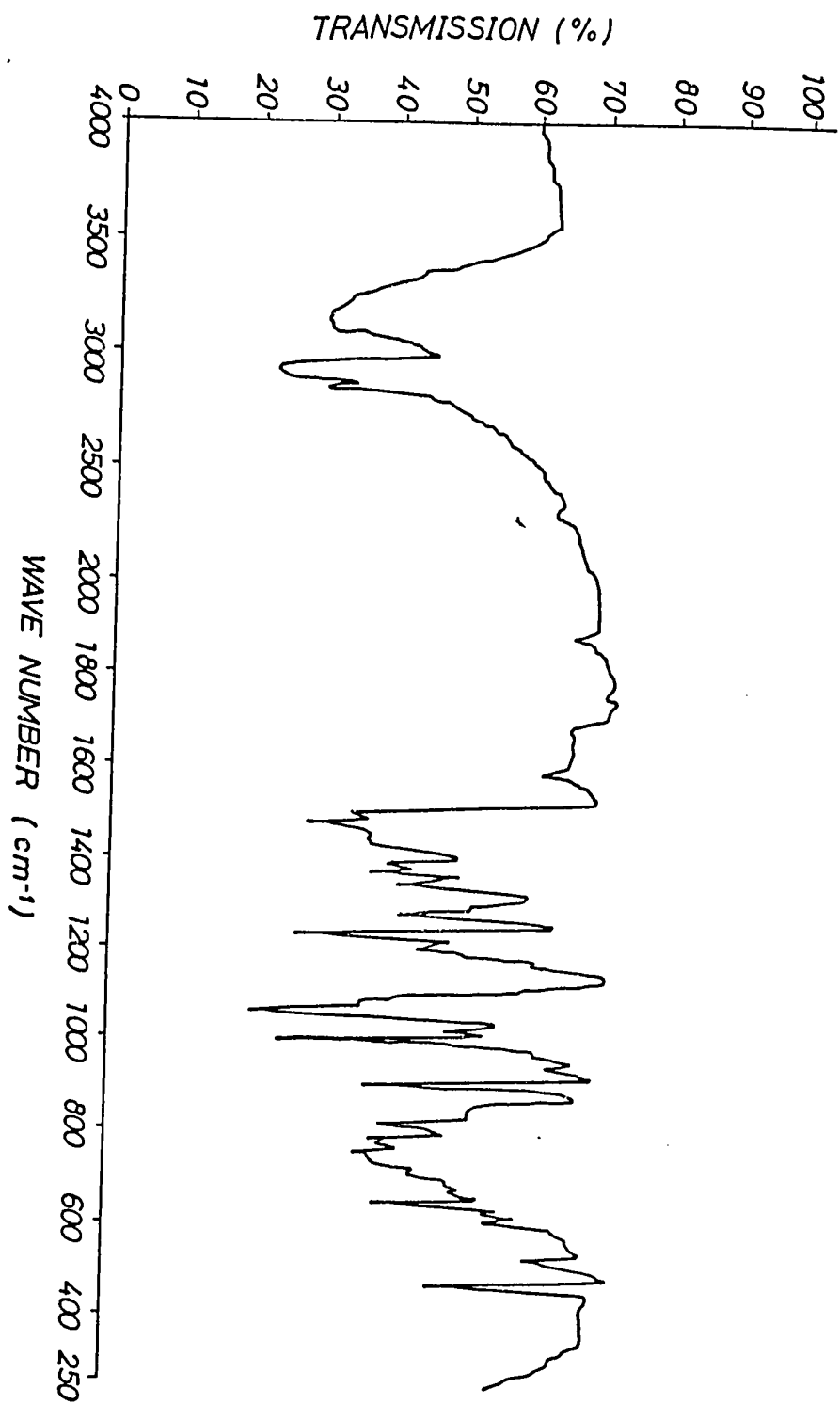


Fig. 8

Fig. 9

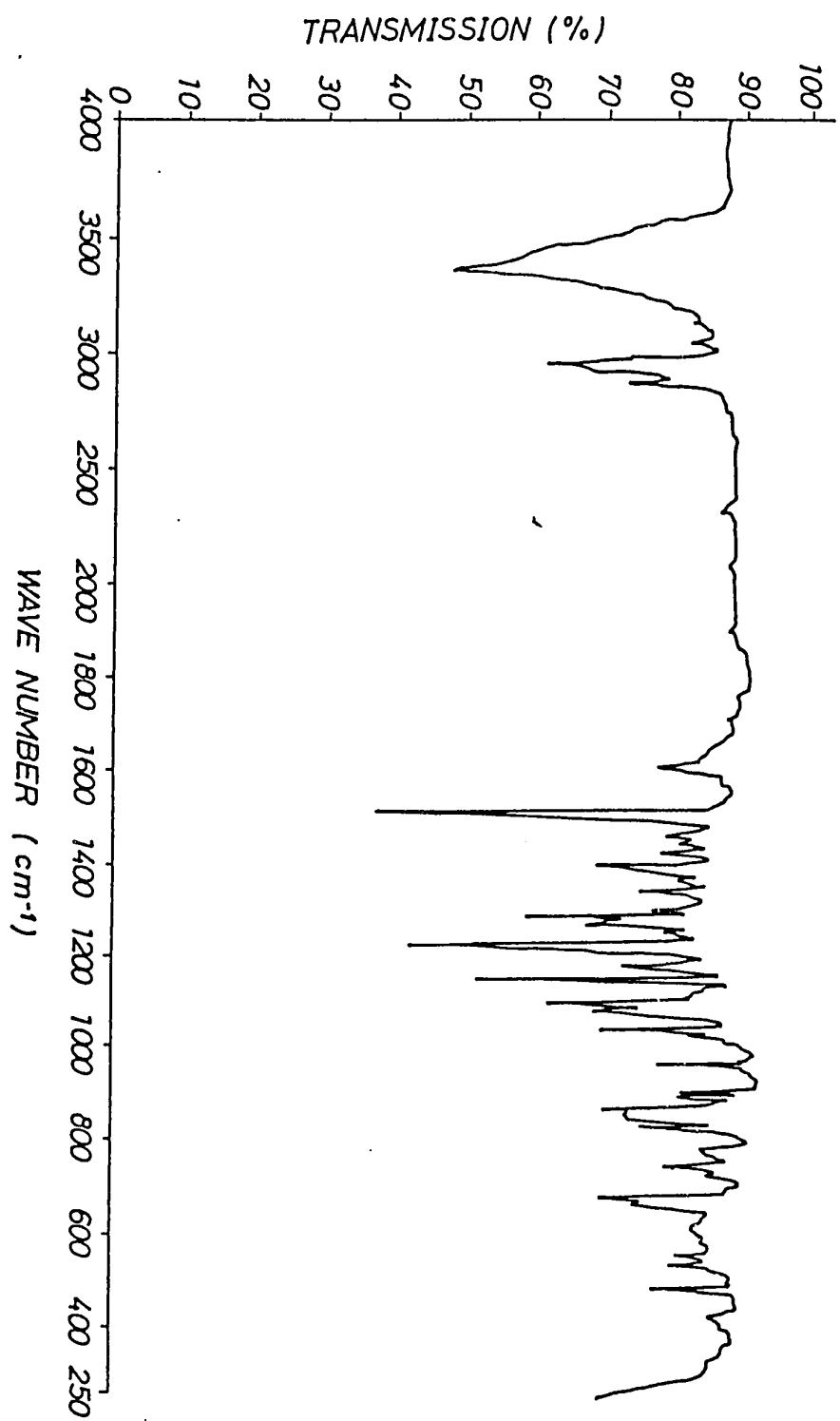
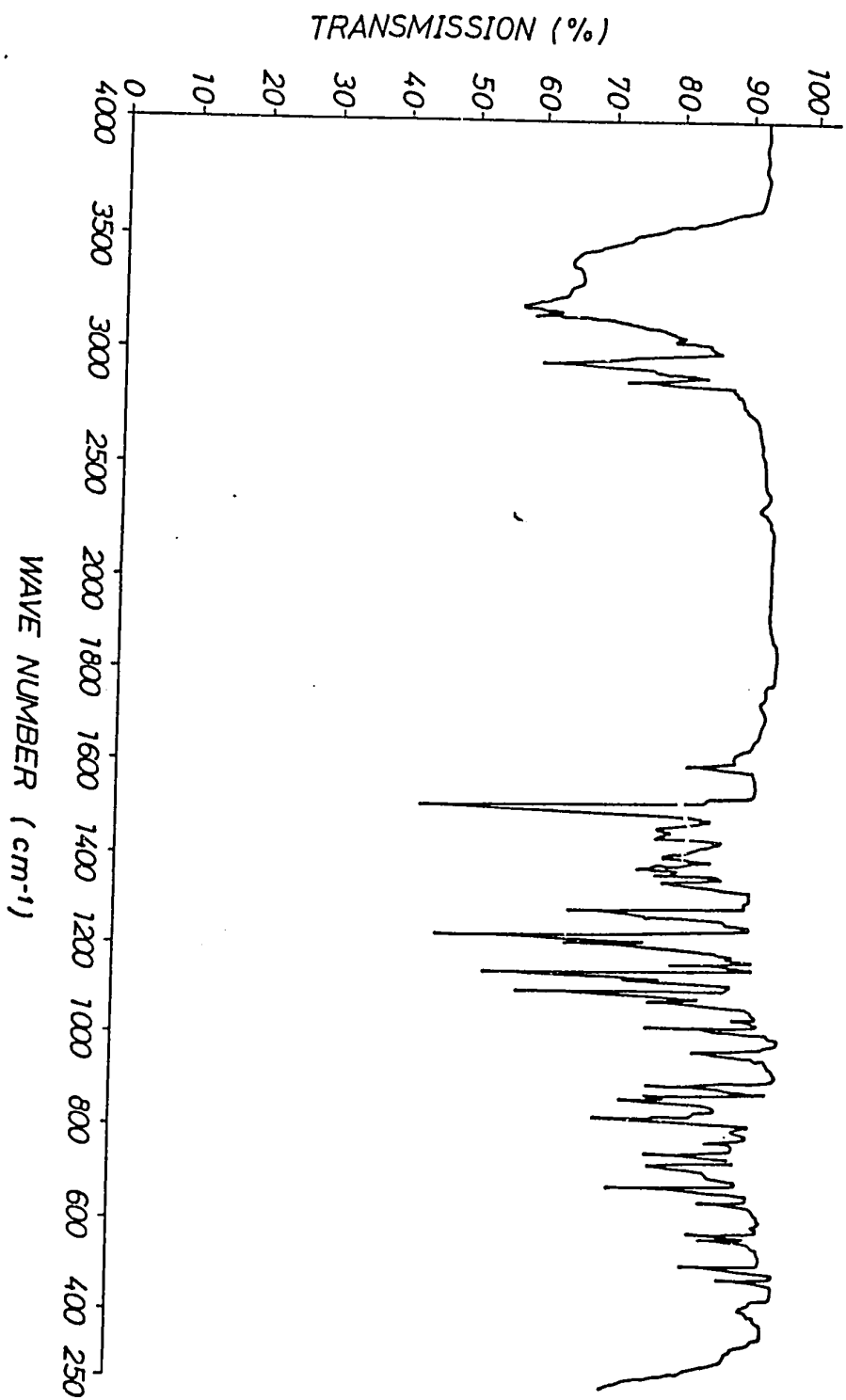


Fig. 10



55 289523

Fig.11

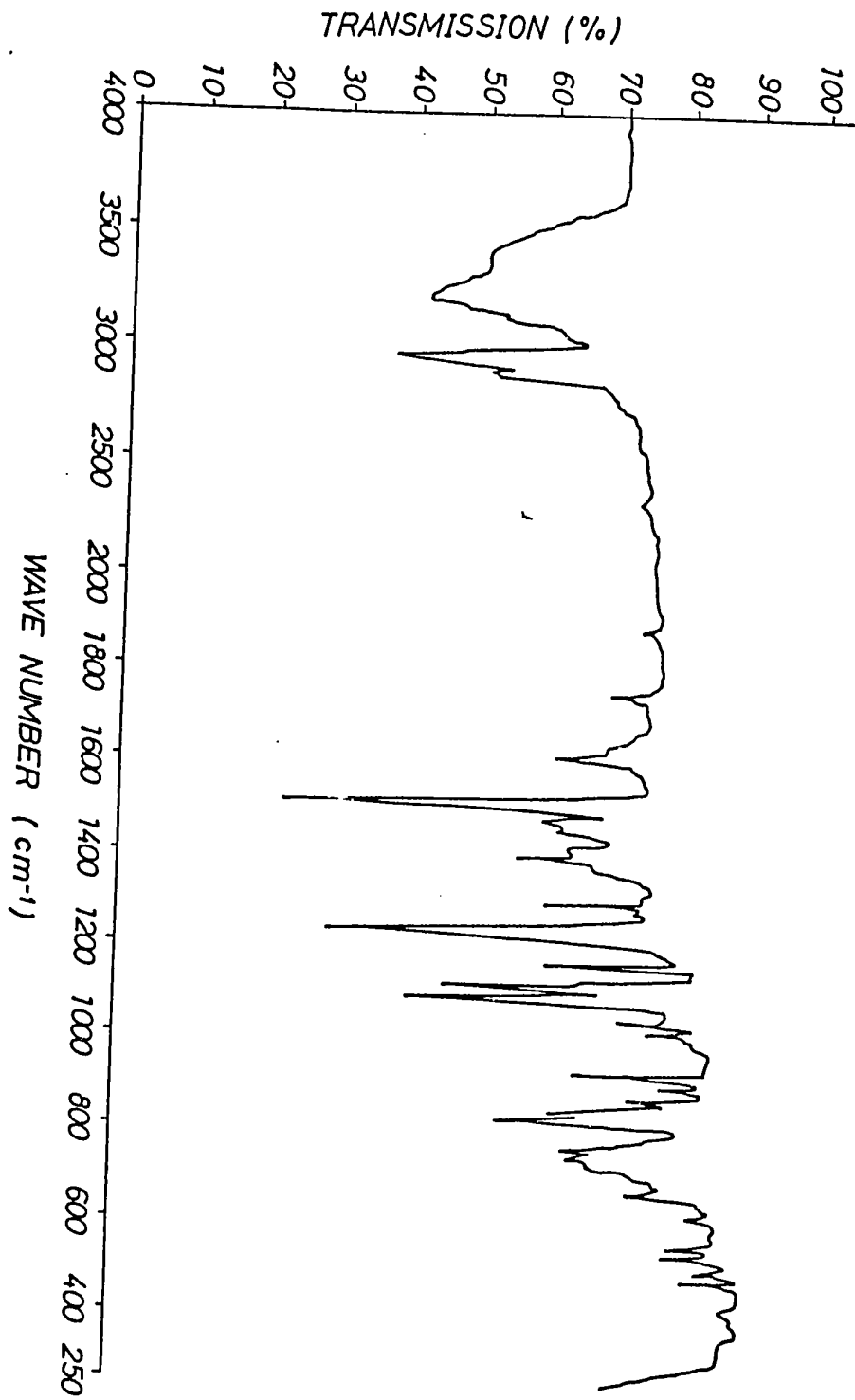


Fig.12

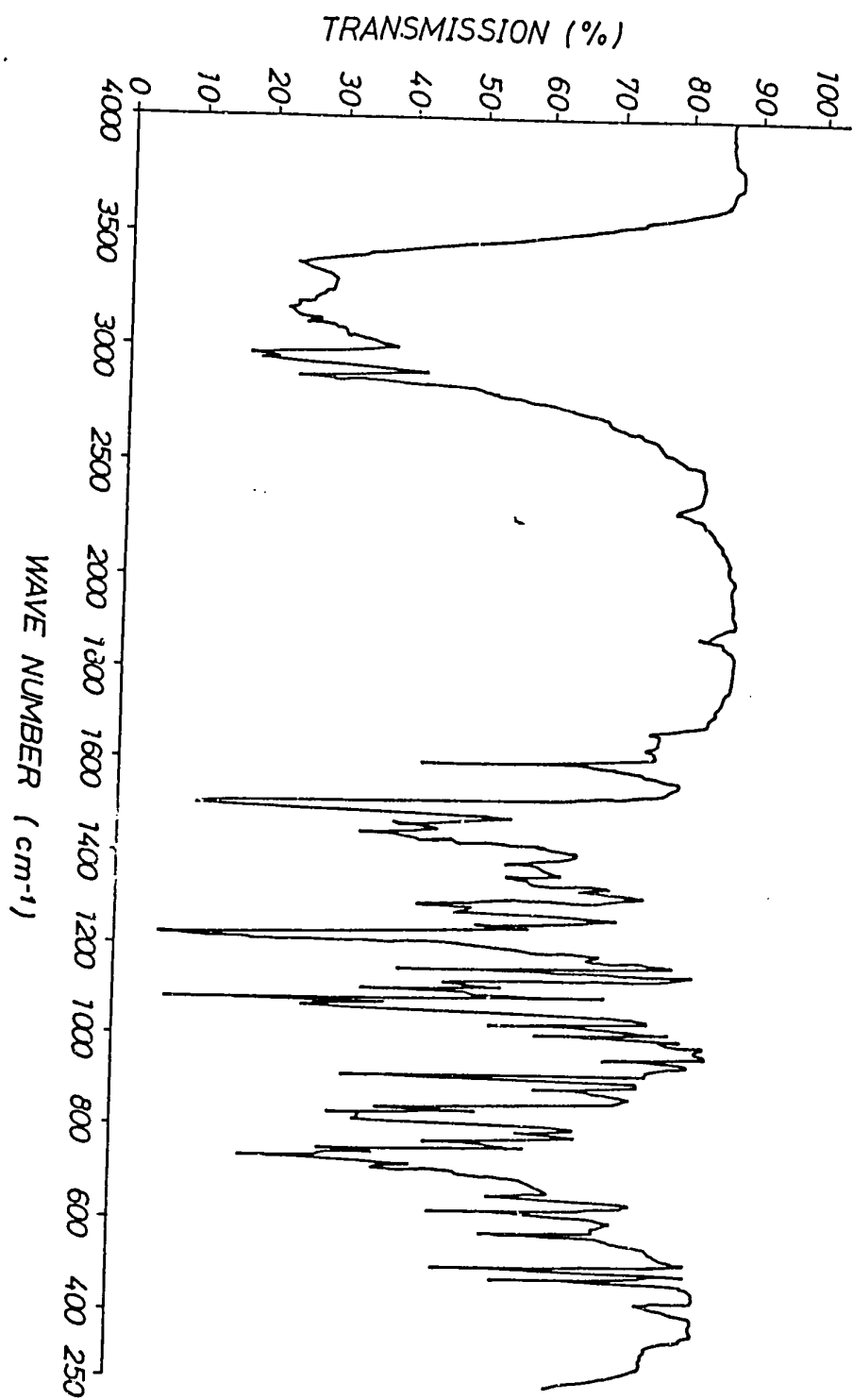
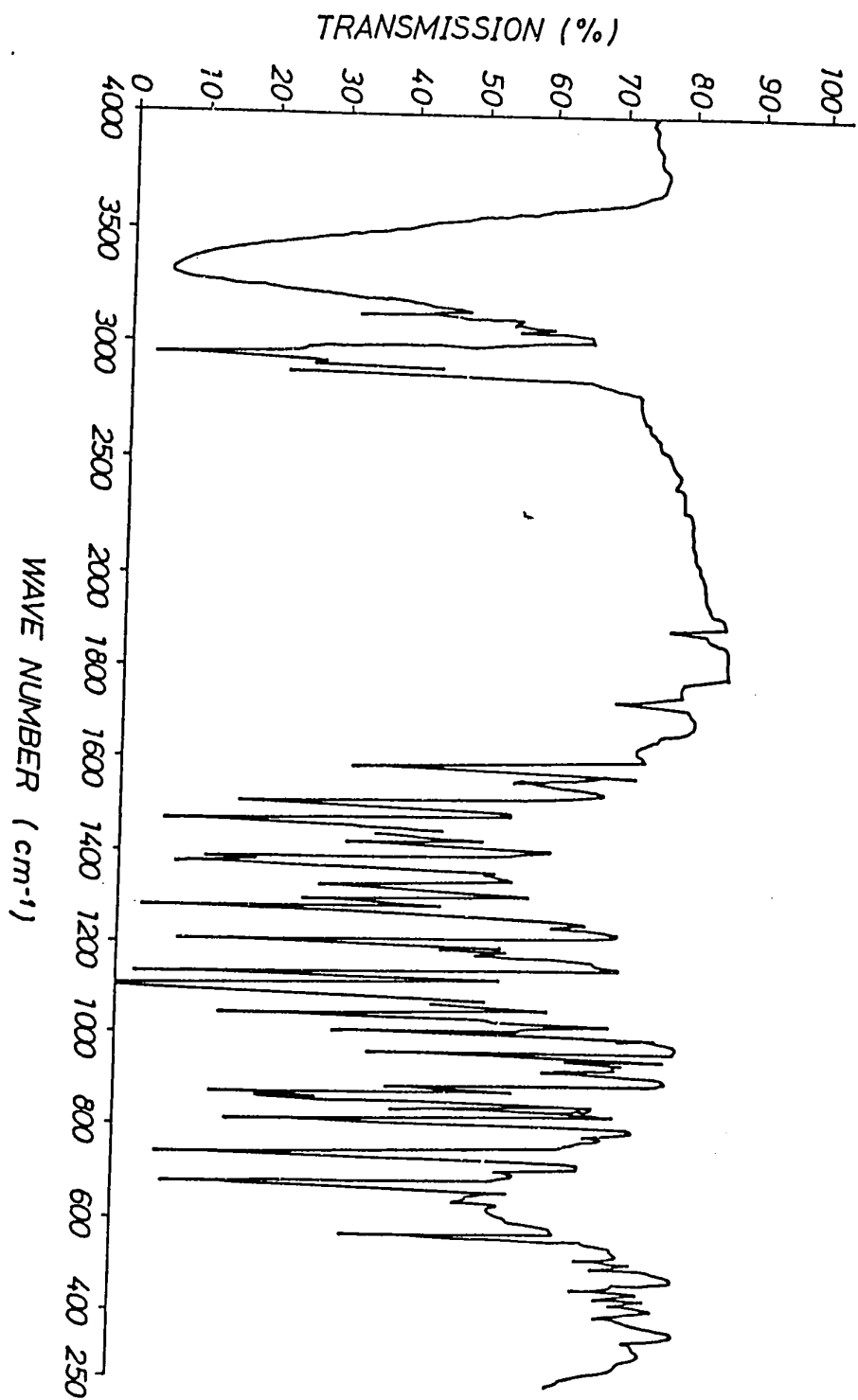
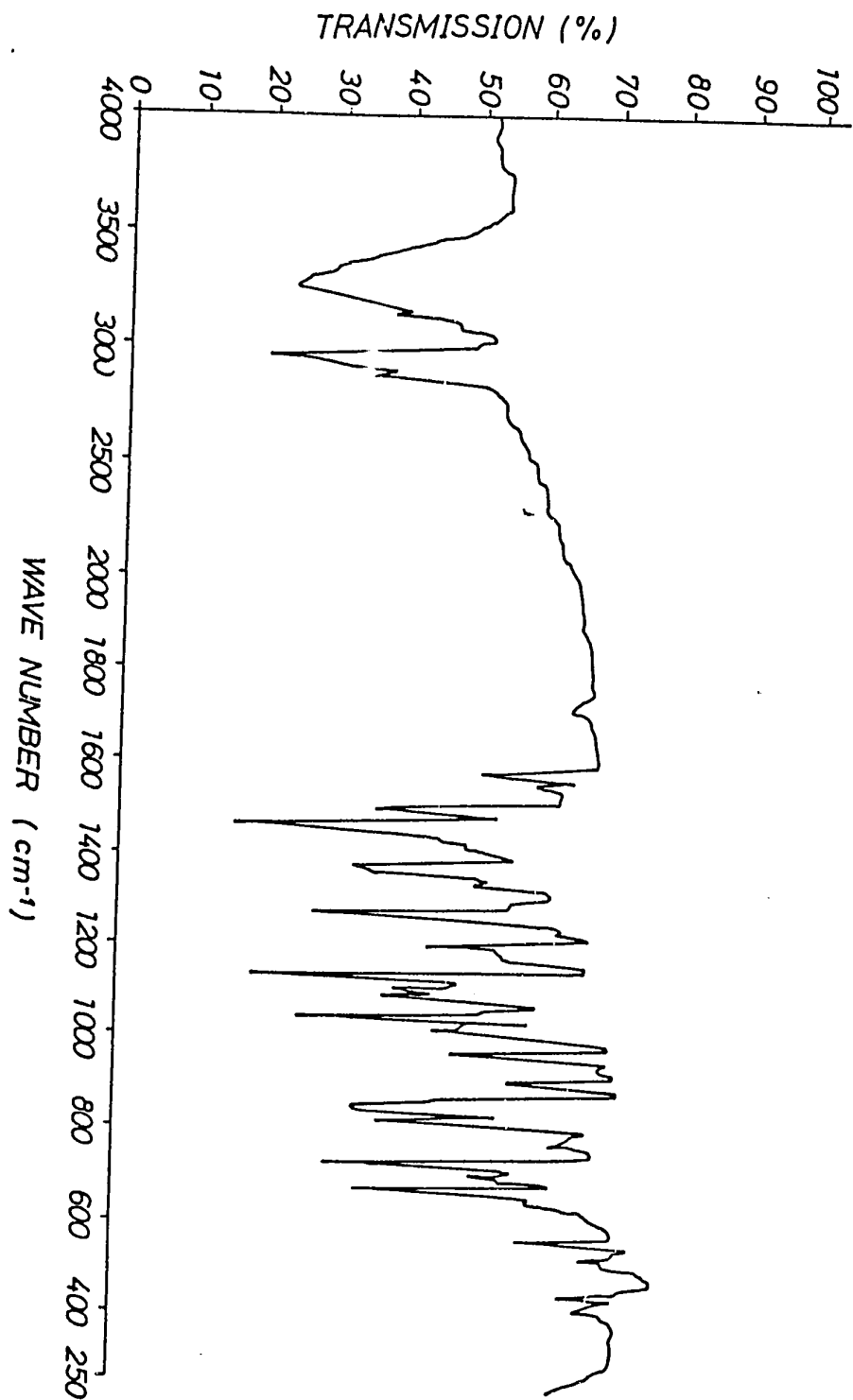


Fig.13



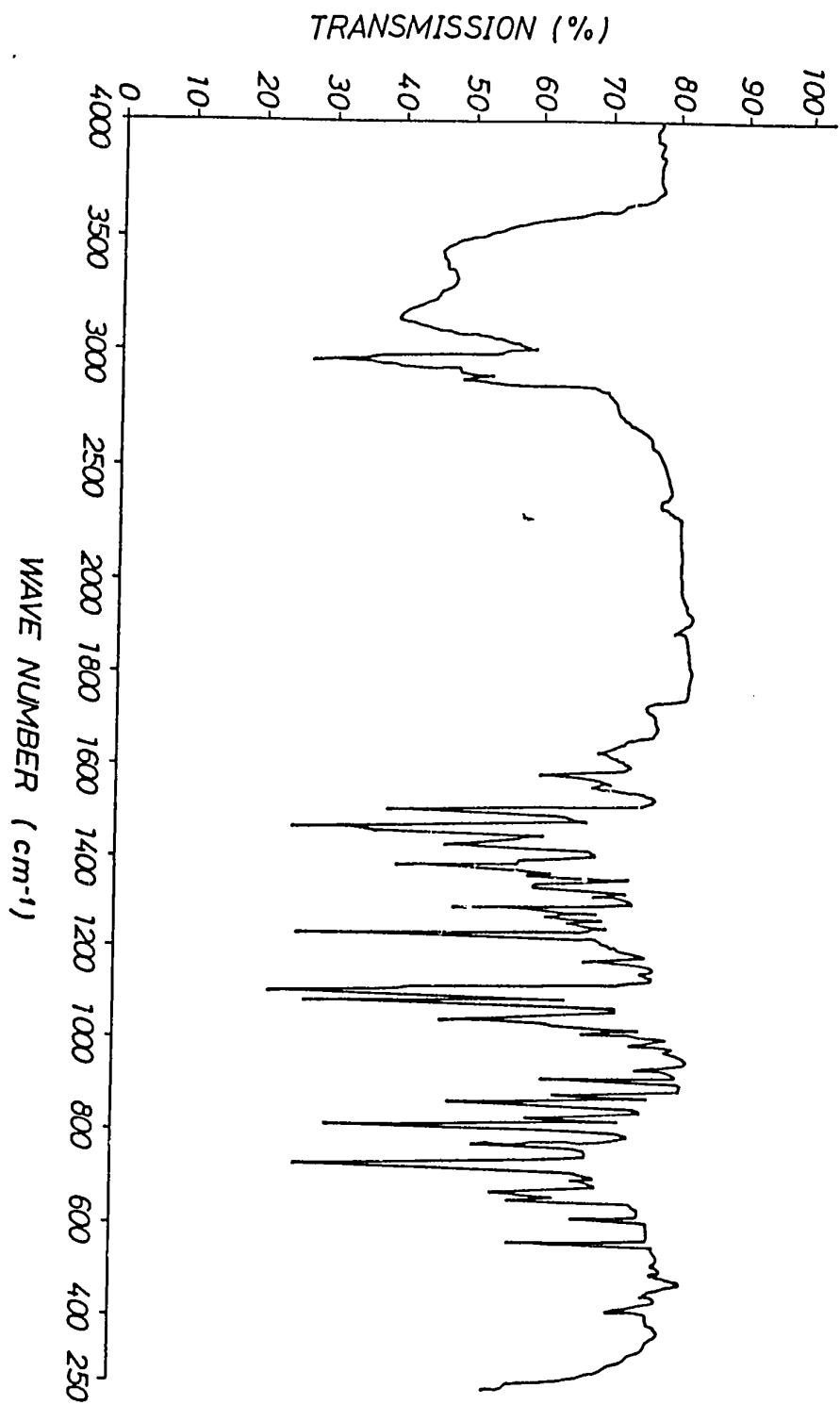
58 289523

Fig.14



59 289523

Fig.15



60 289523

Fig. 16

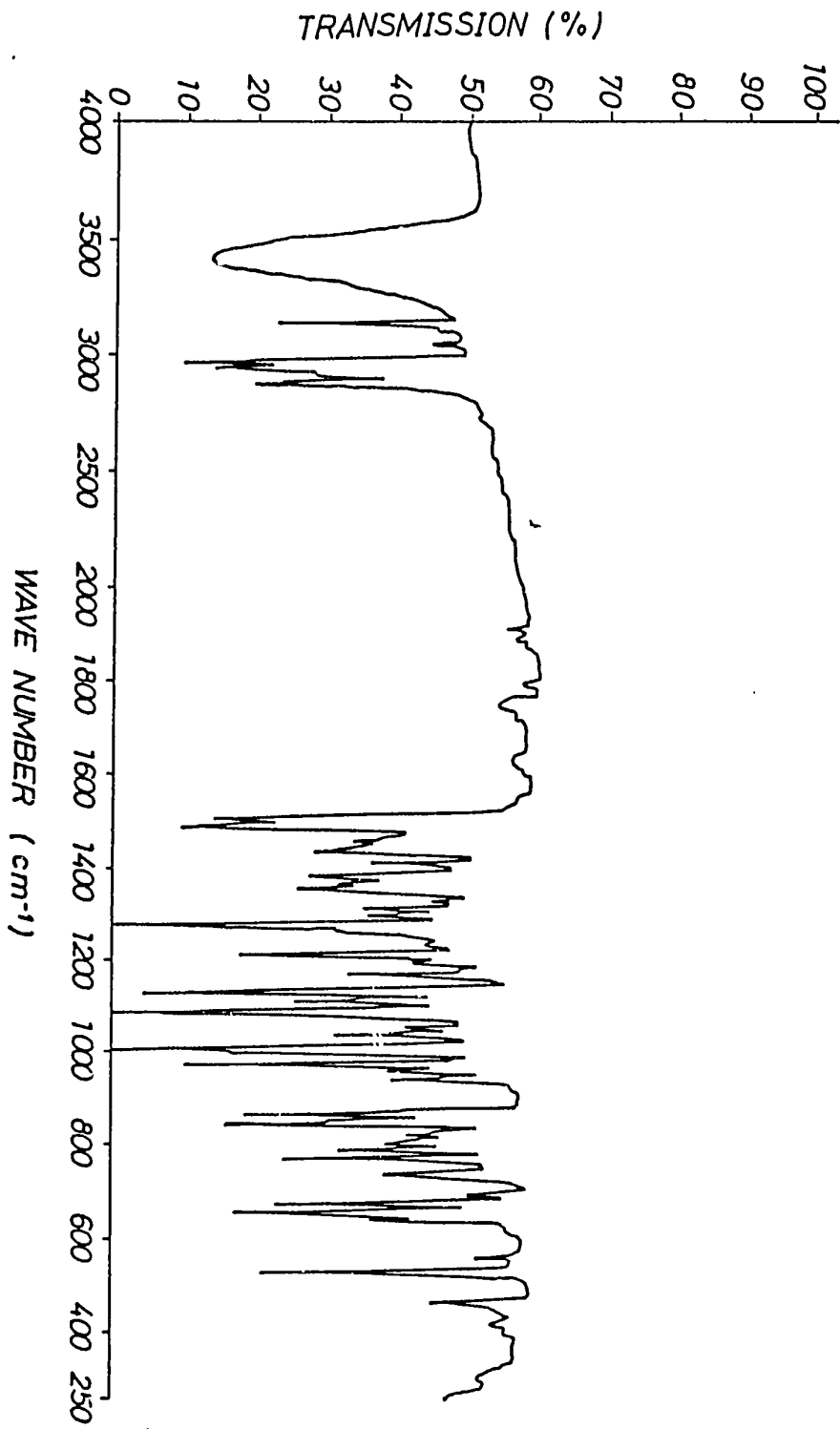
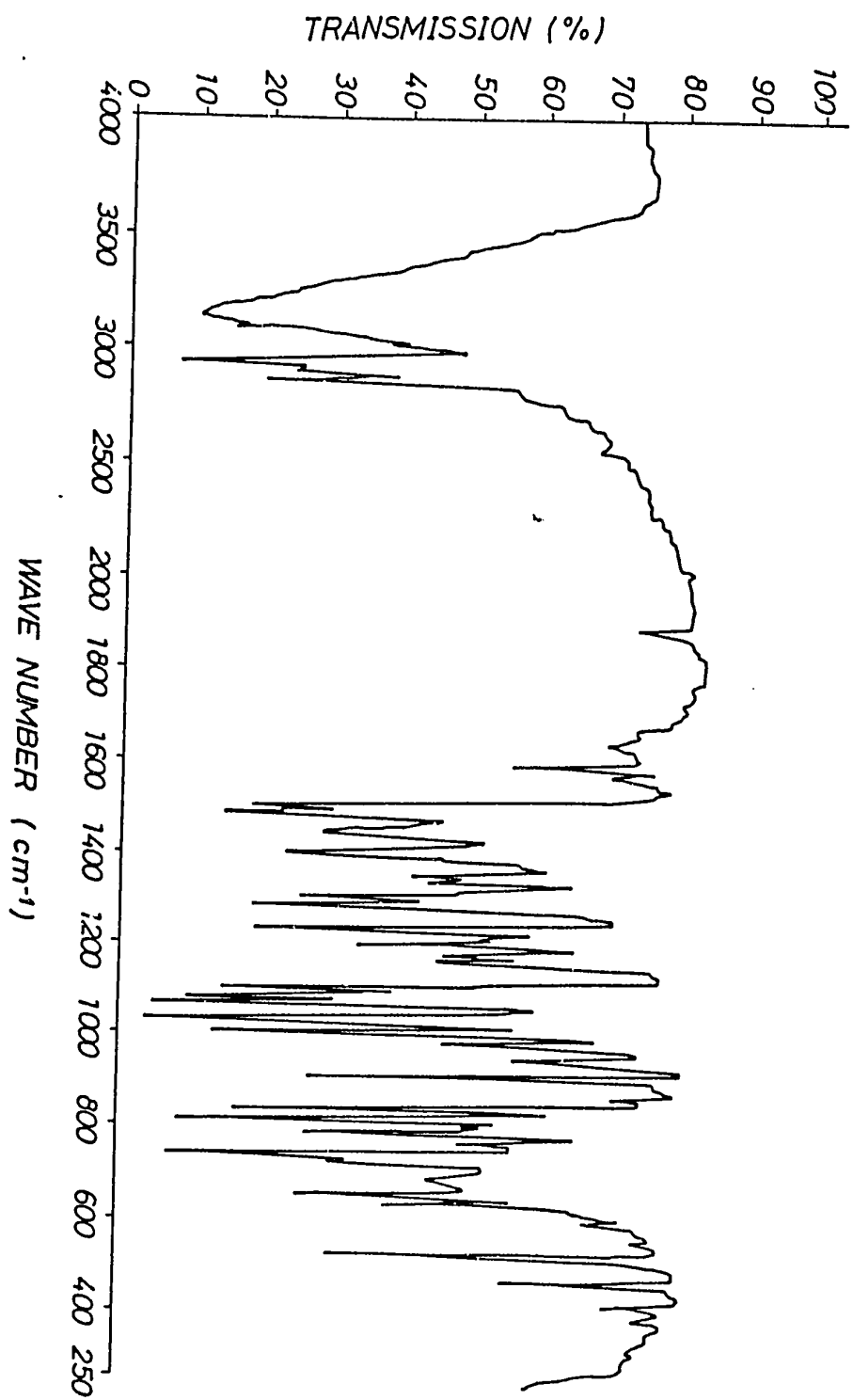
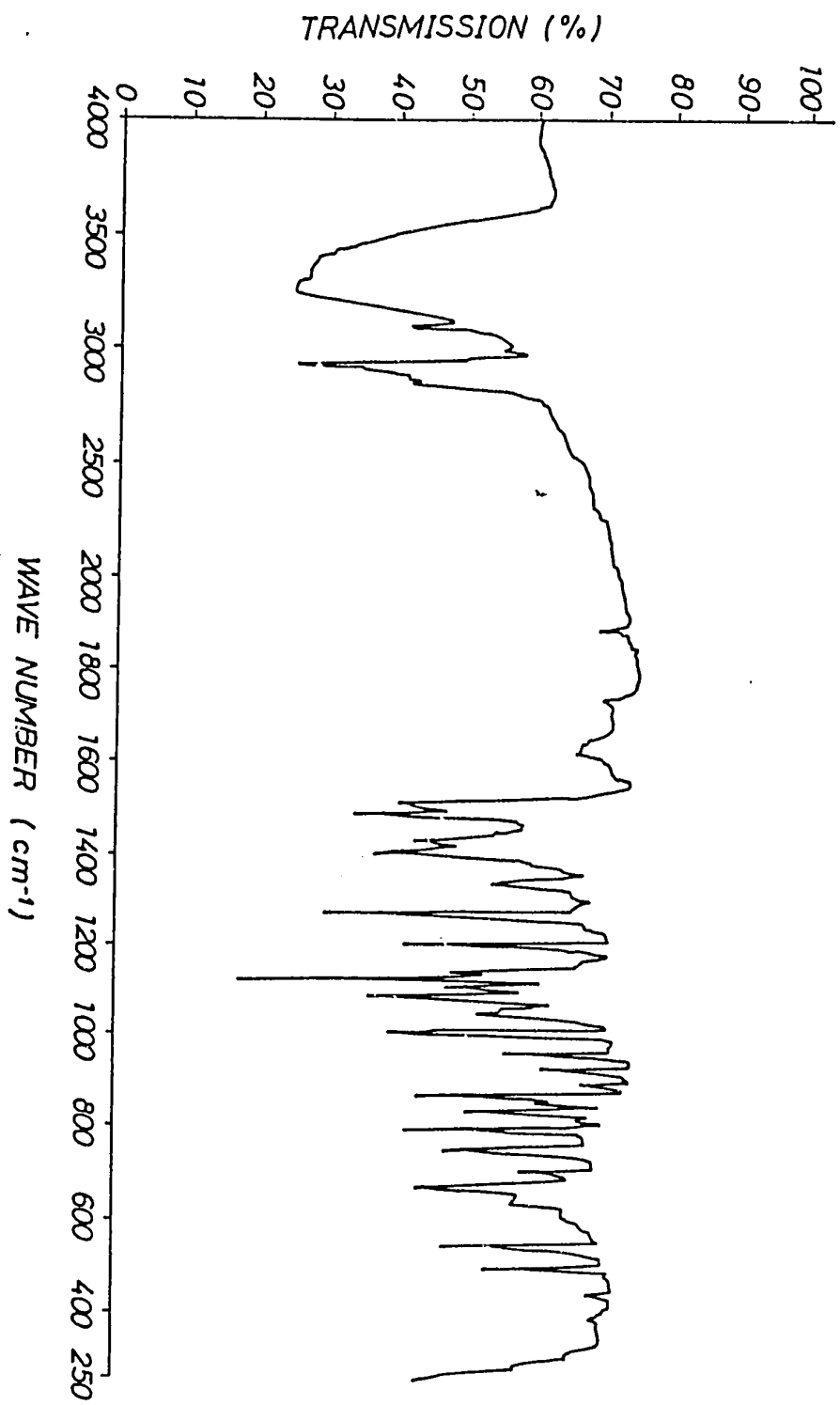


Fig. 17



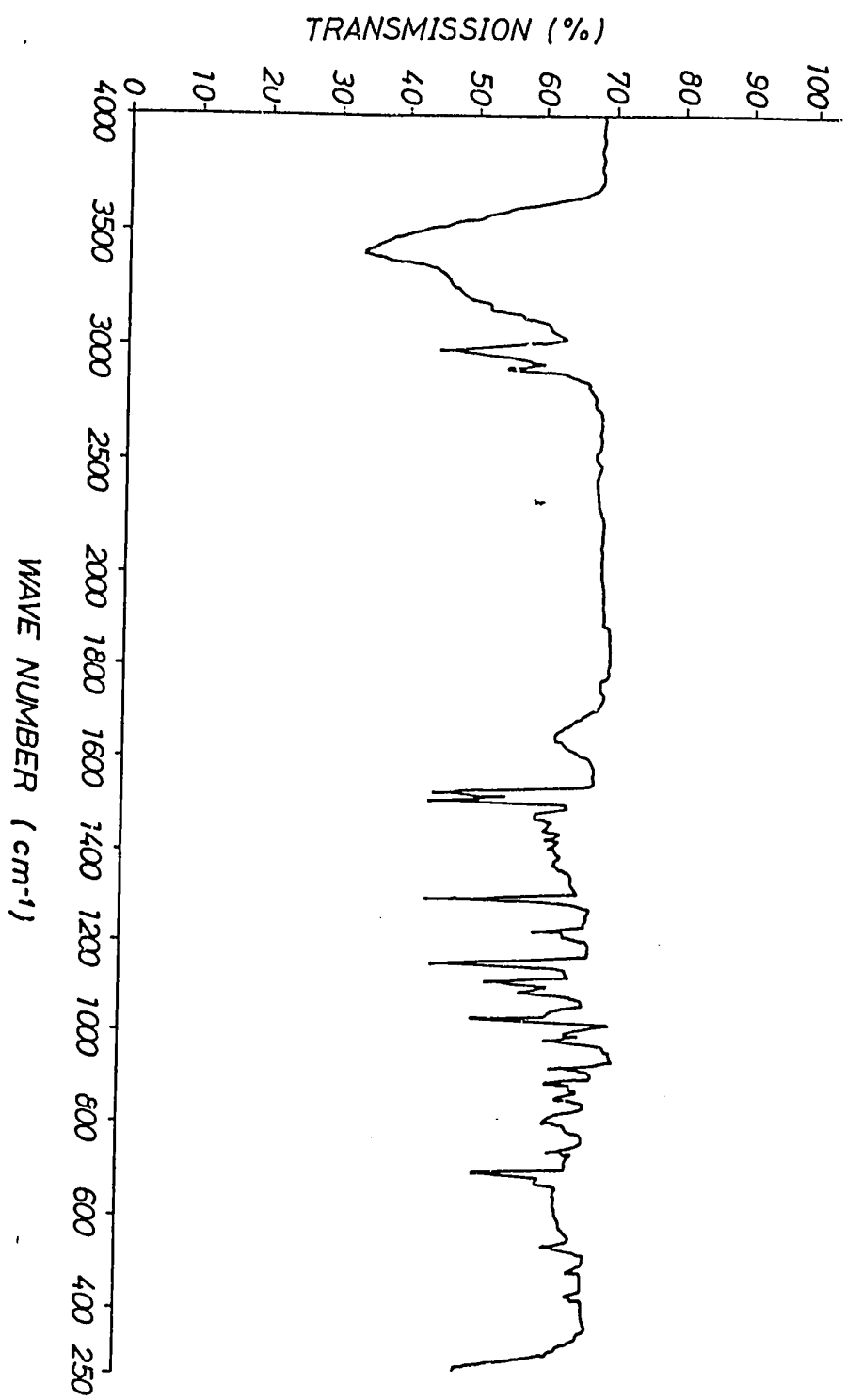
62 289523

Fig. 18



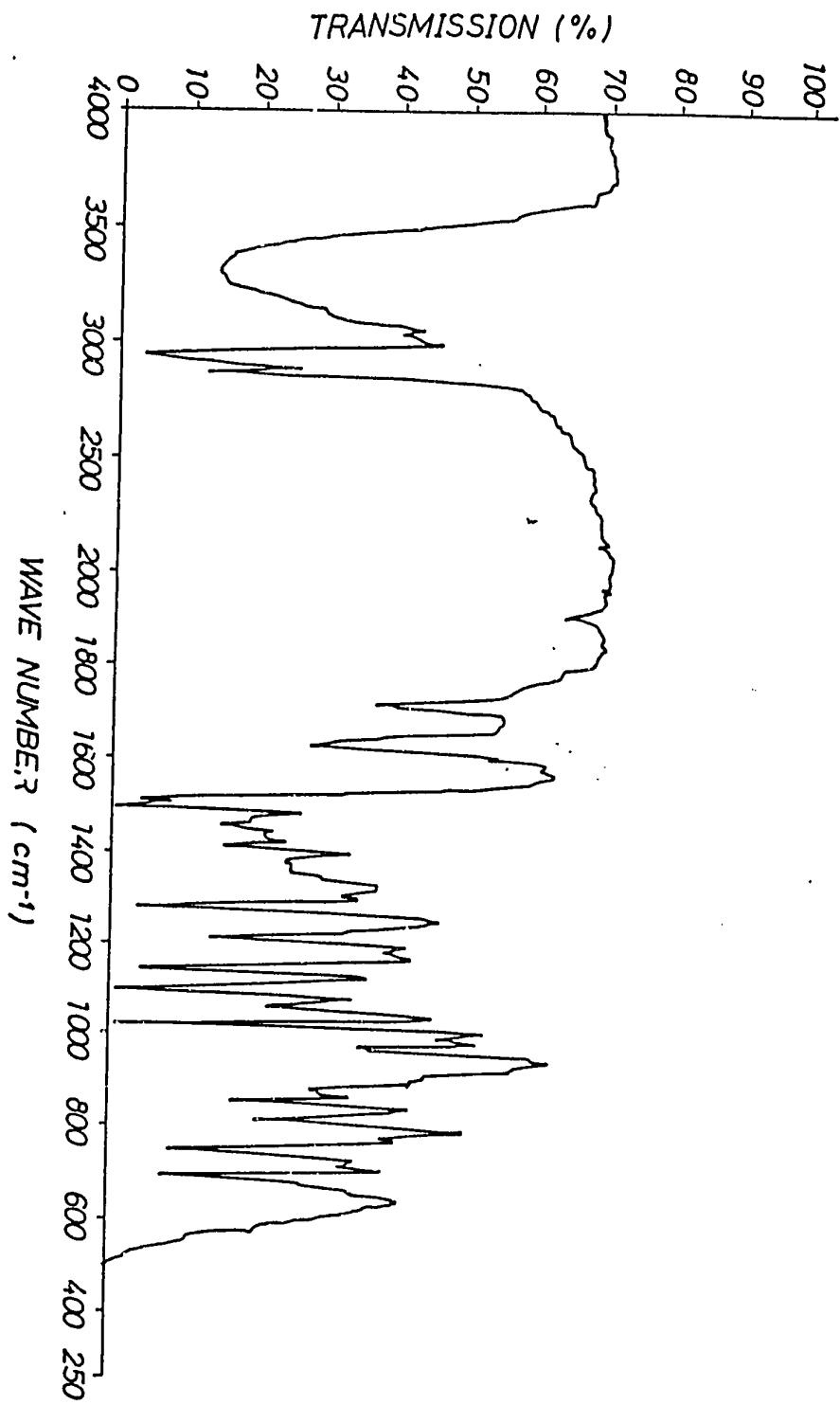
63 289523

Fig.19



64 289523

Fig. 20



65 289523

Fig. 21

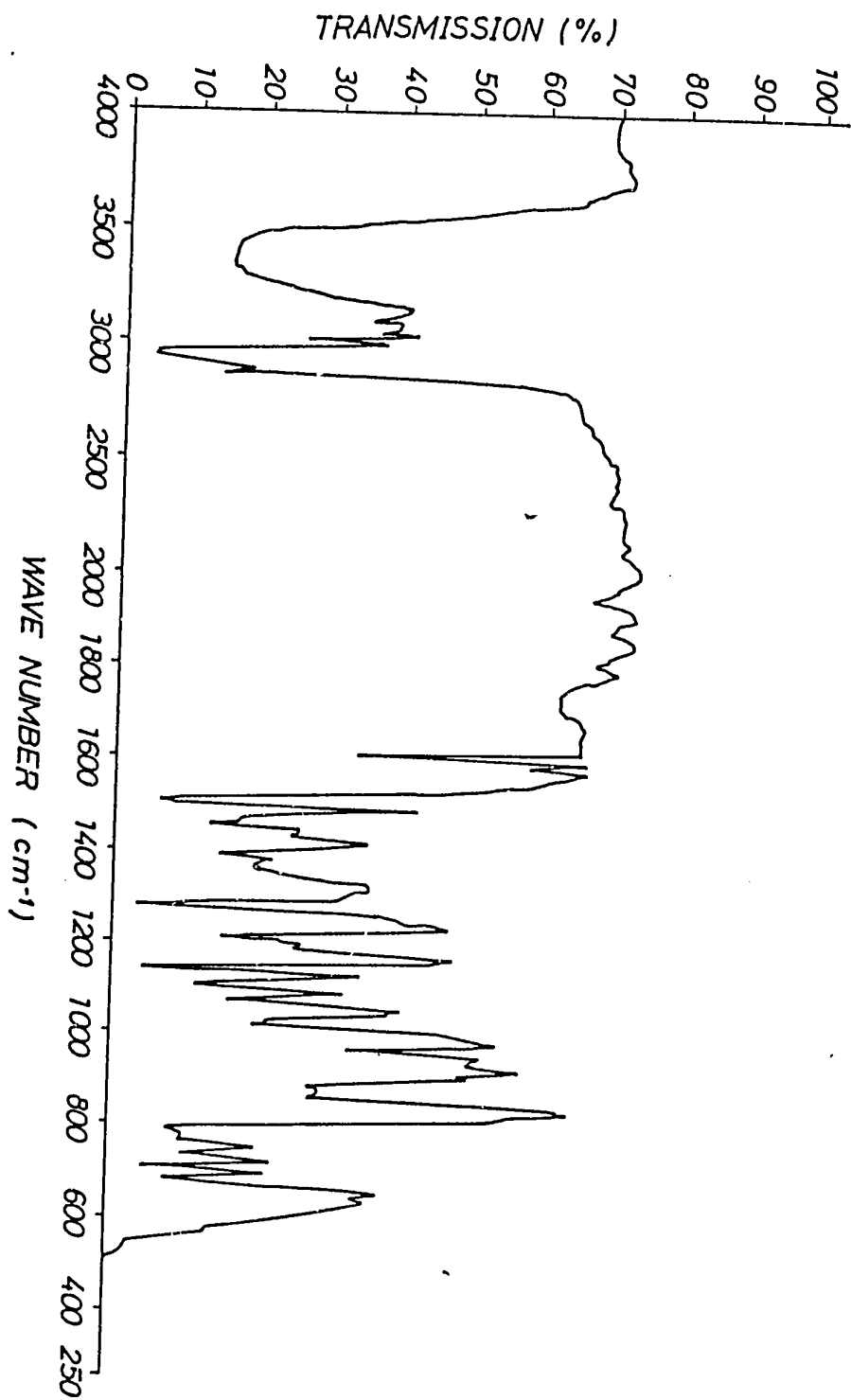
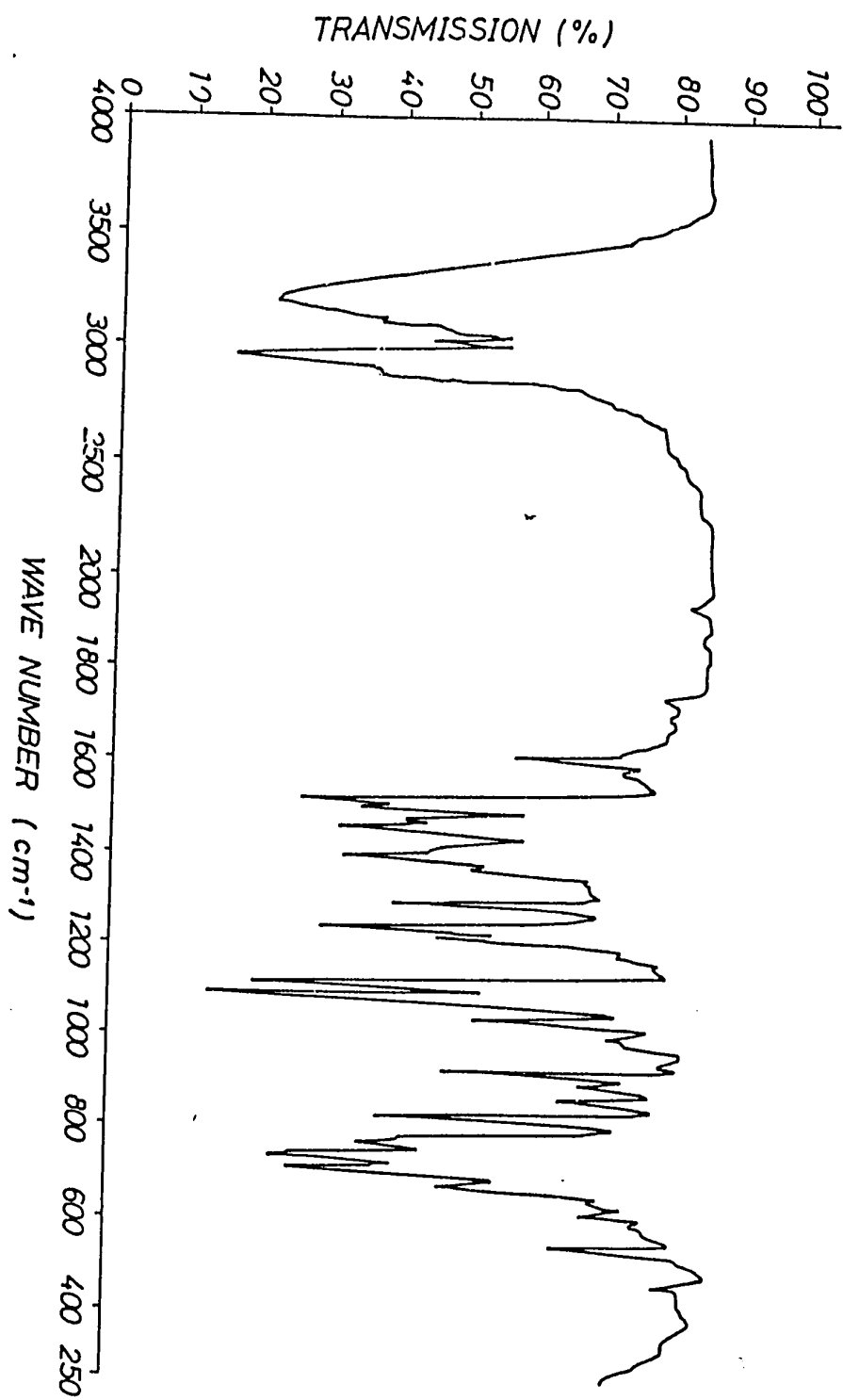


Fig. 22



67 289523

Fig. 23

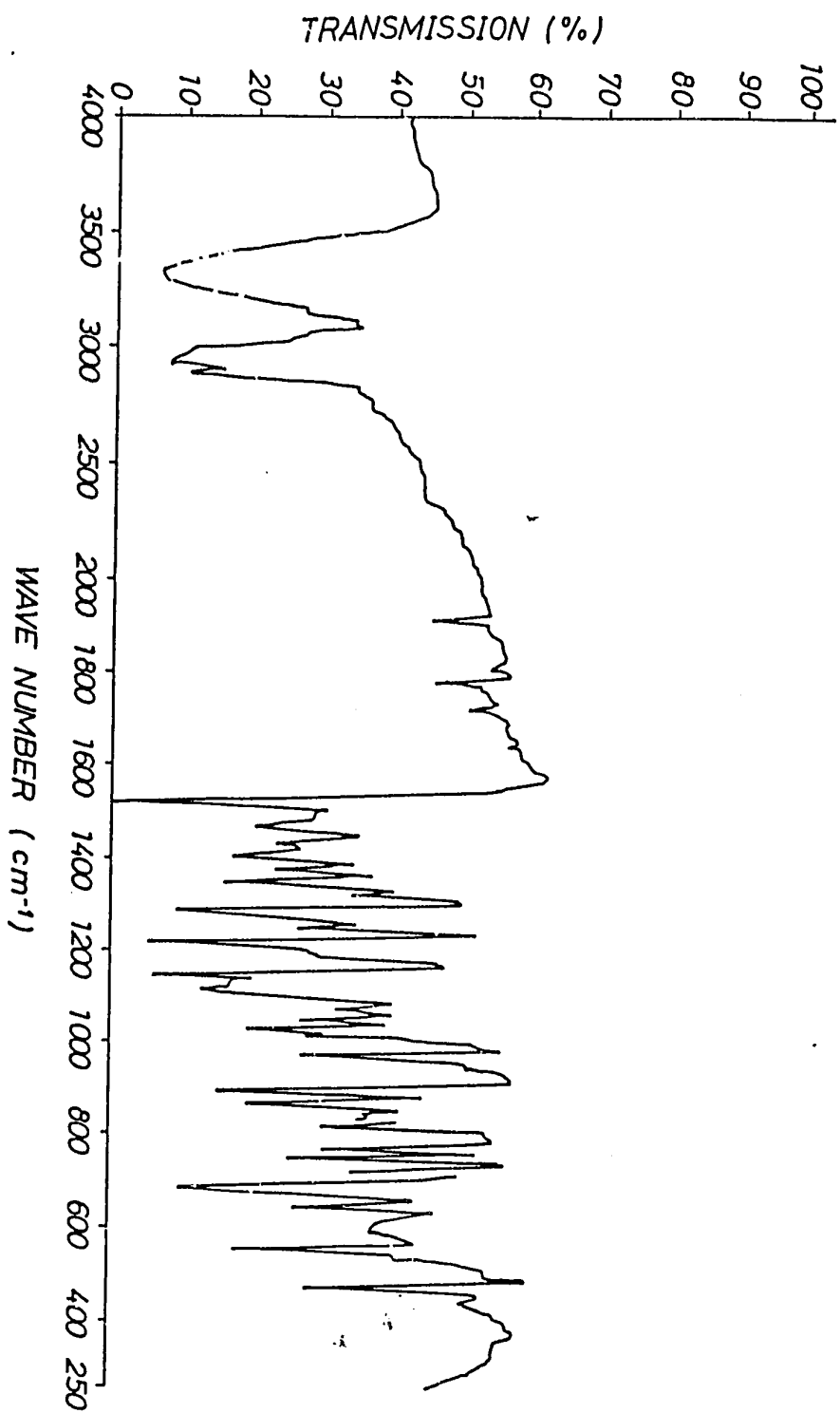
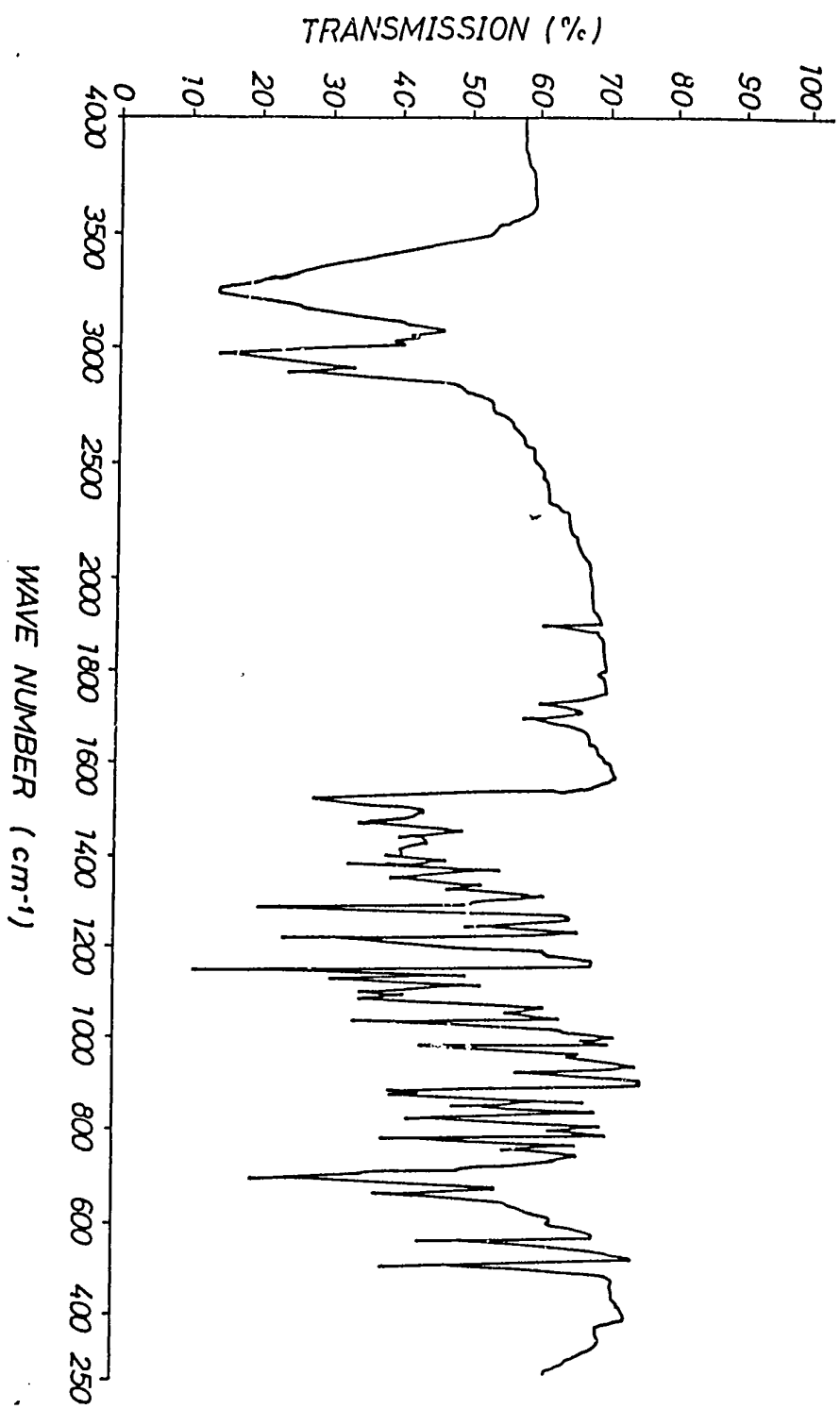


Fig. 24



69 289523

Fig. 25

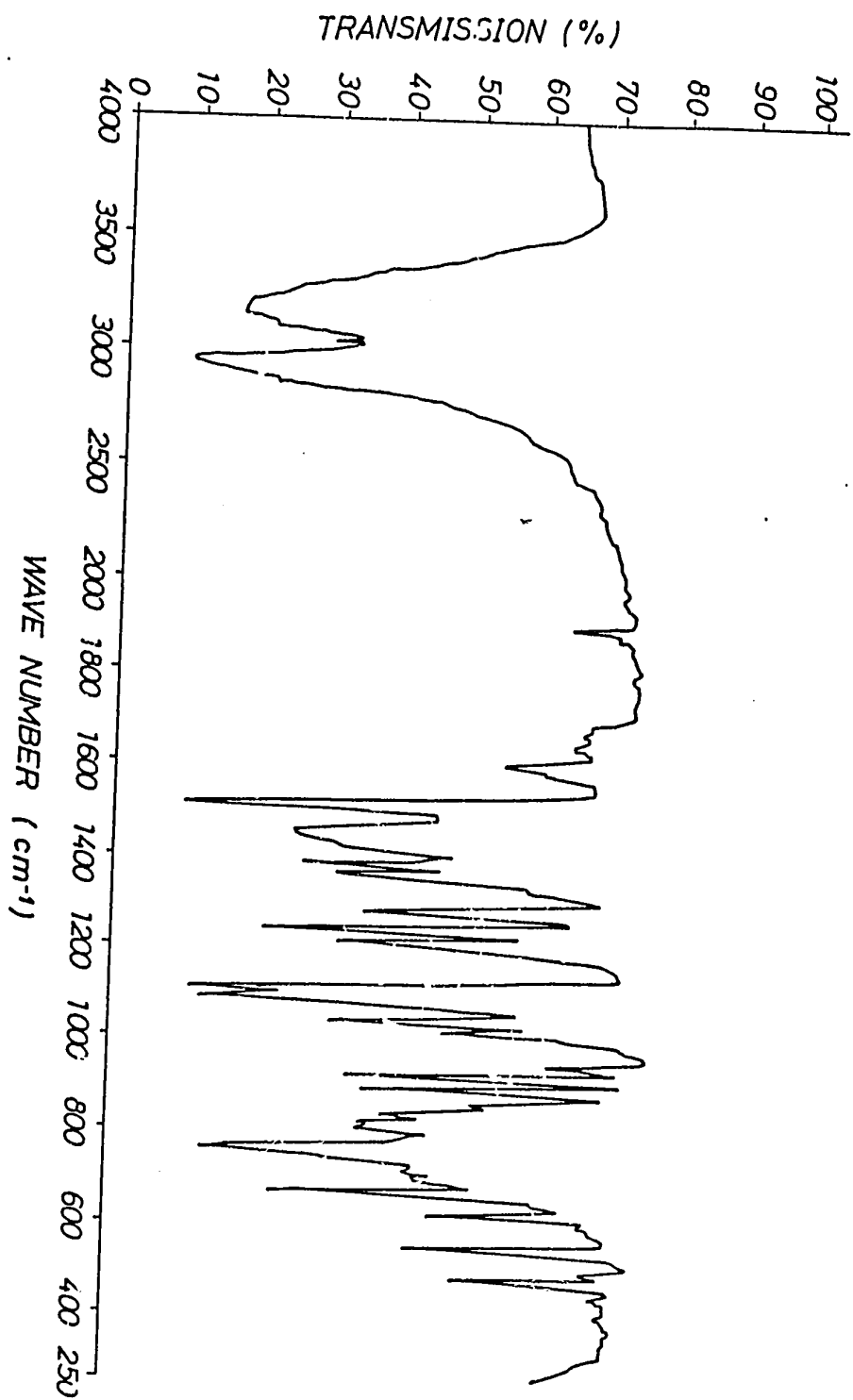


Fig. 26

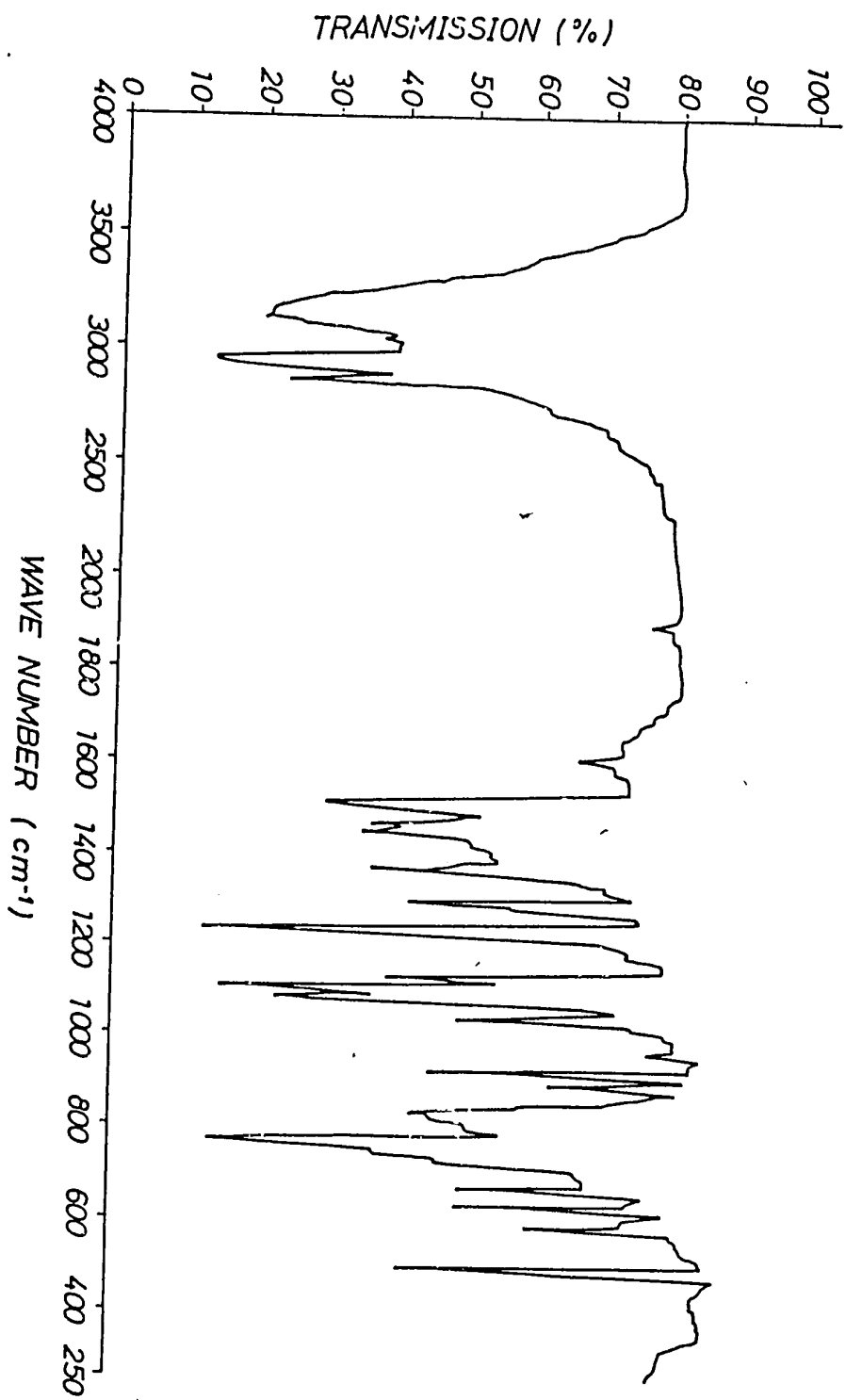


Fig. 27

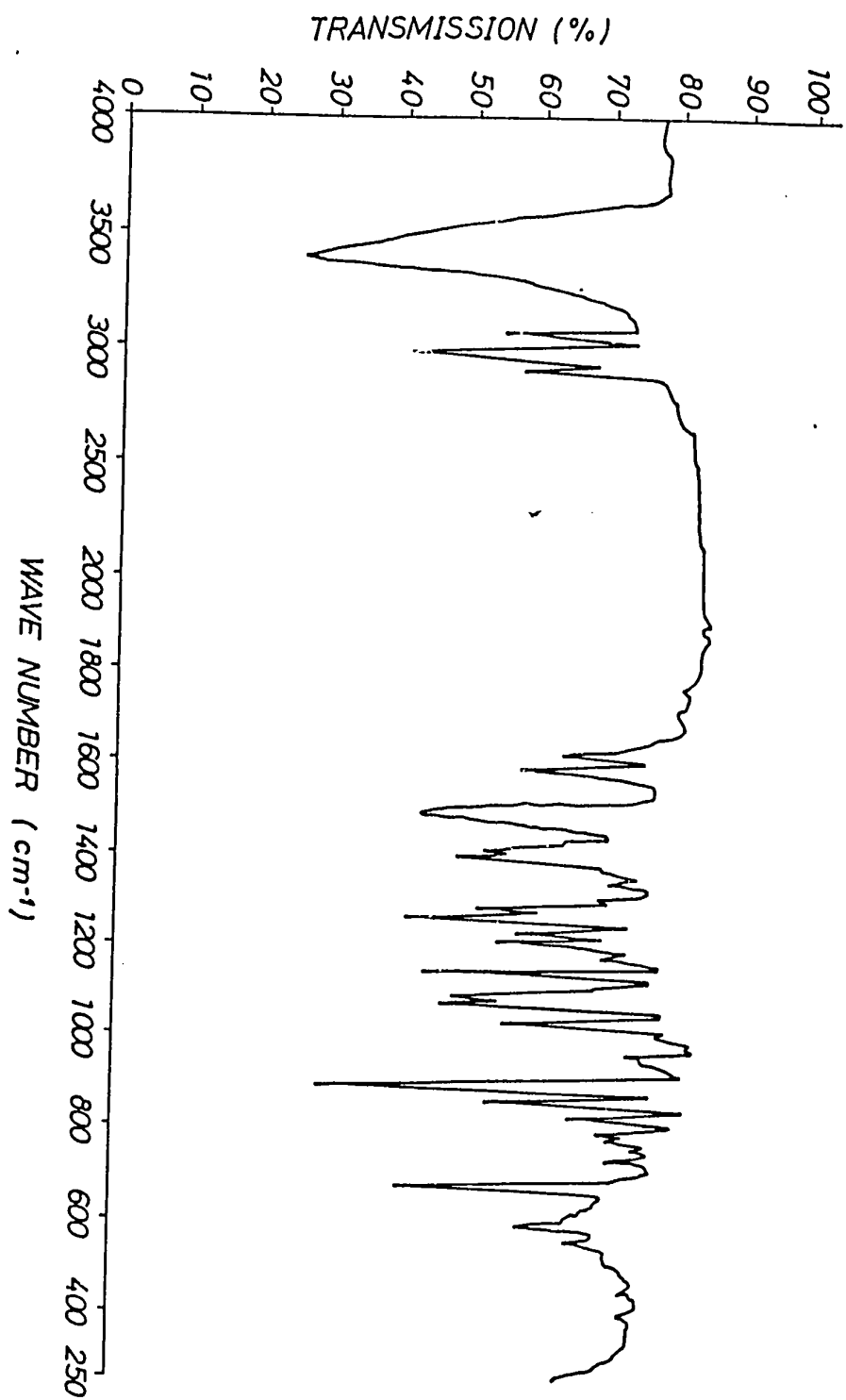
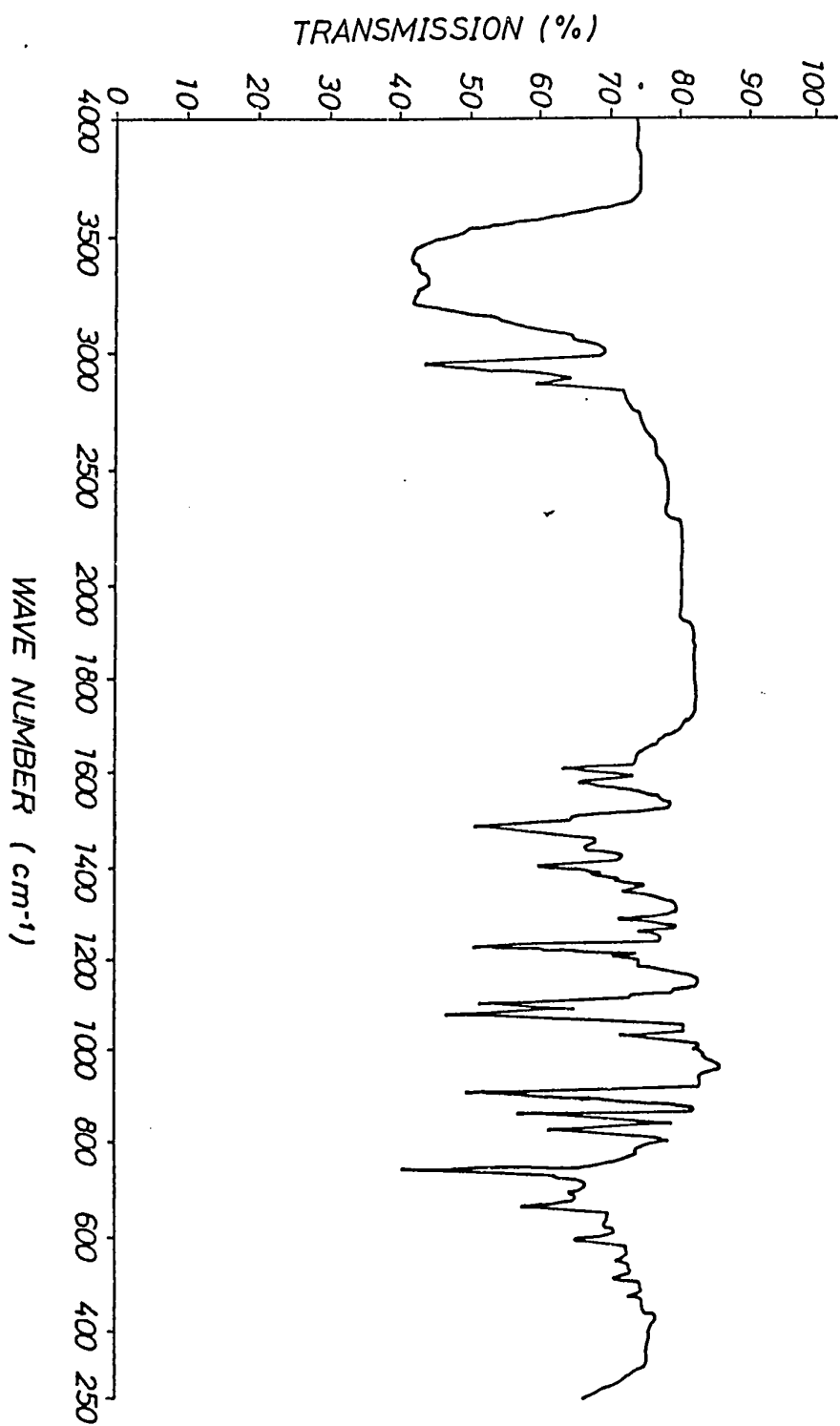
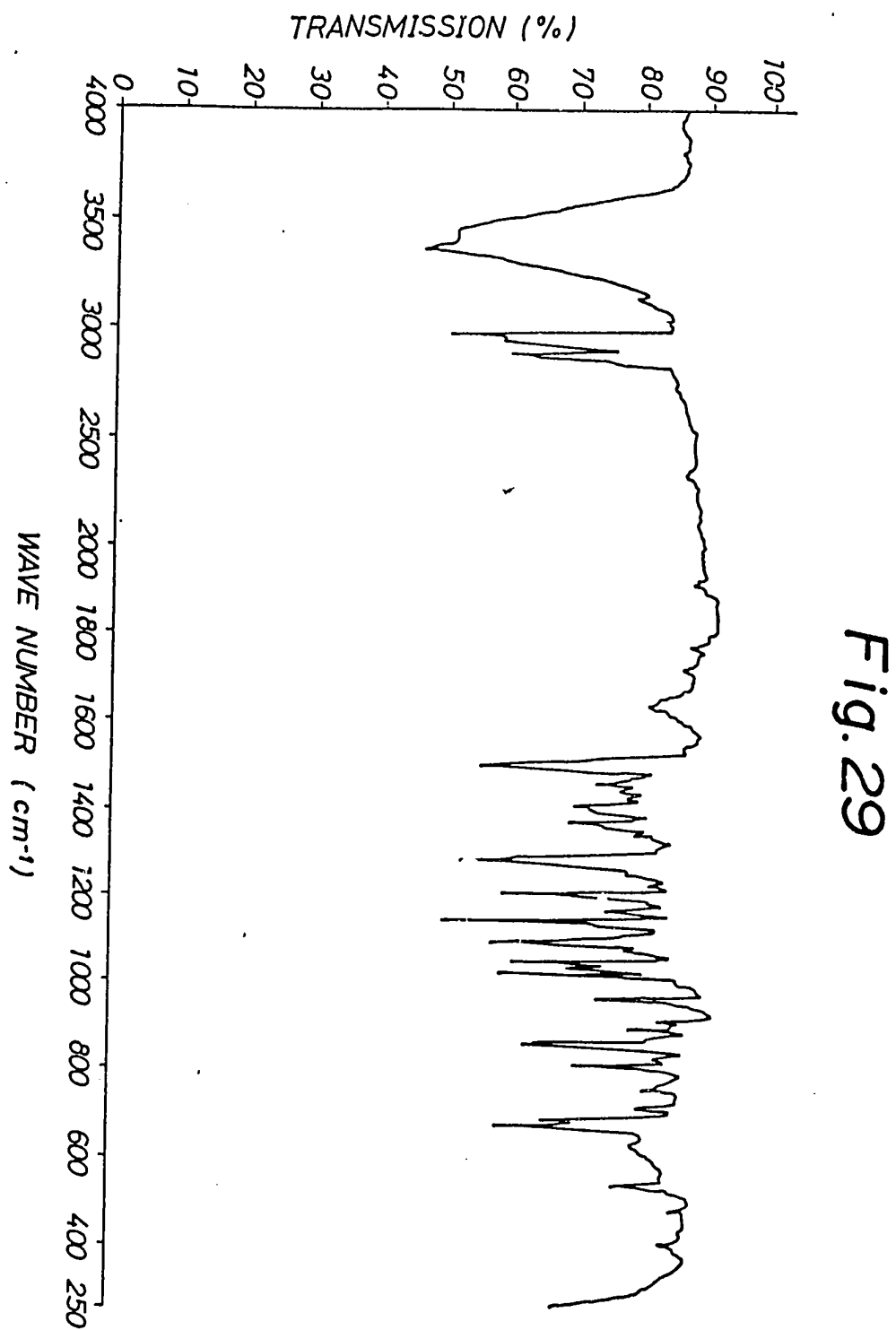


Fig. 28

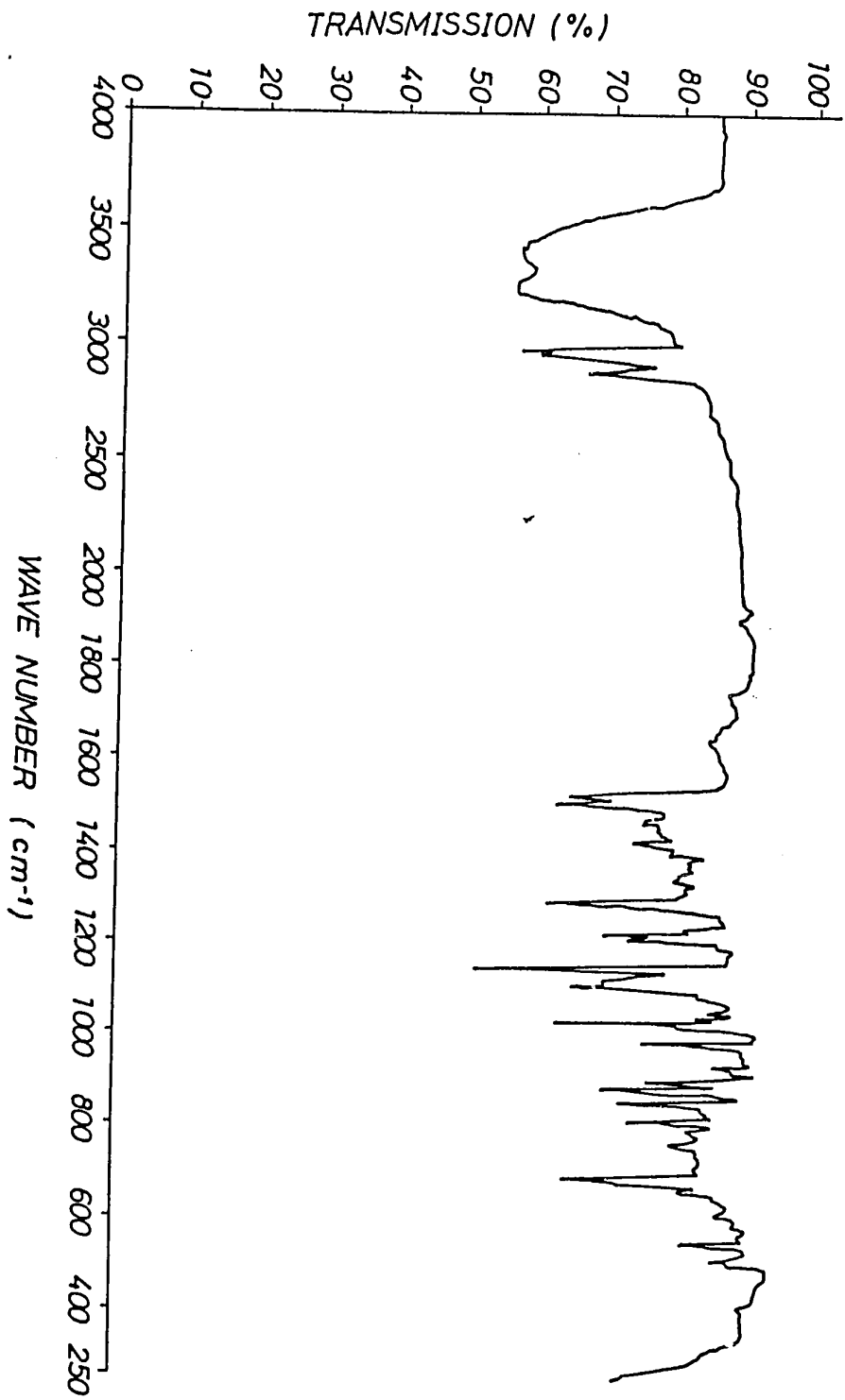


73 289523



74 289523

Fig. 30



75 289523

Fig. 31

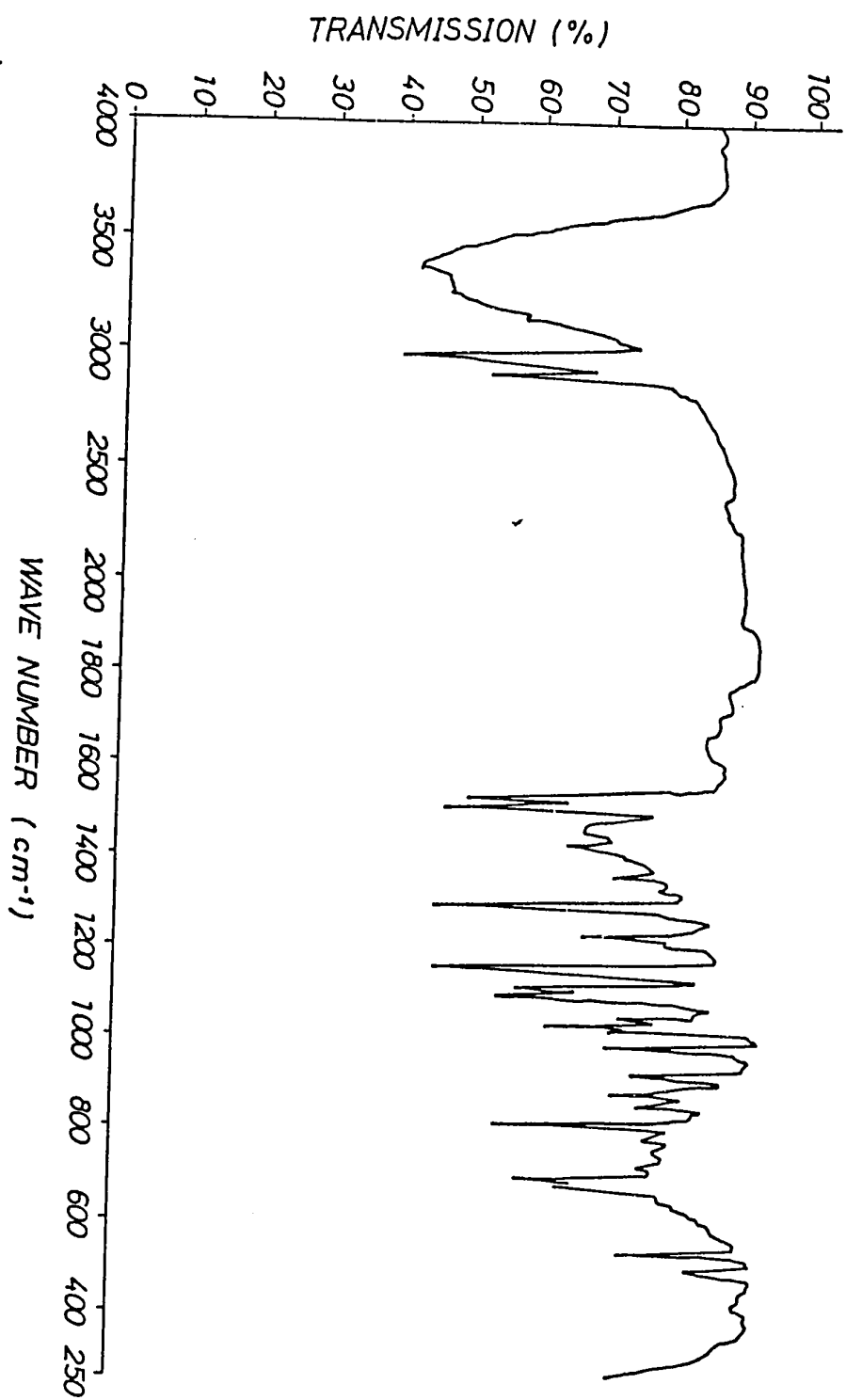


Fig. 32

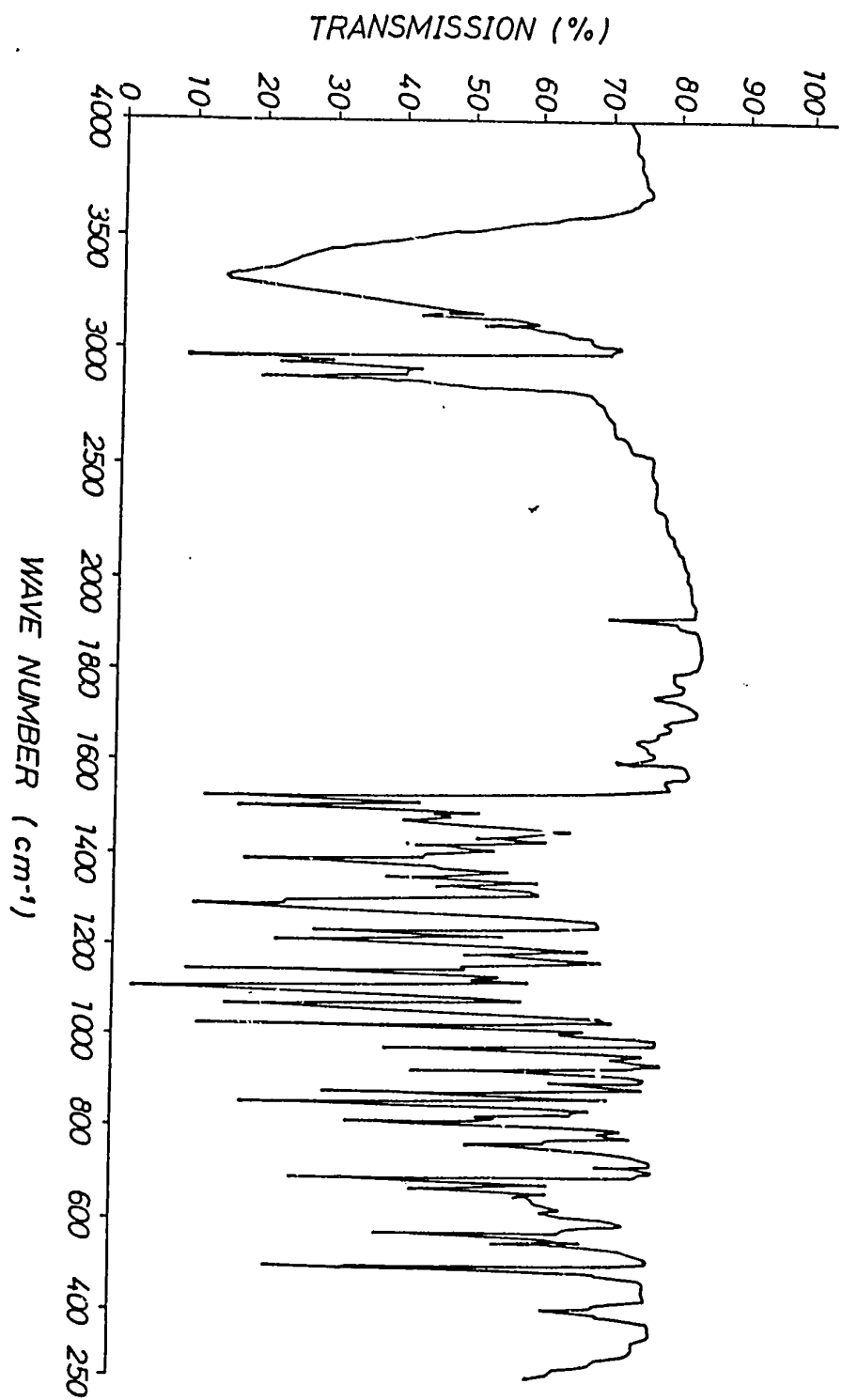


Fig. 33

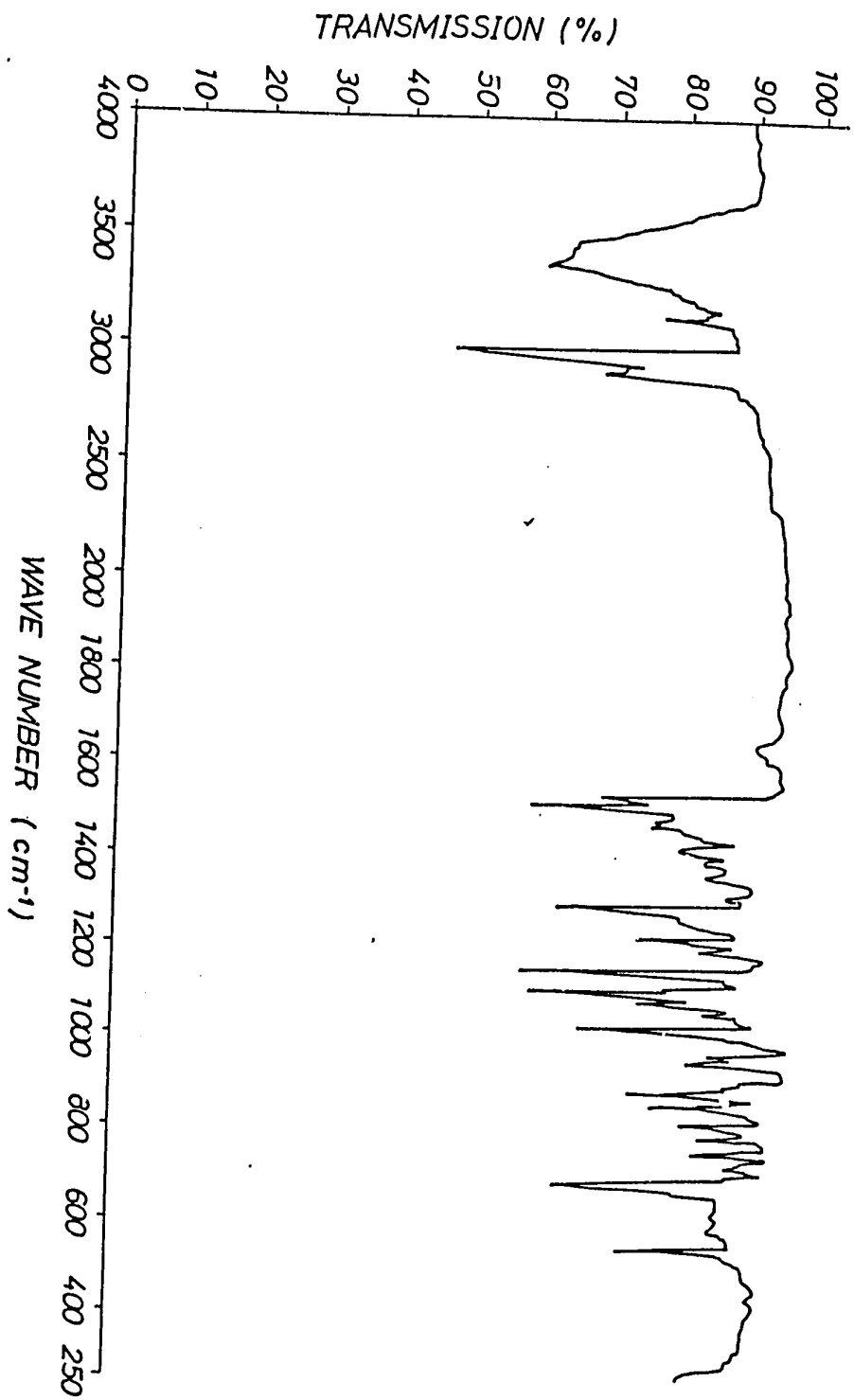
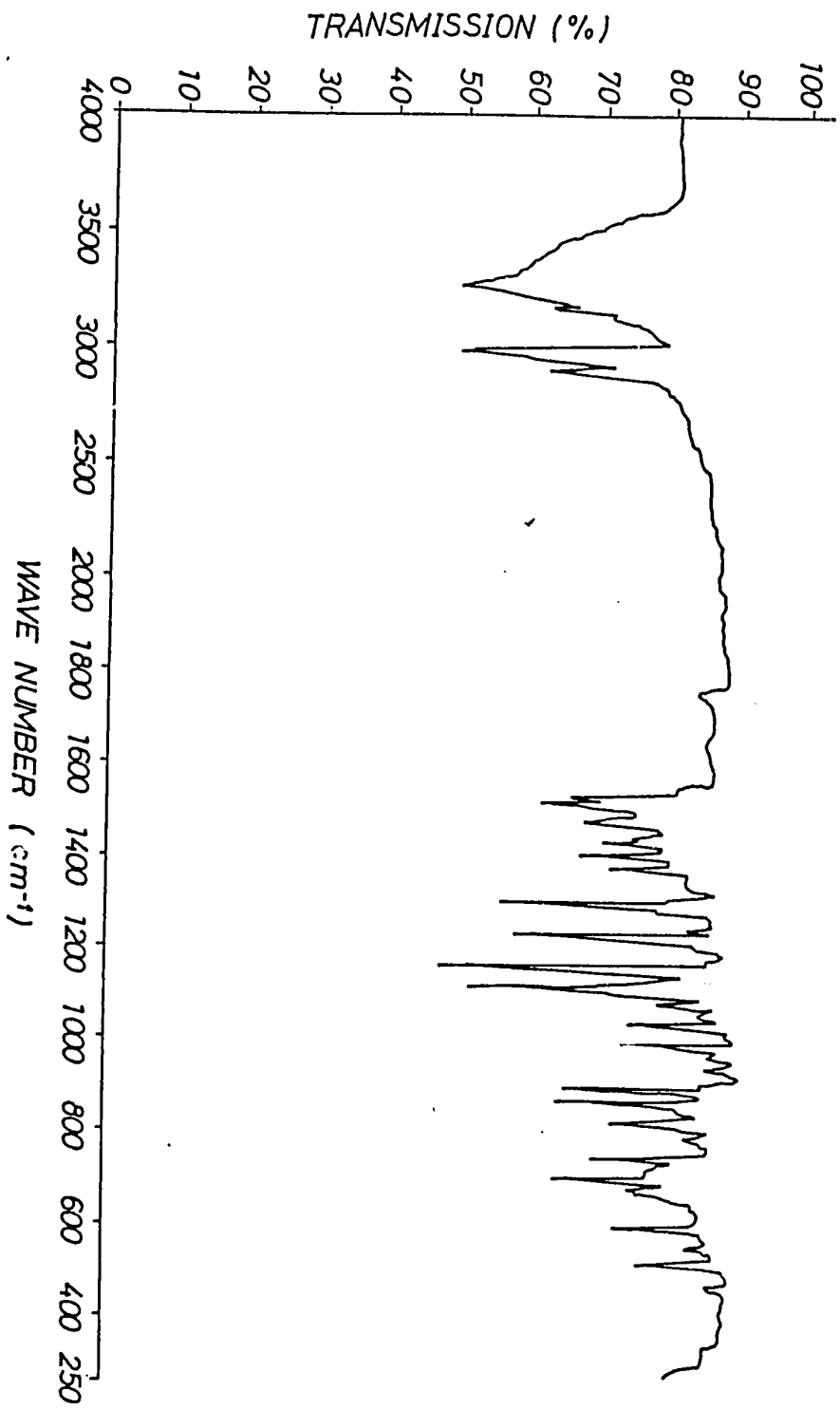
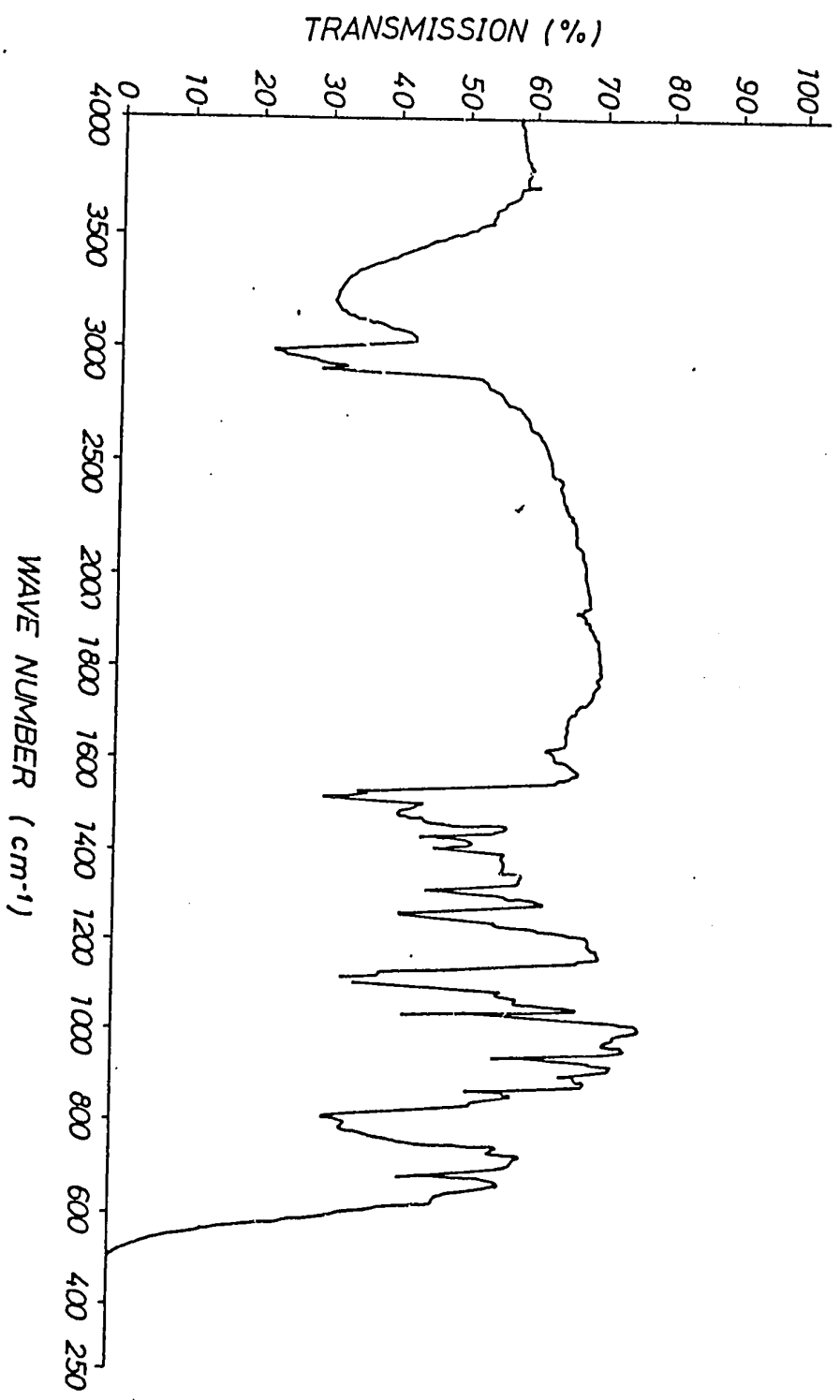


Fig. 34



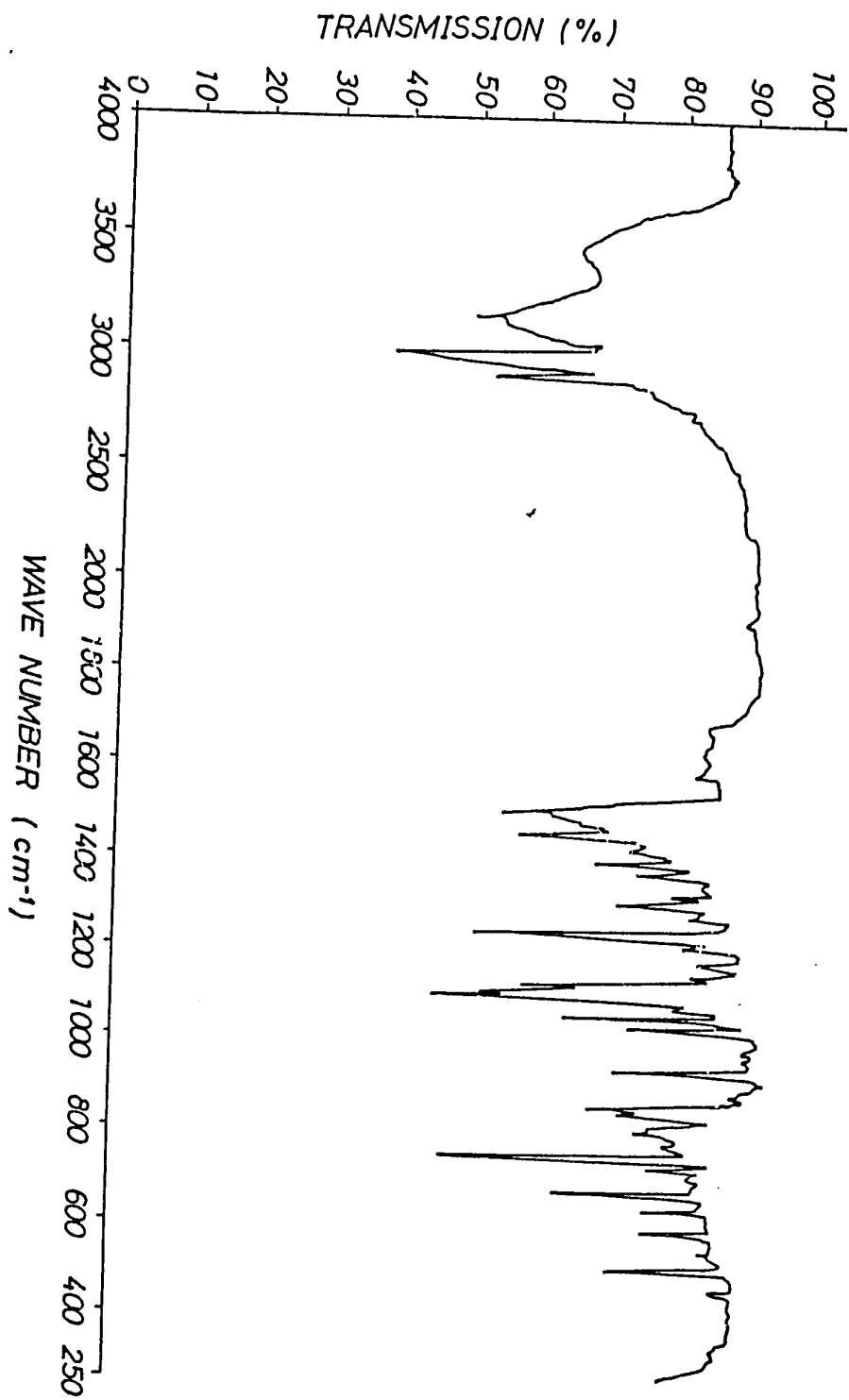
79 289523

Fig. 35



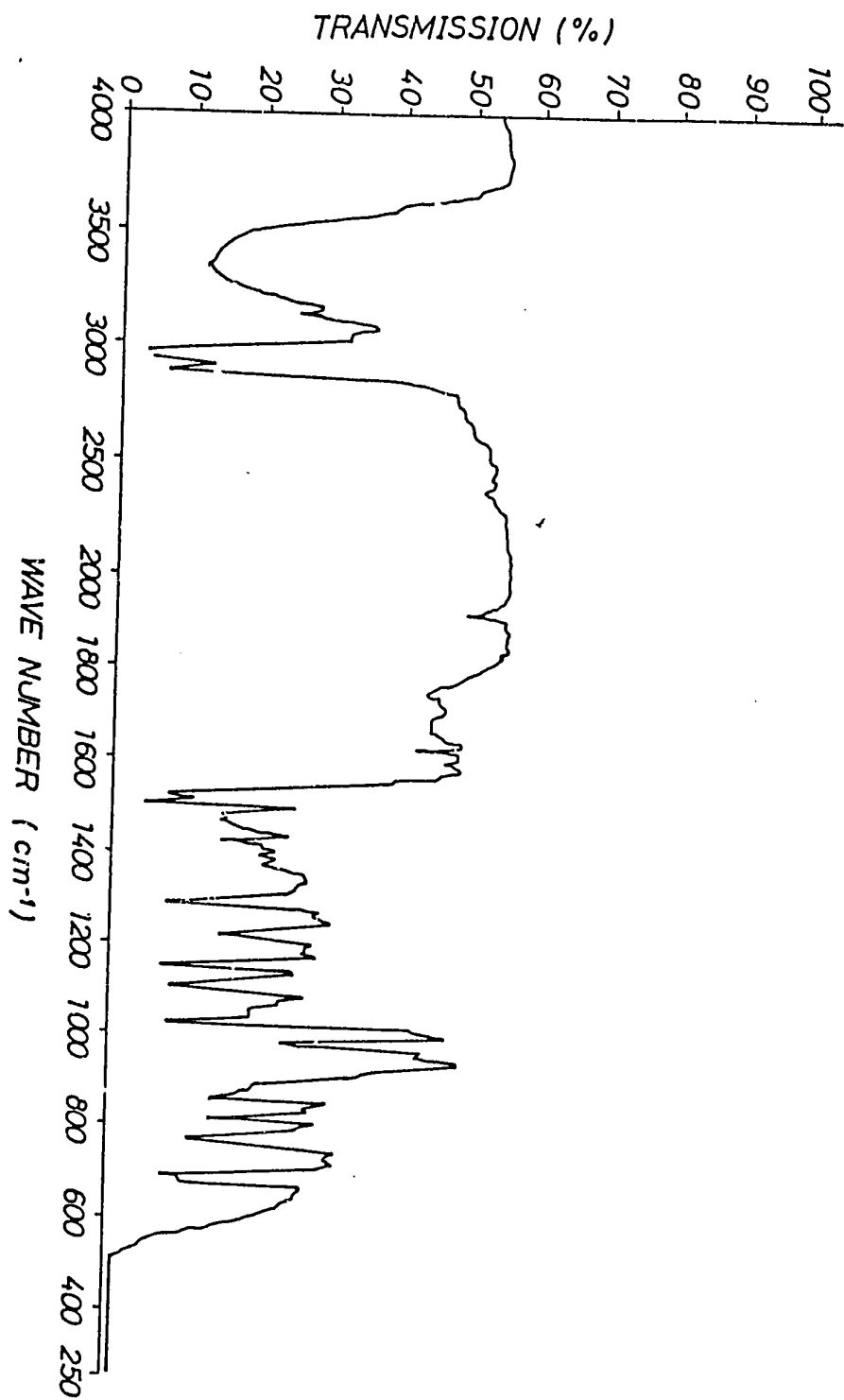
80 289523

Fig. 36



81 289523

Fig. 37



82 289523

Fig. 38

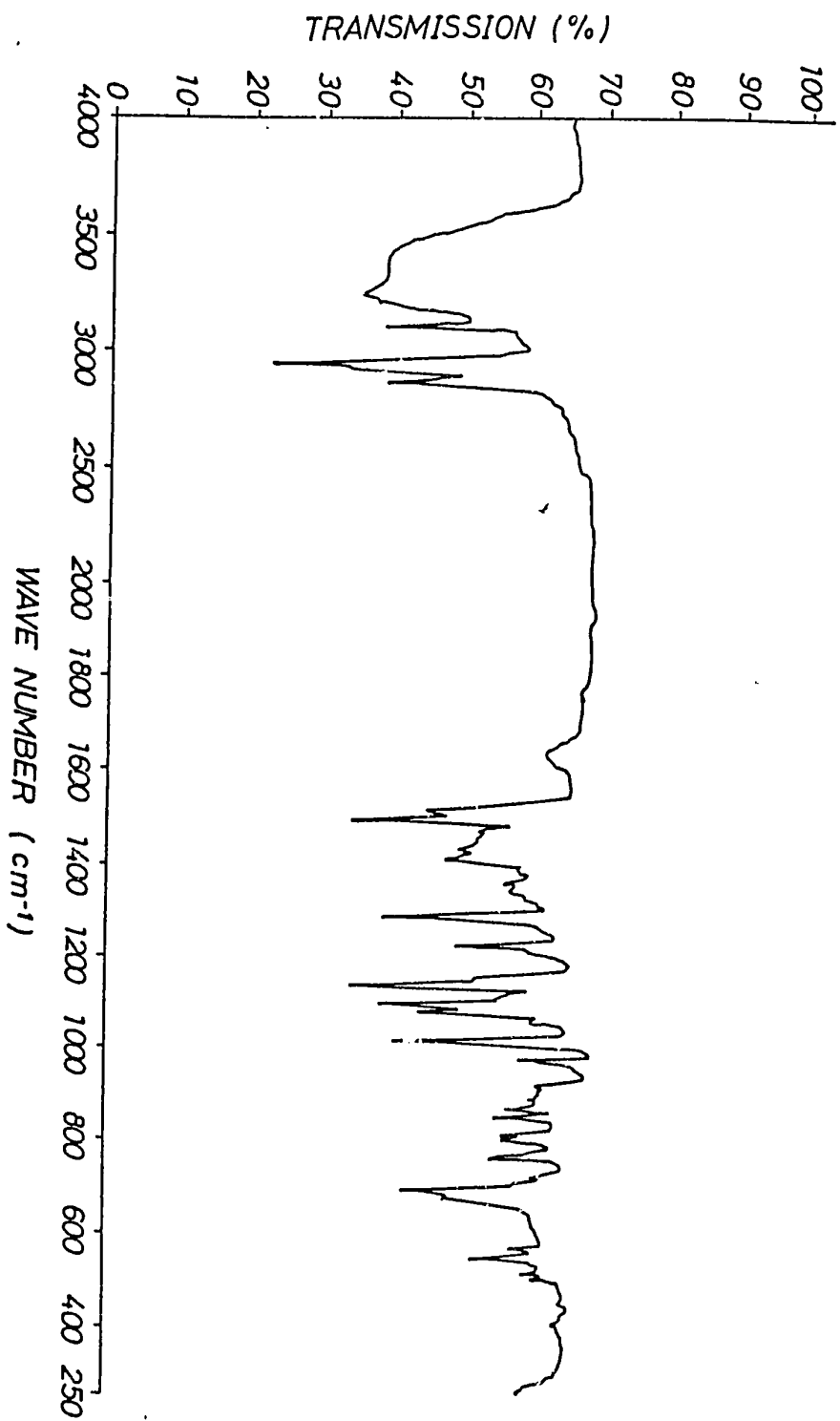


Fig. 39

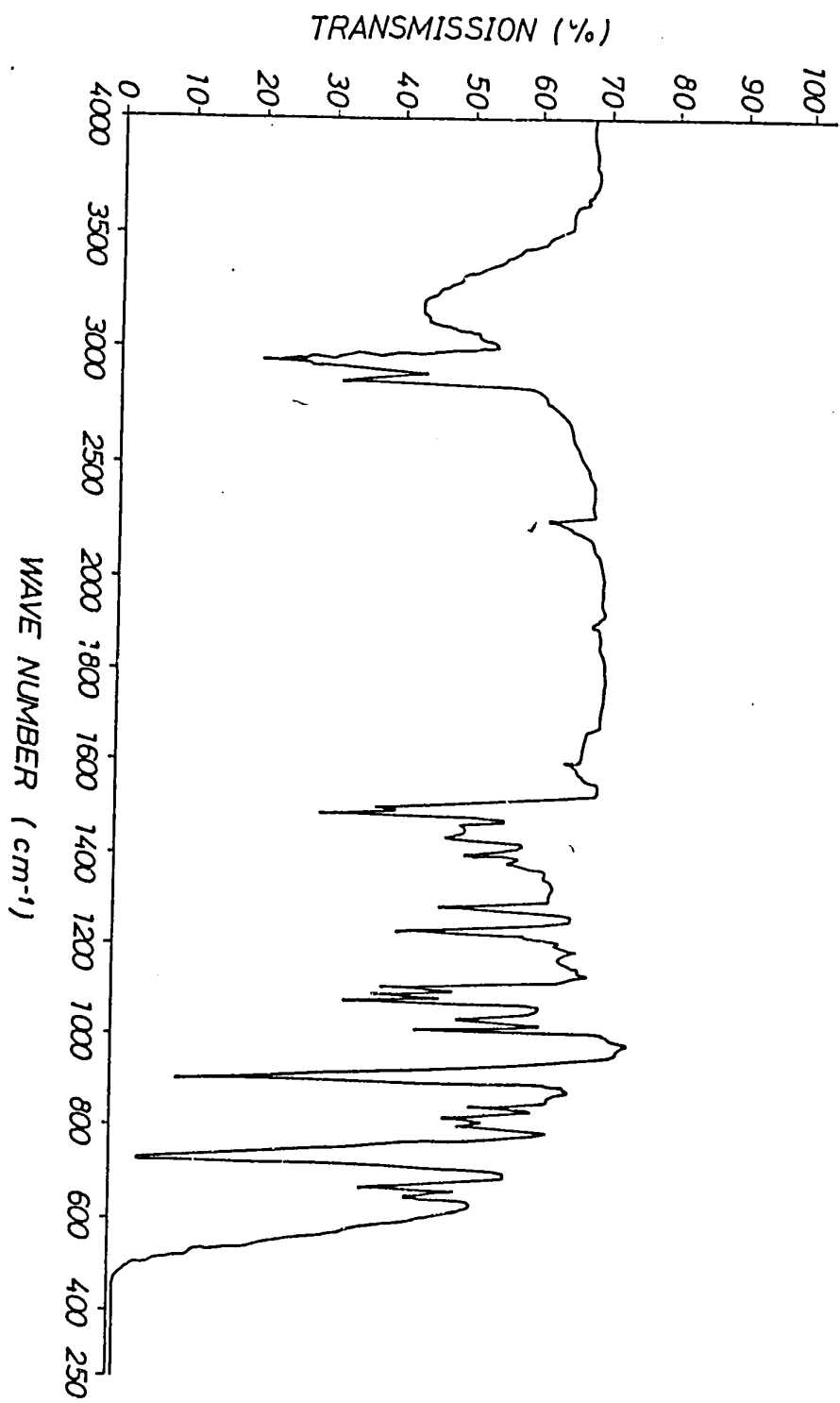
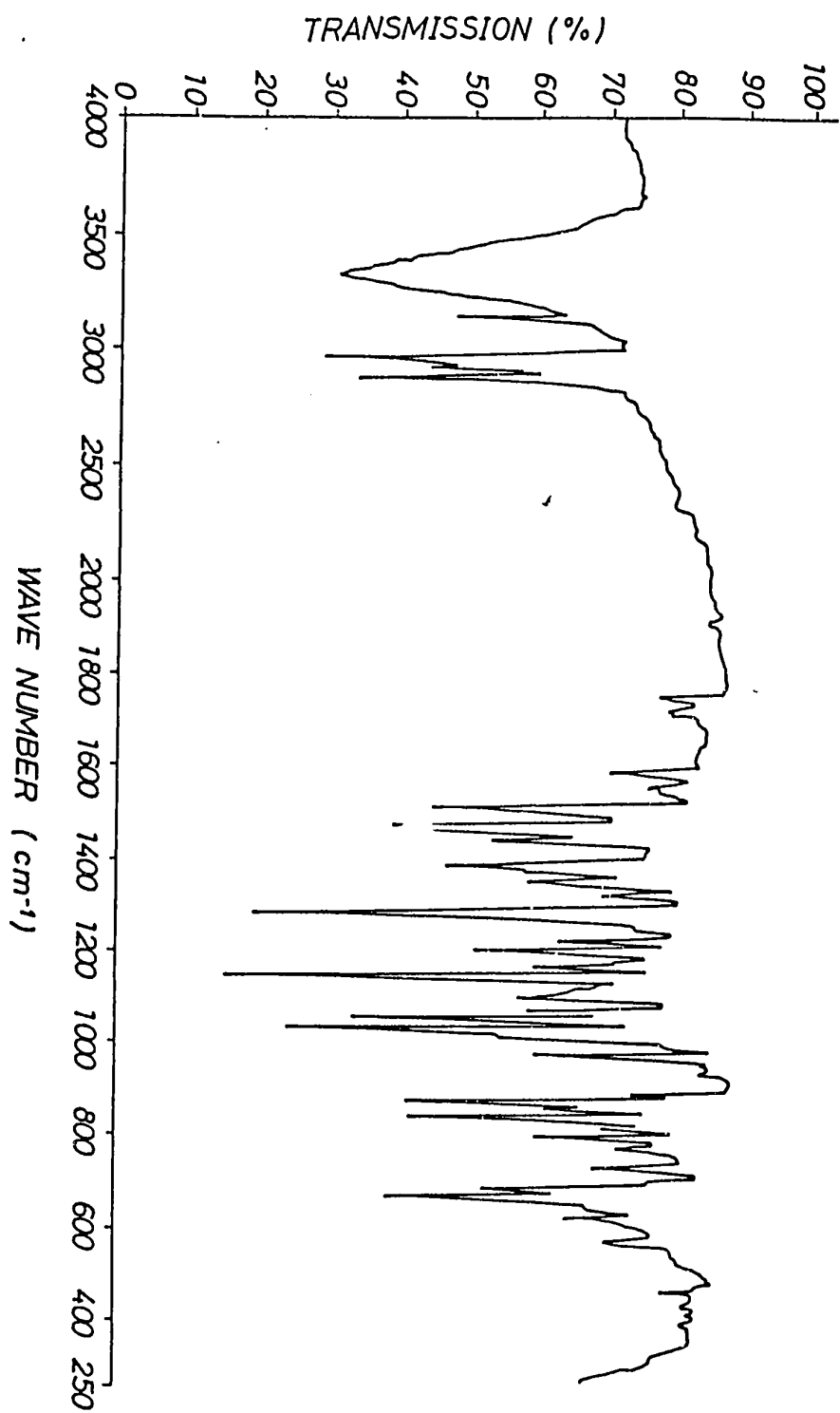


Fig. 40



85 289523

Fig.41

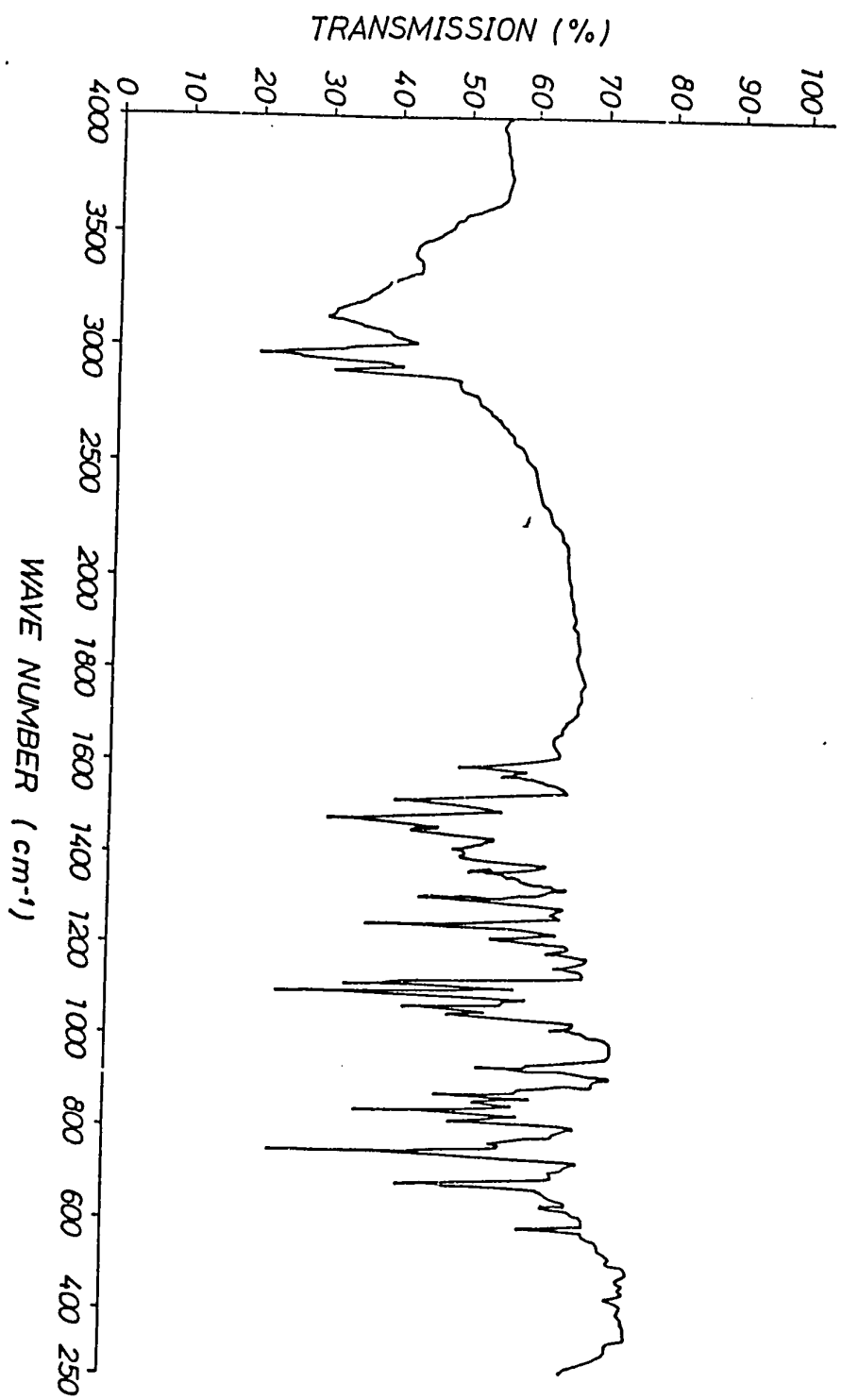
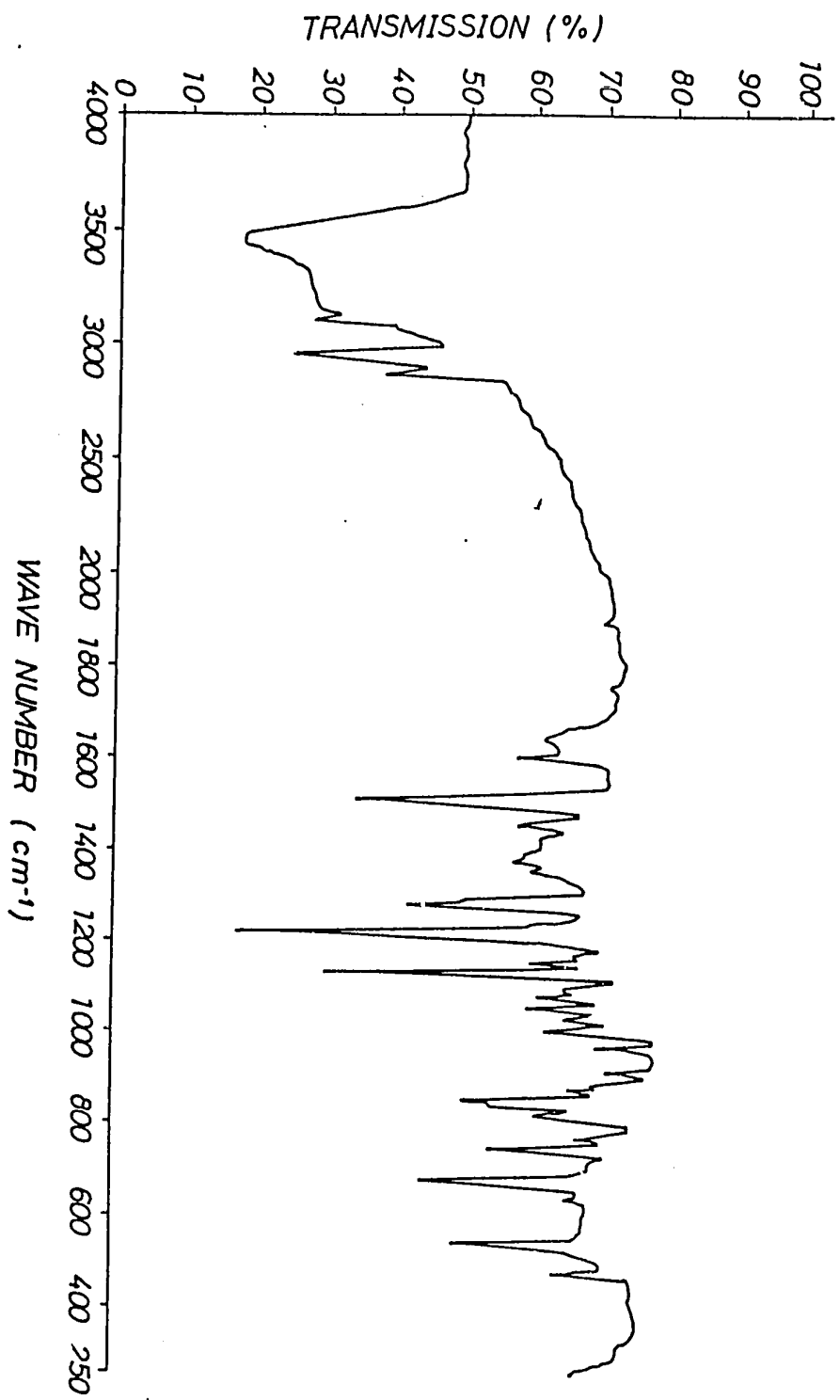
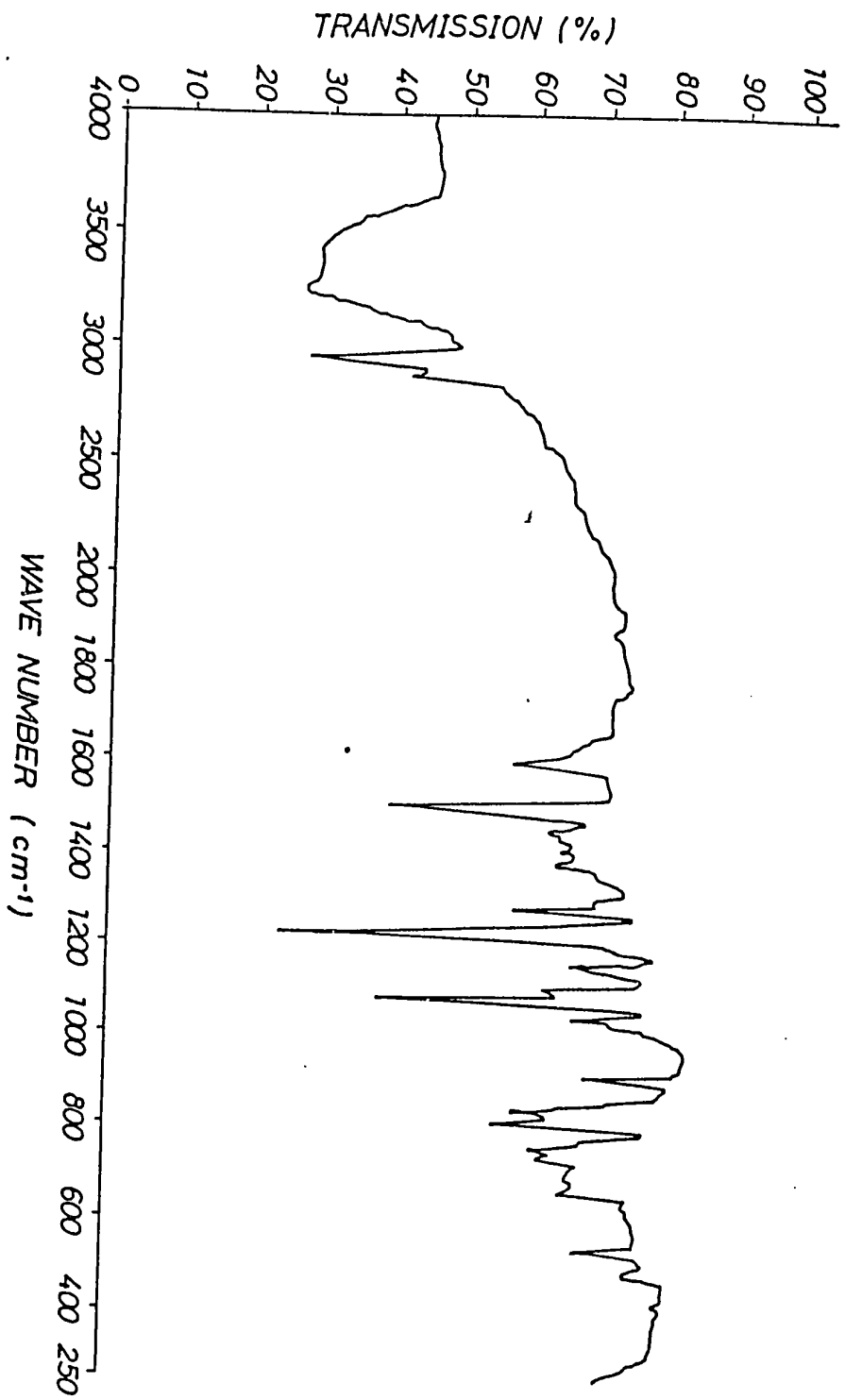


Fig. 42



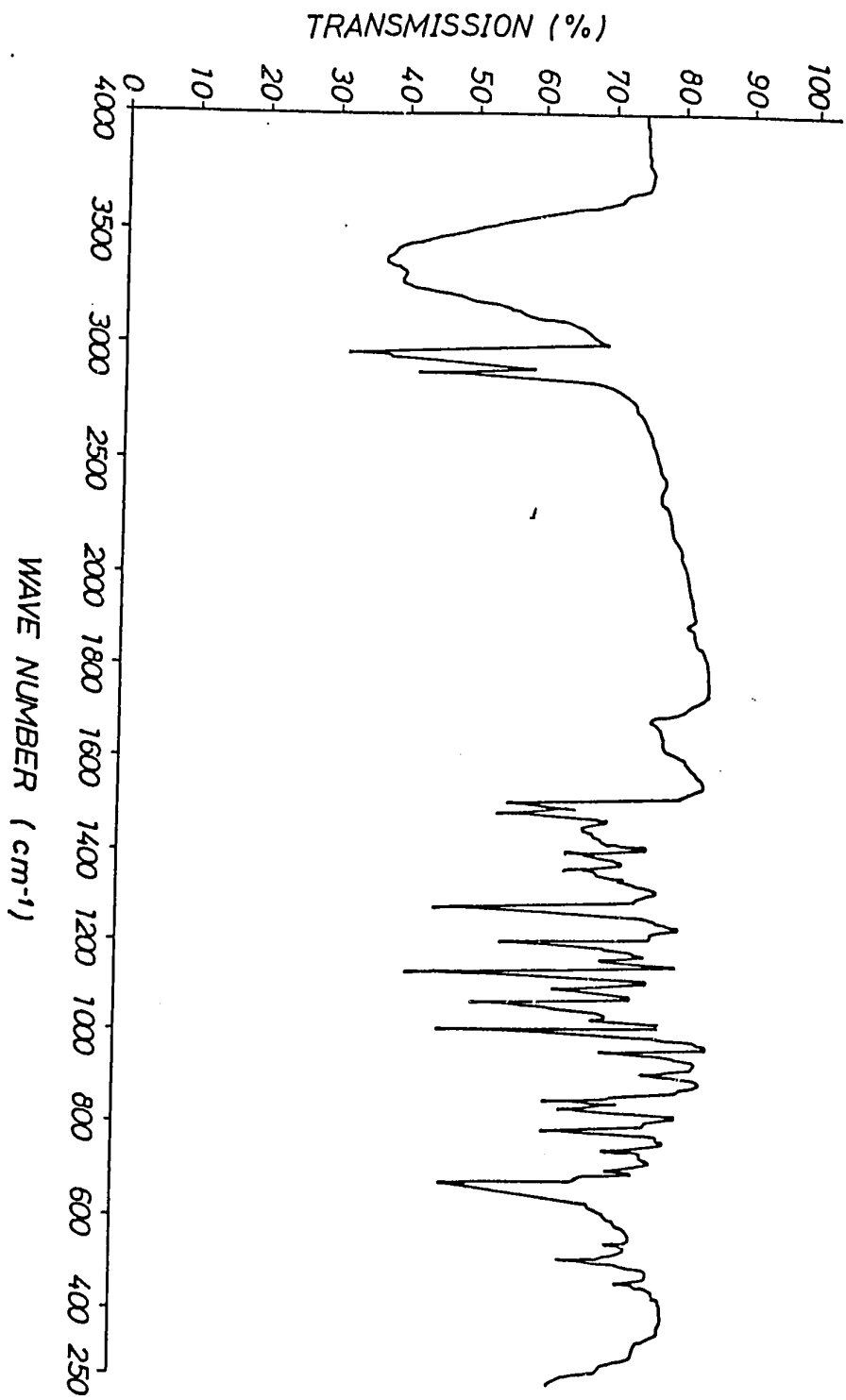
87 289523

Fig. 43



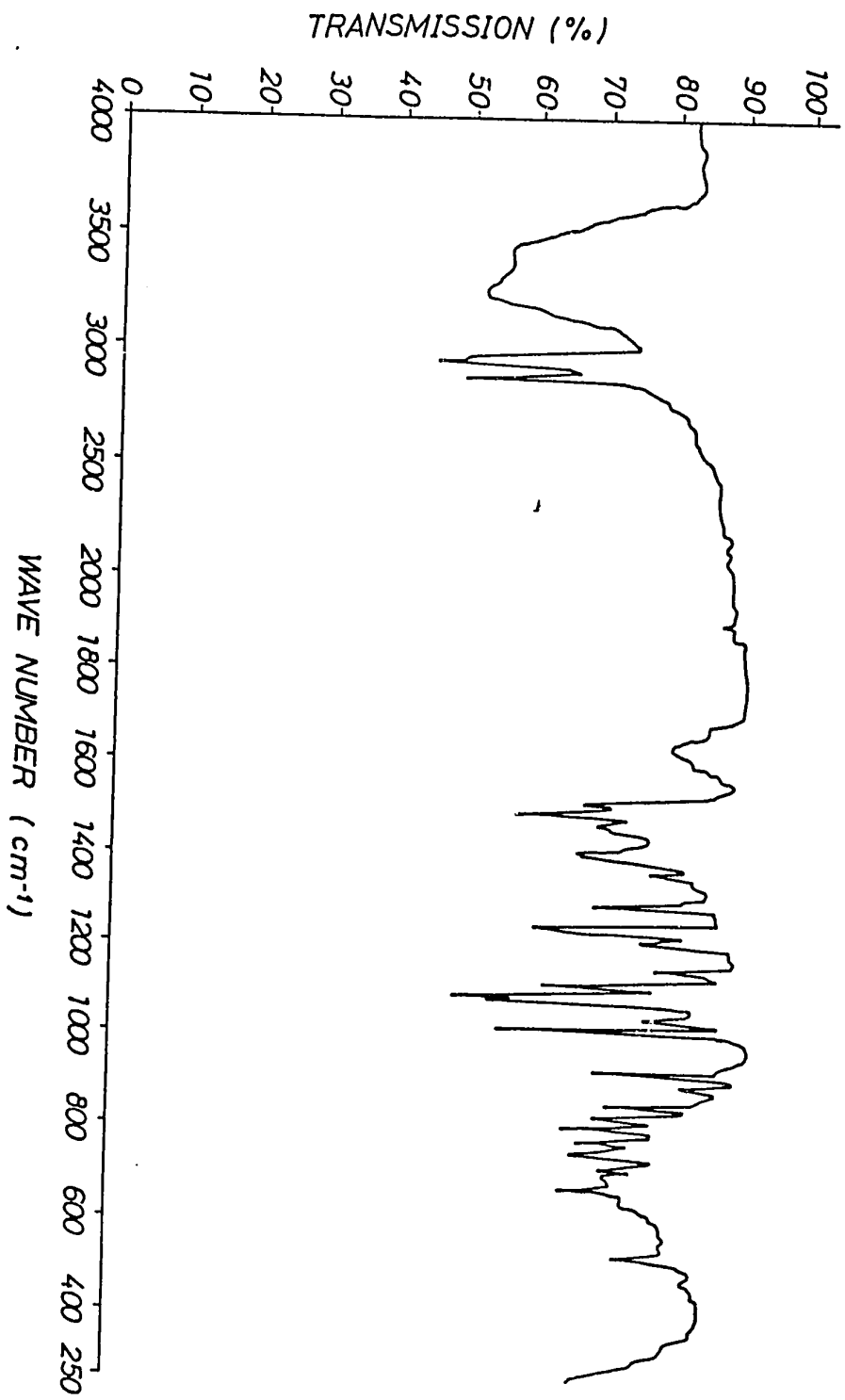
88 289523

Fig. 44



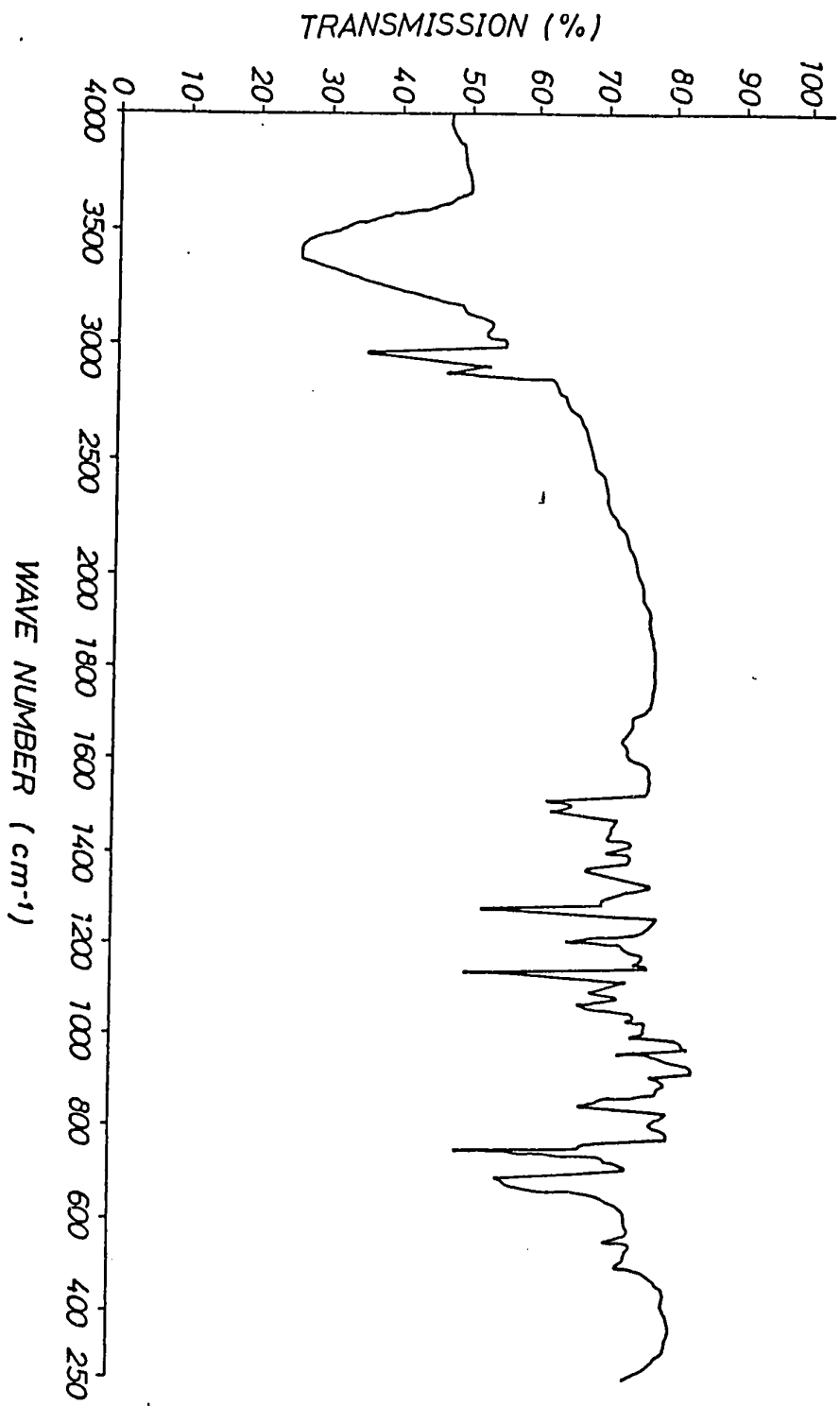
89 289523

Fig. 45



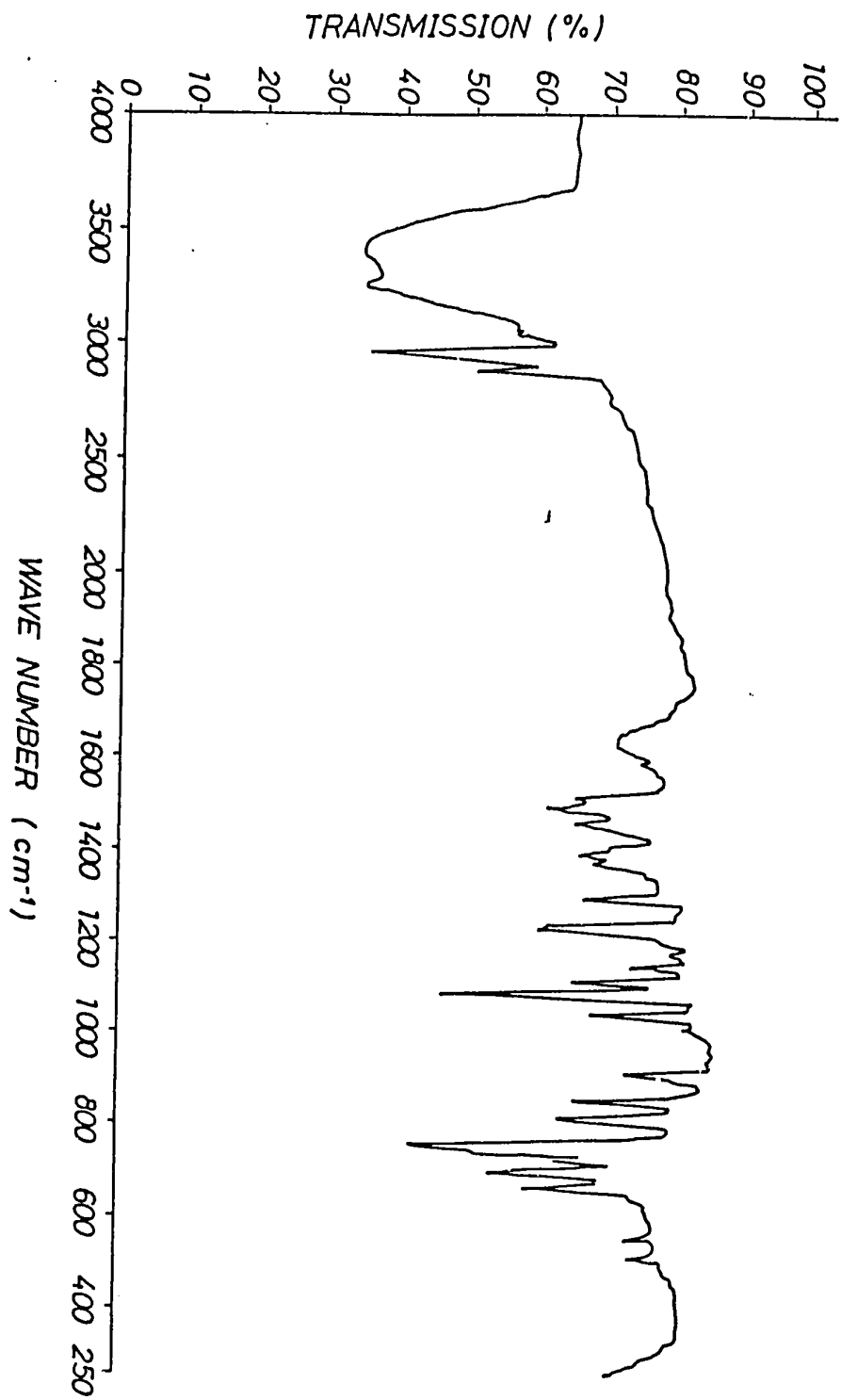
90 289523

Fig. 46



91 289523

Fig. 47



92.289523

Fig. 48

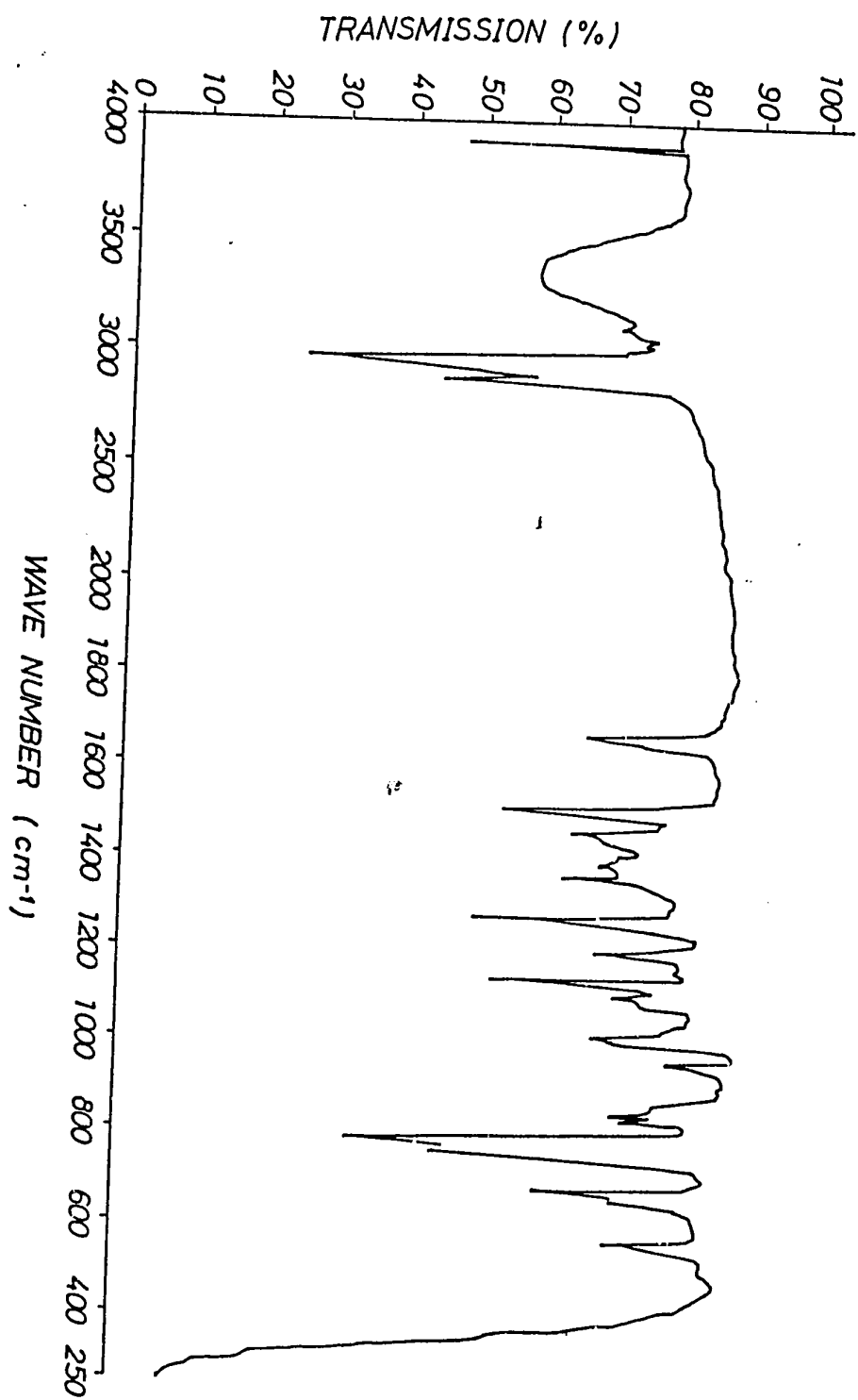
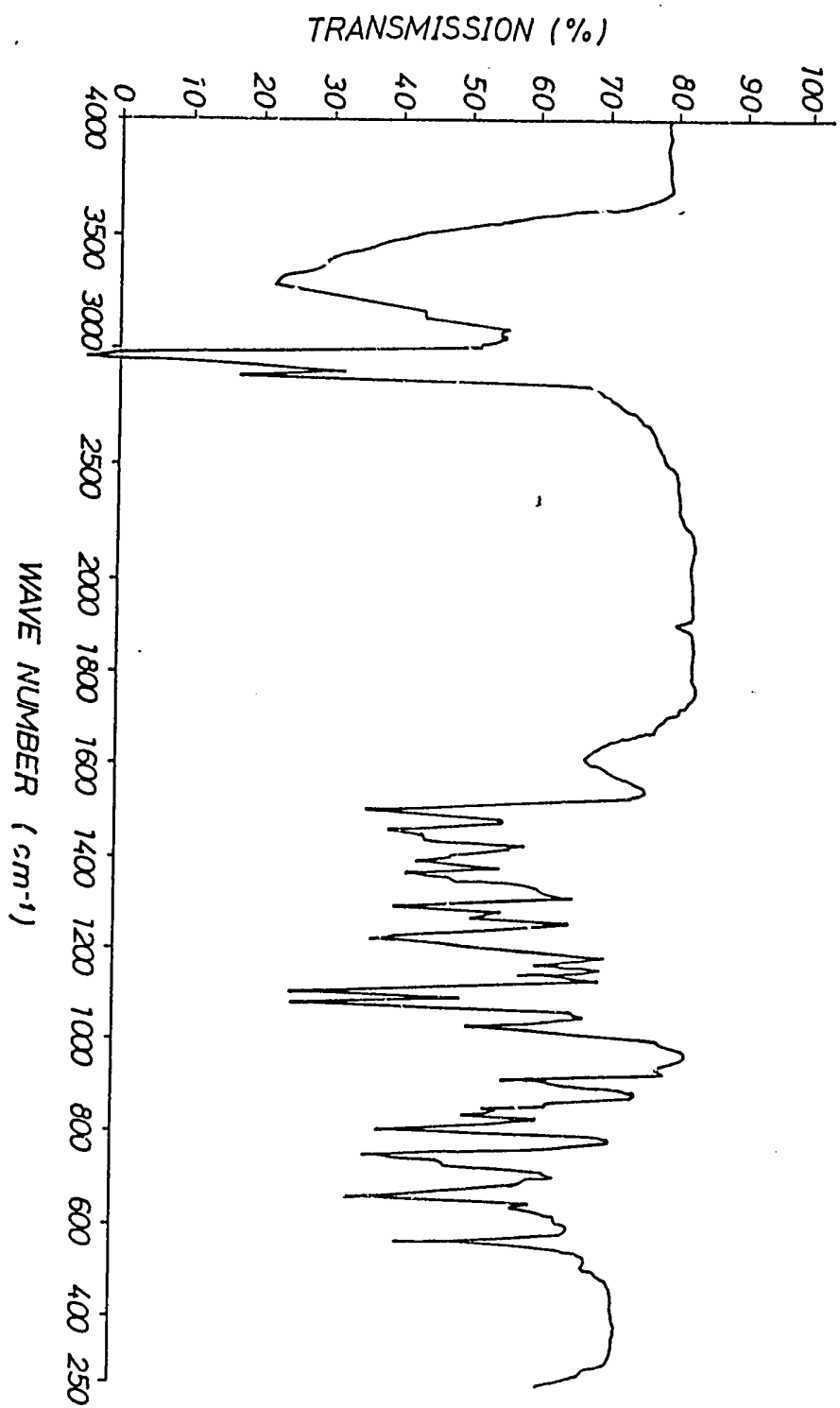
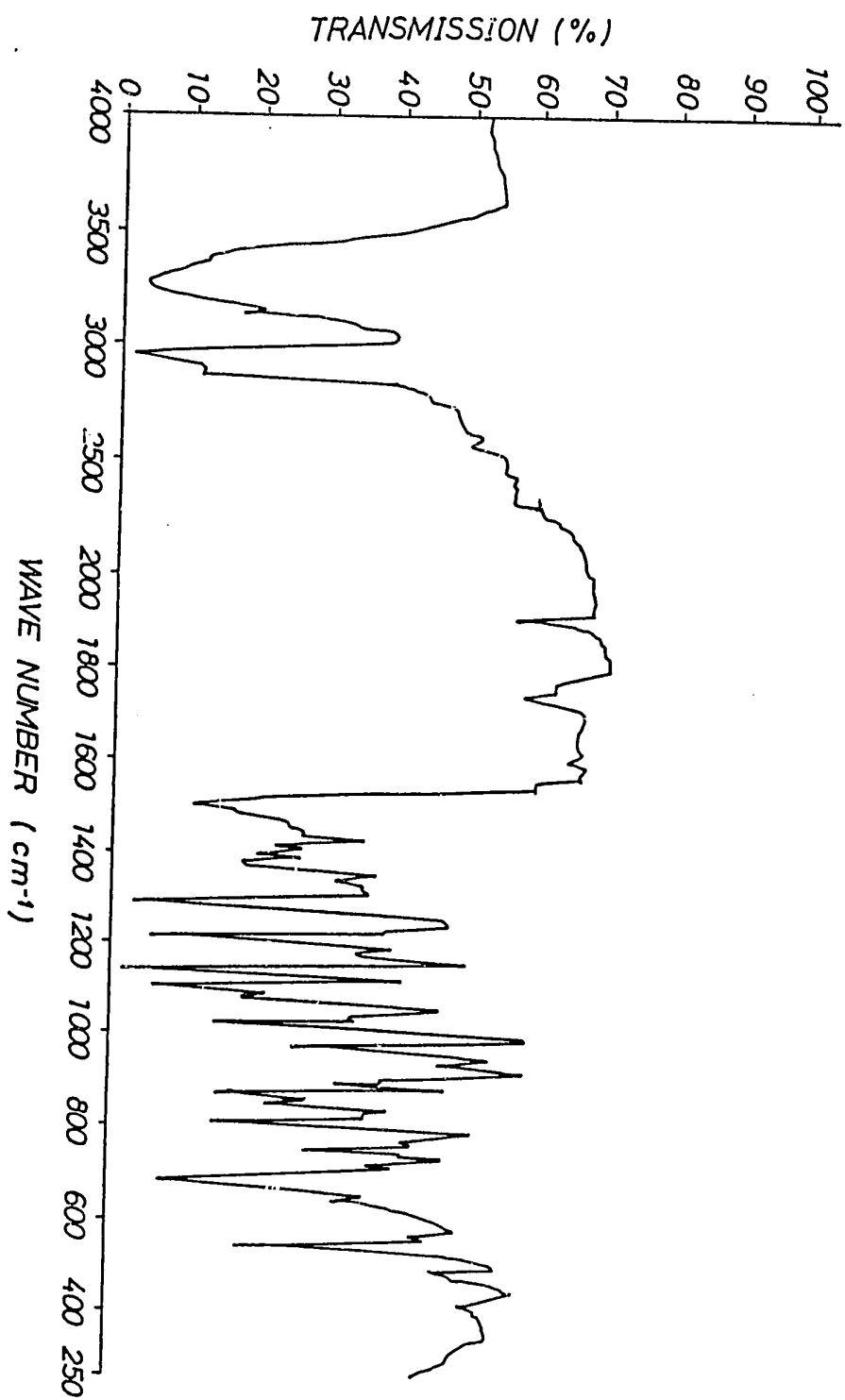


Fig. 49



94 289523

Fig.50



95 289523

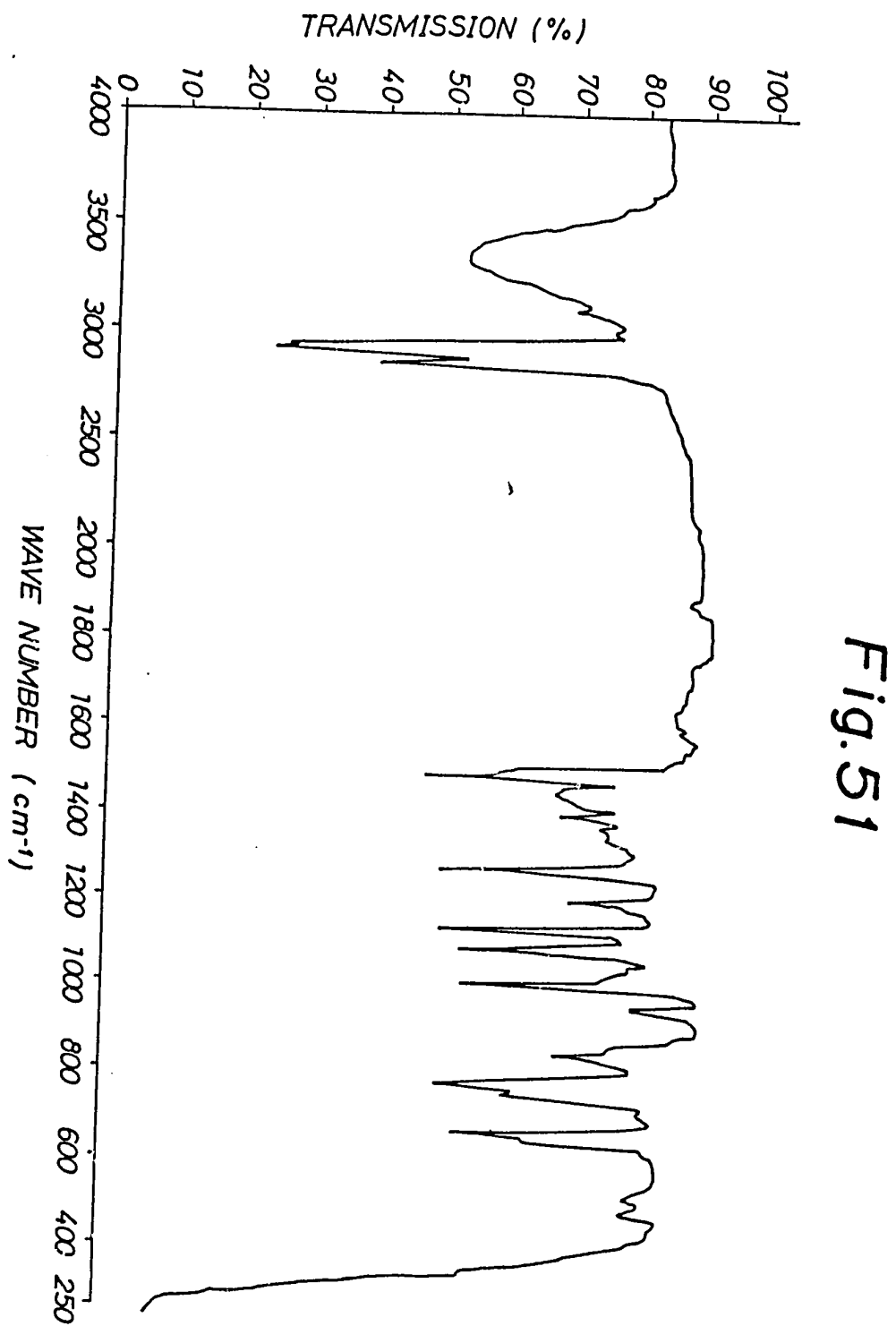
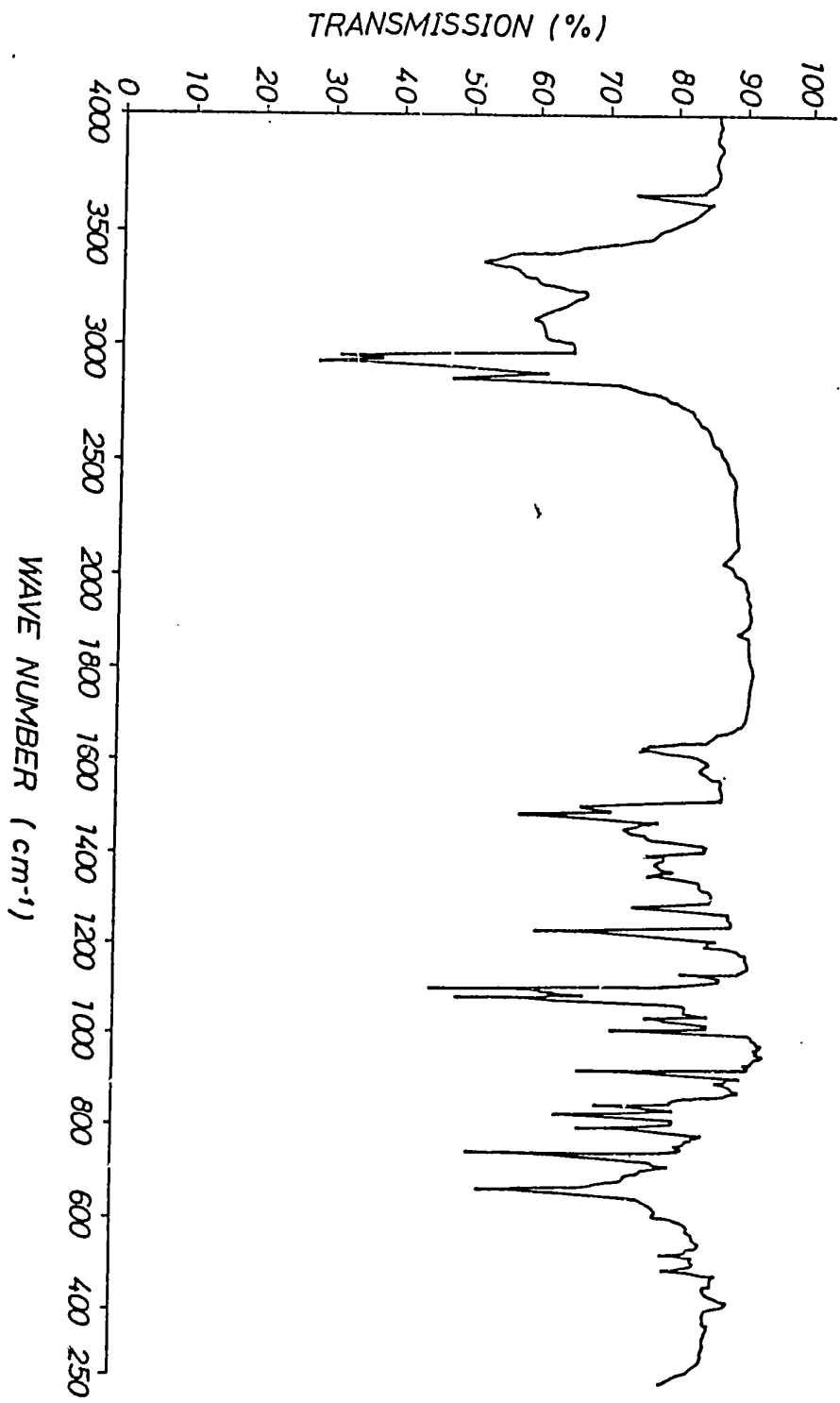


Fig.52



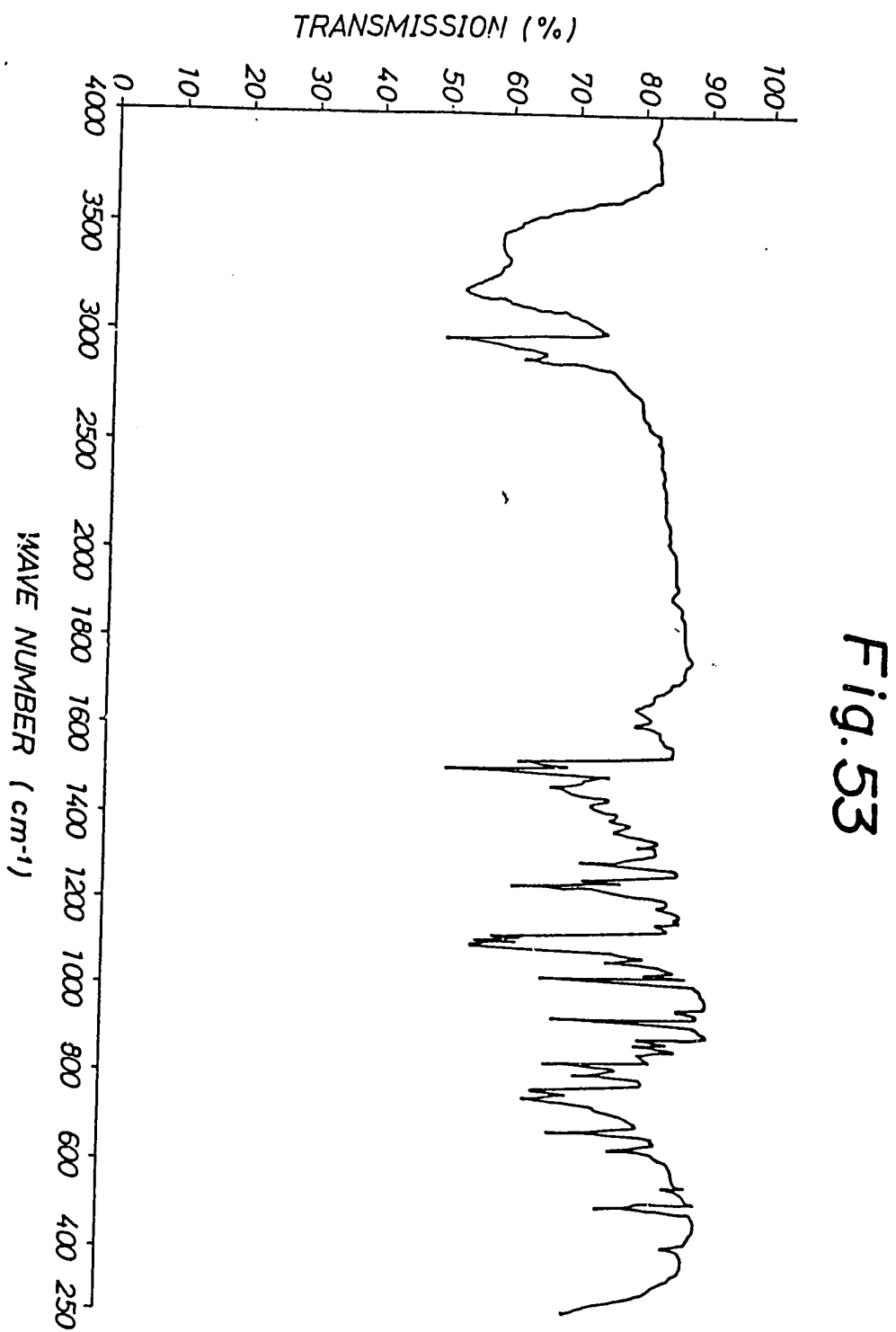


Fig.54

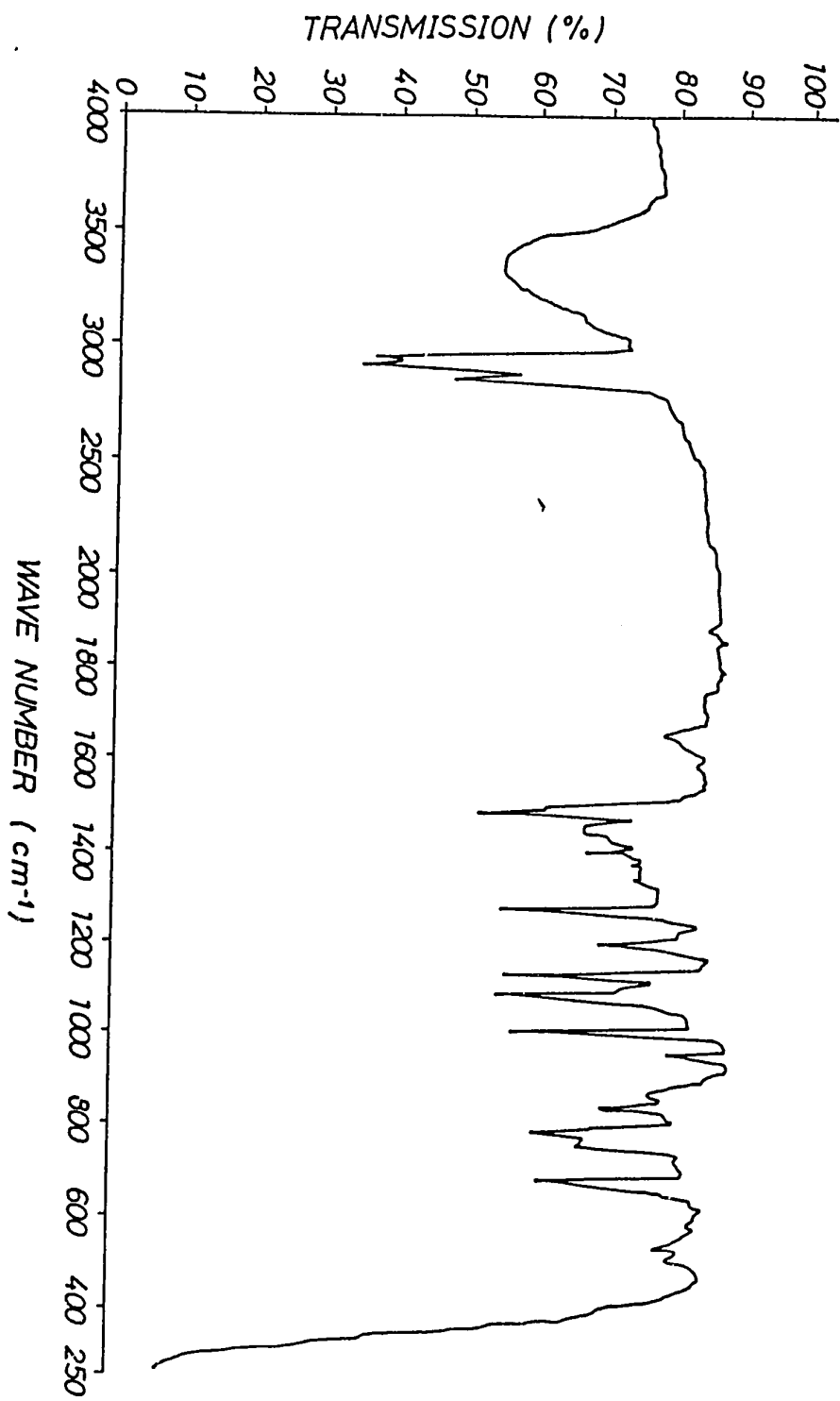
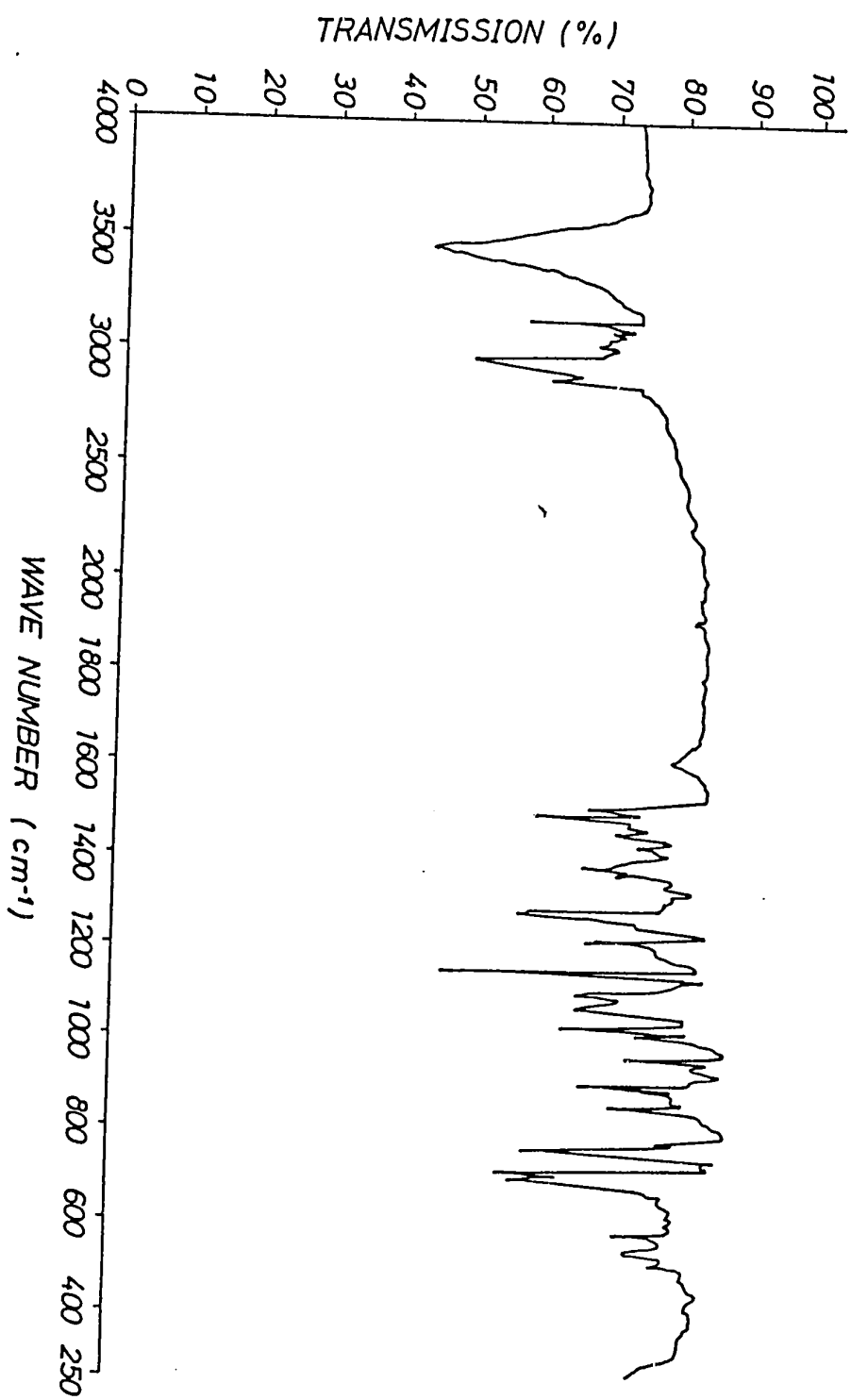


Fig.55



100 289523

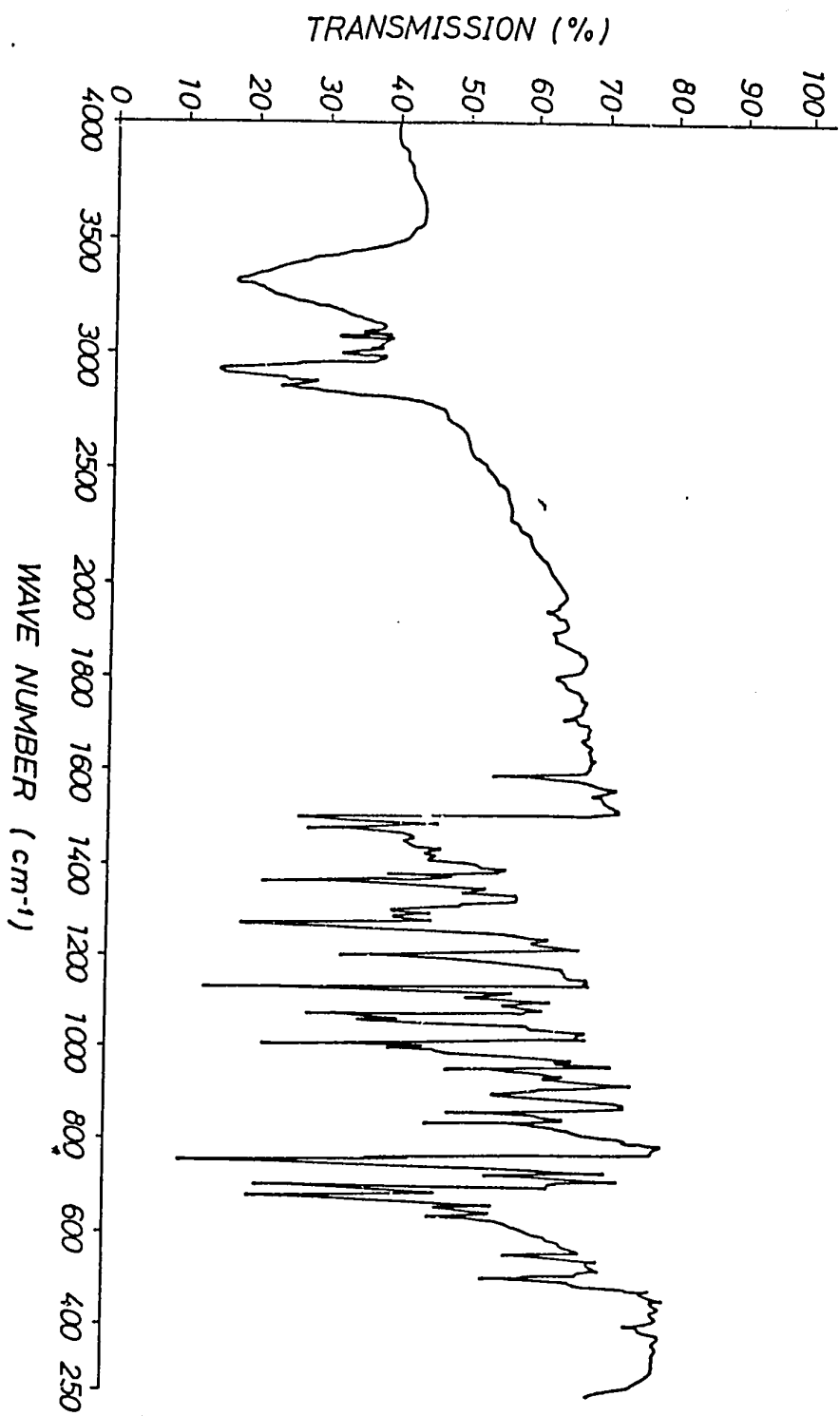
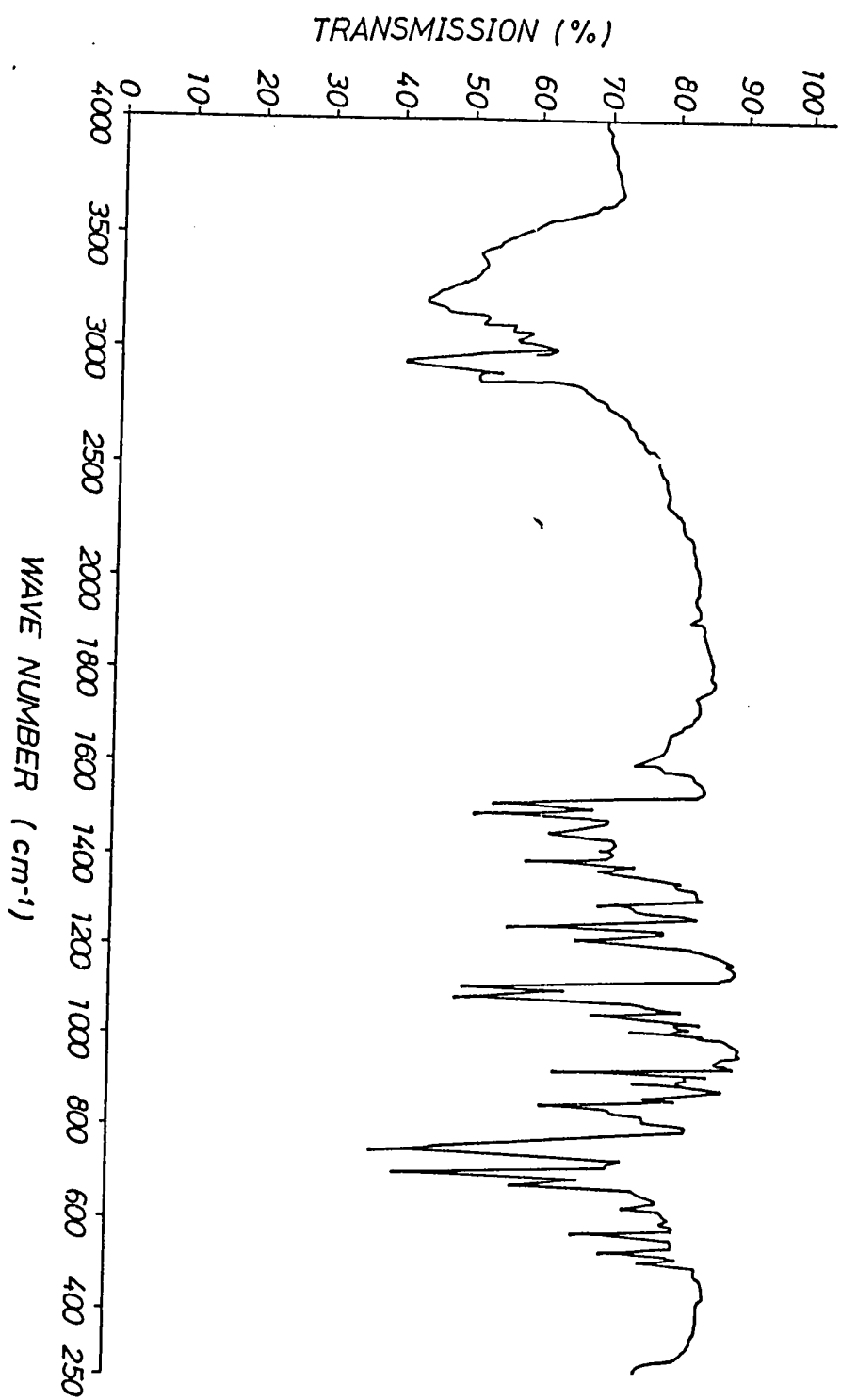


Fig. 56

101 289523

Fig.57



102 289523

Fig. 58

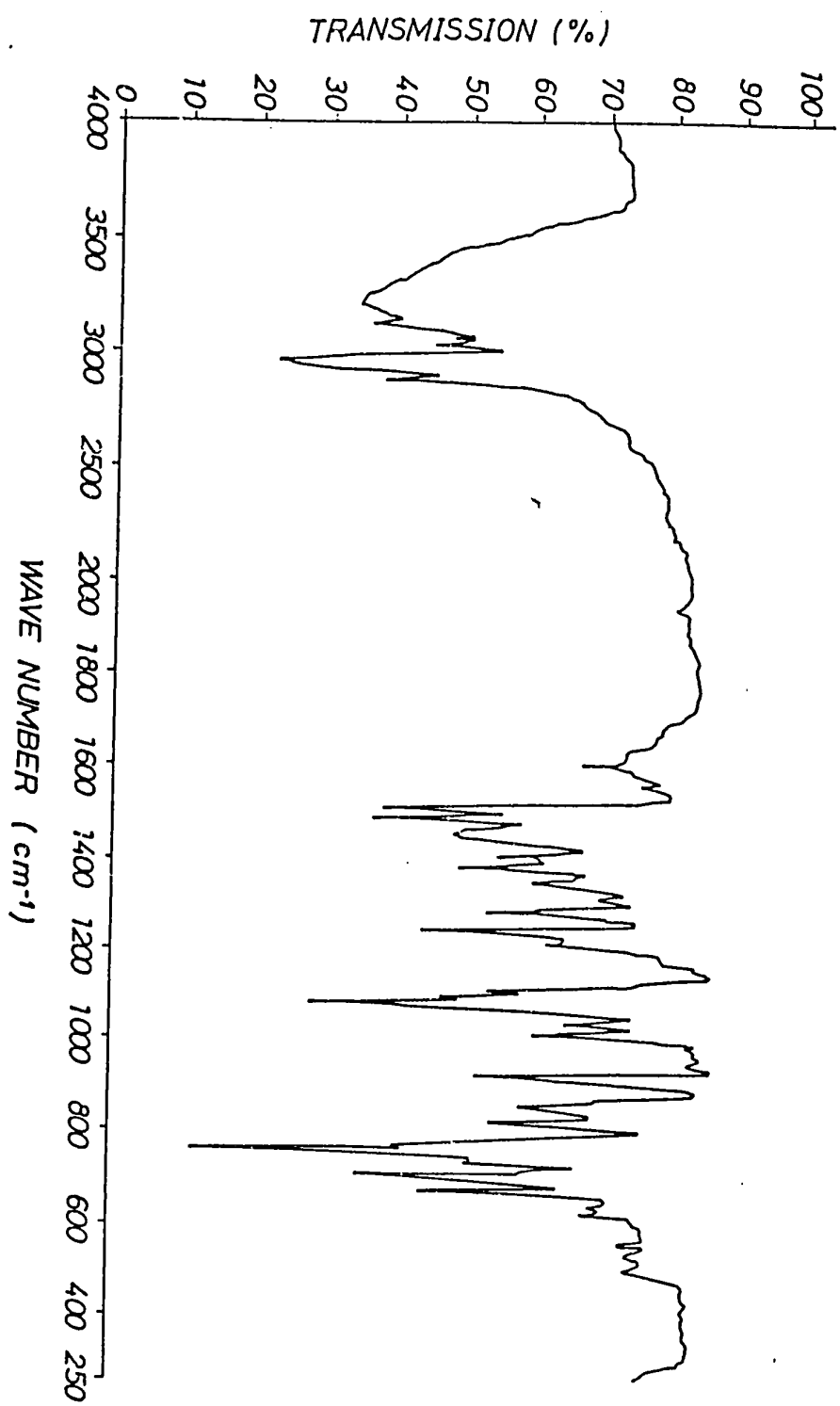
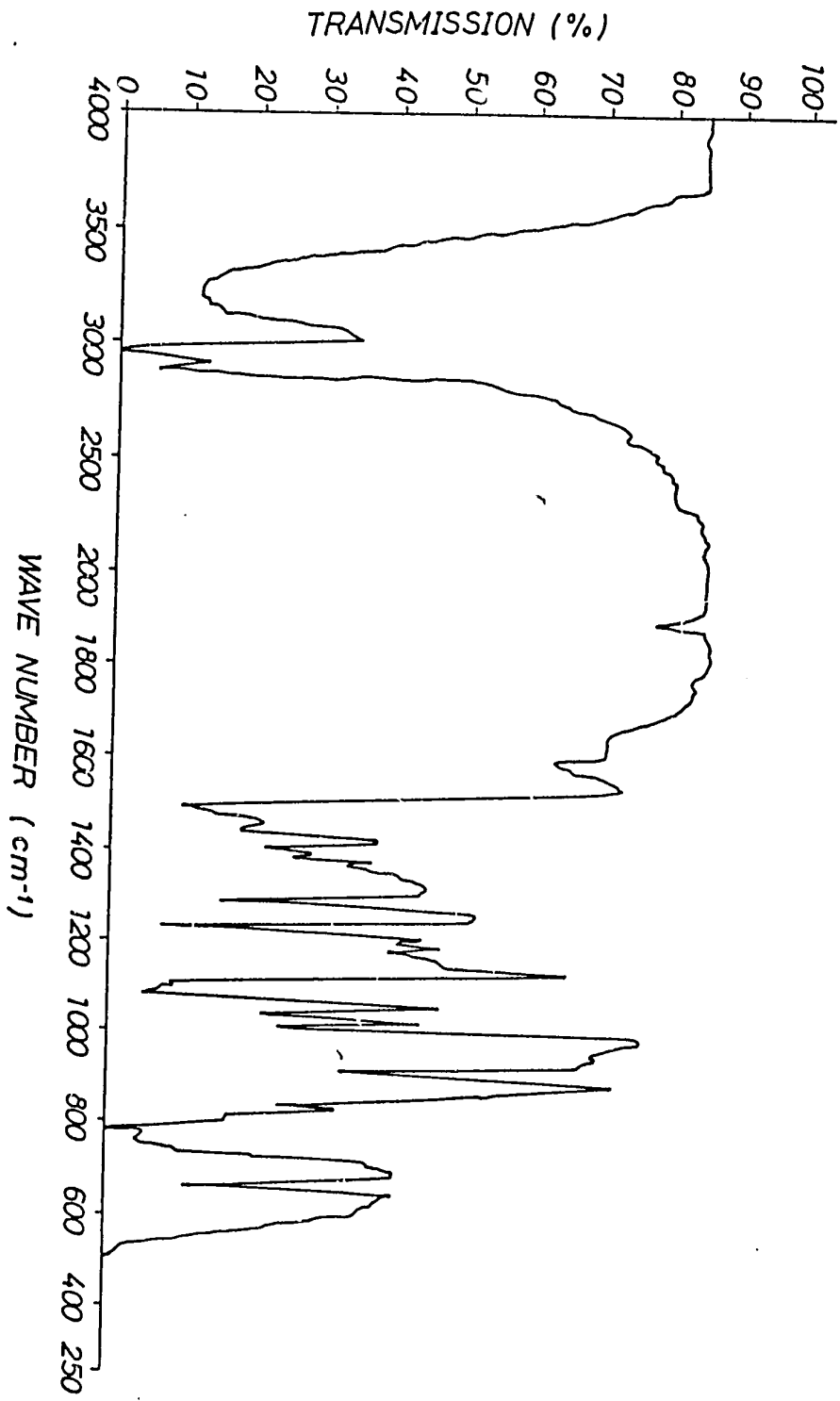


Fig. 59



104 289523

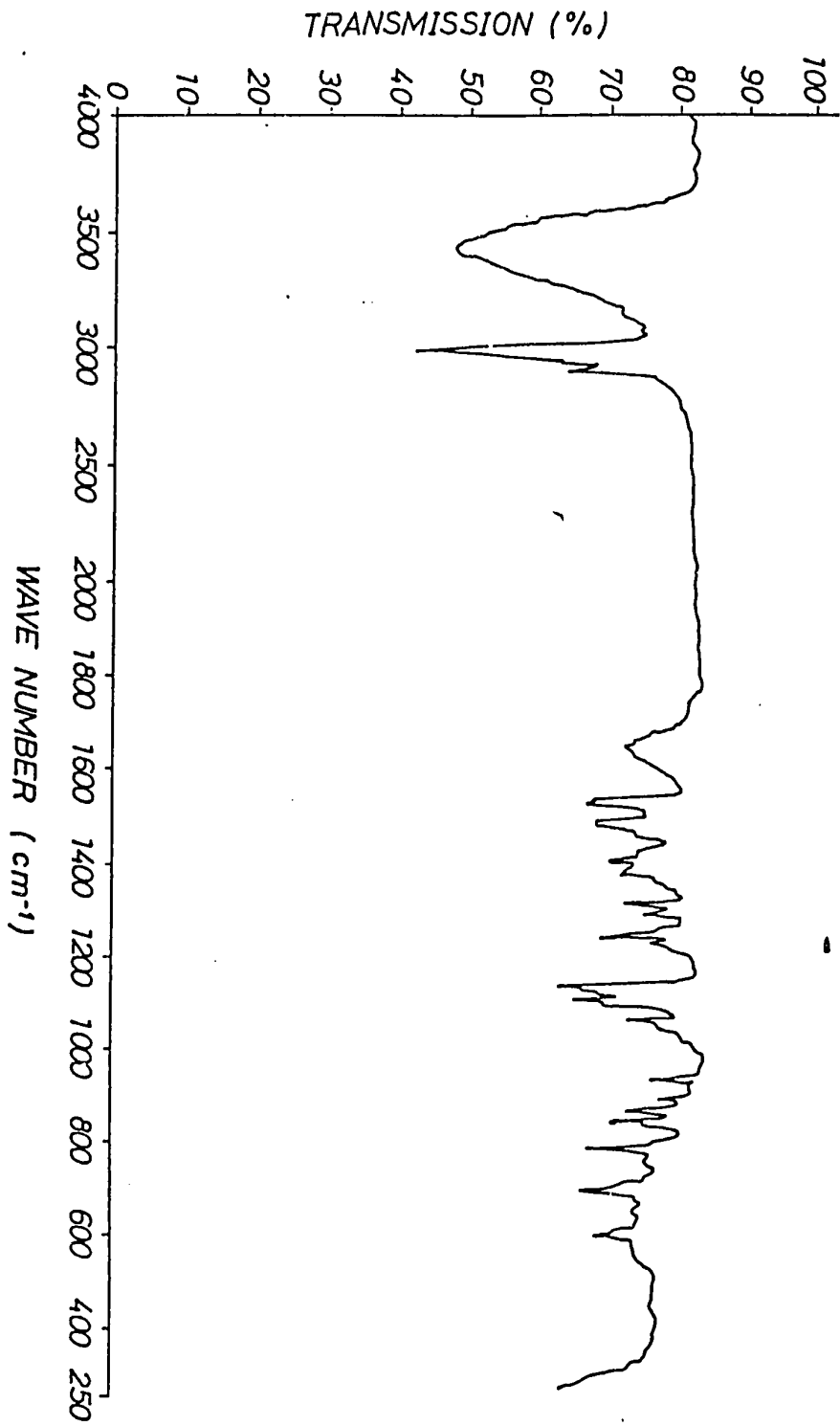


Fig. 60

105 289523

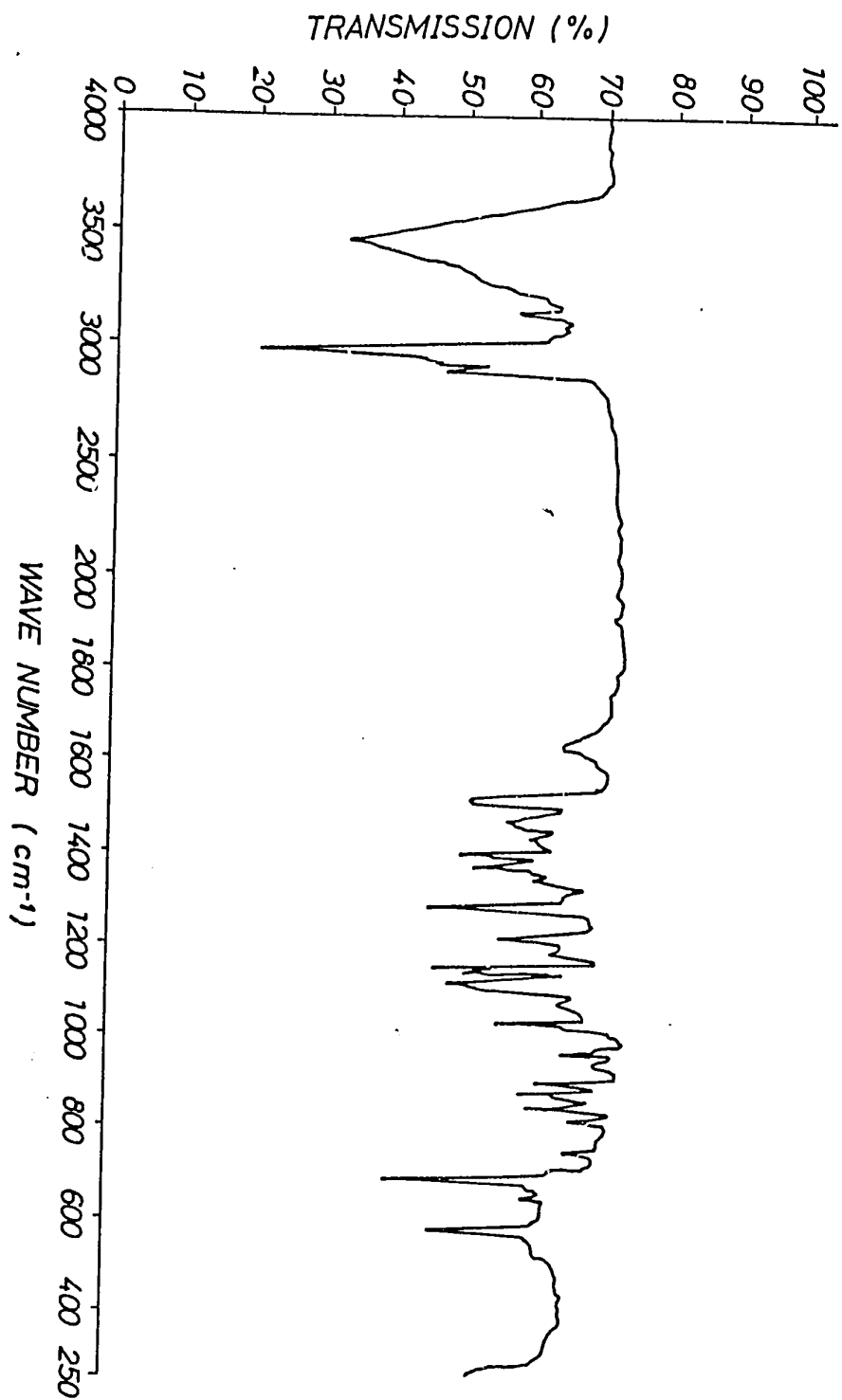


Fig. 61

Fig. 62

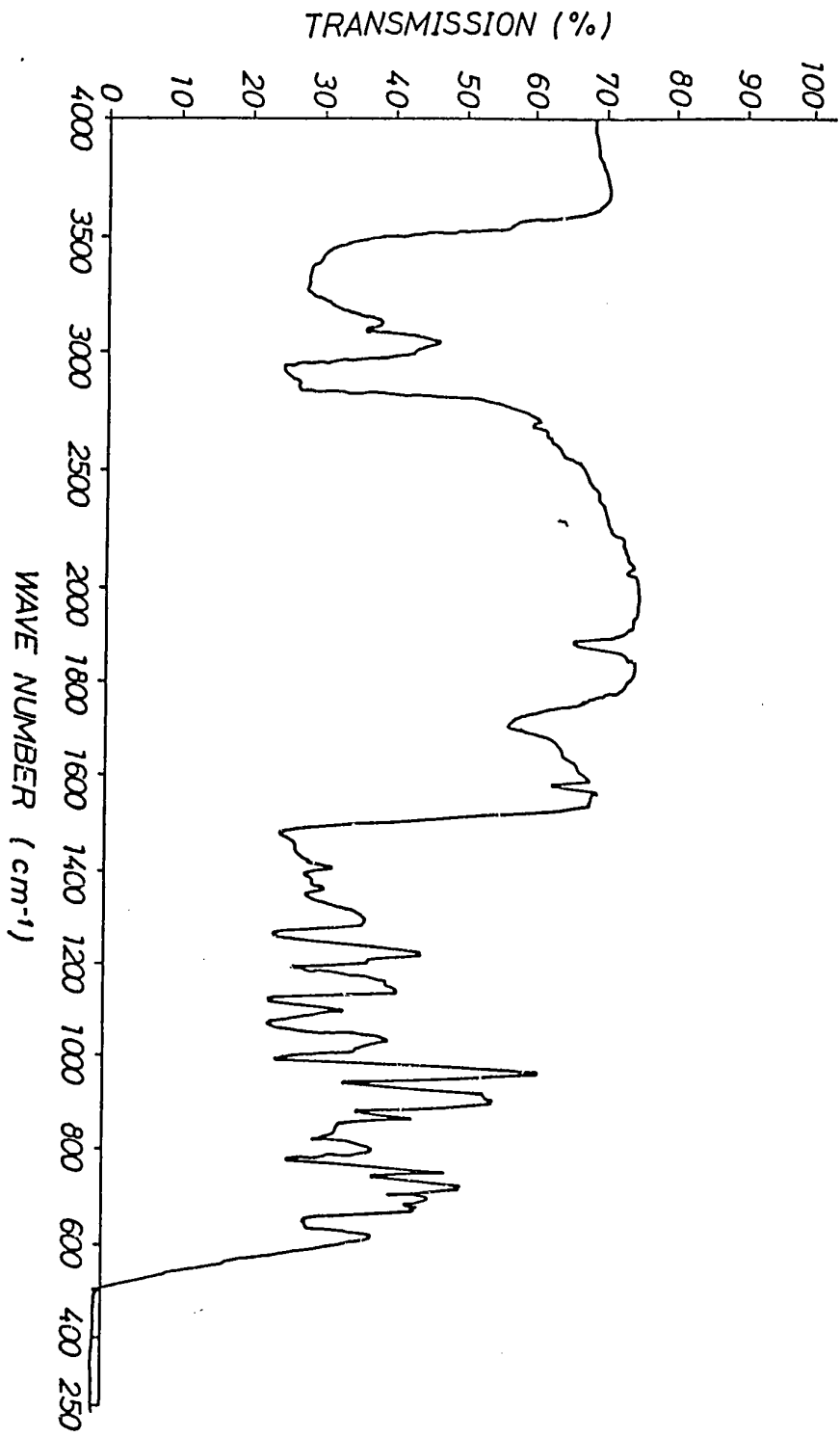


Fig. 63

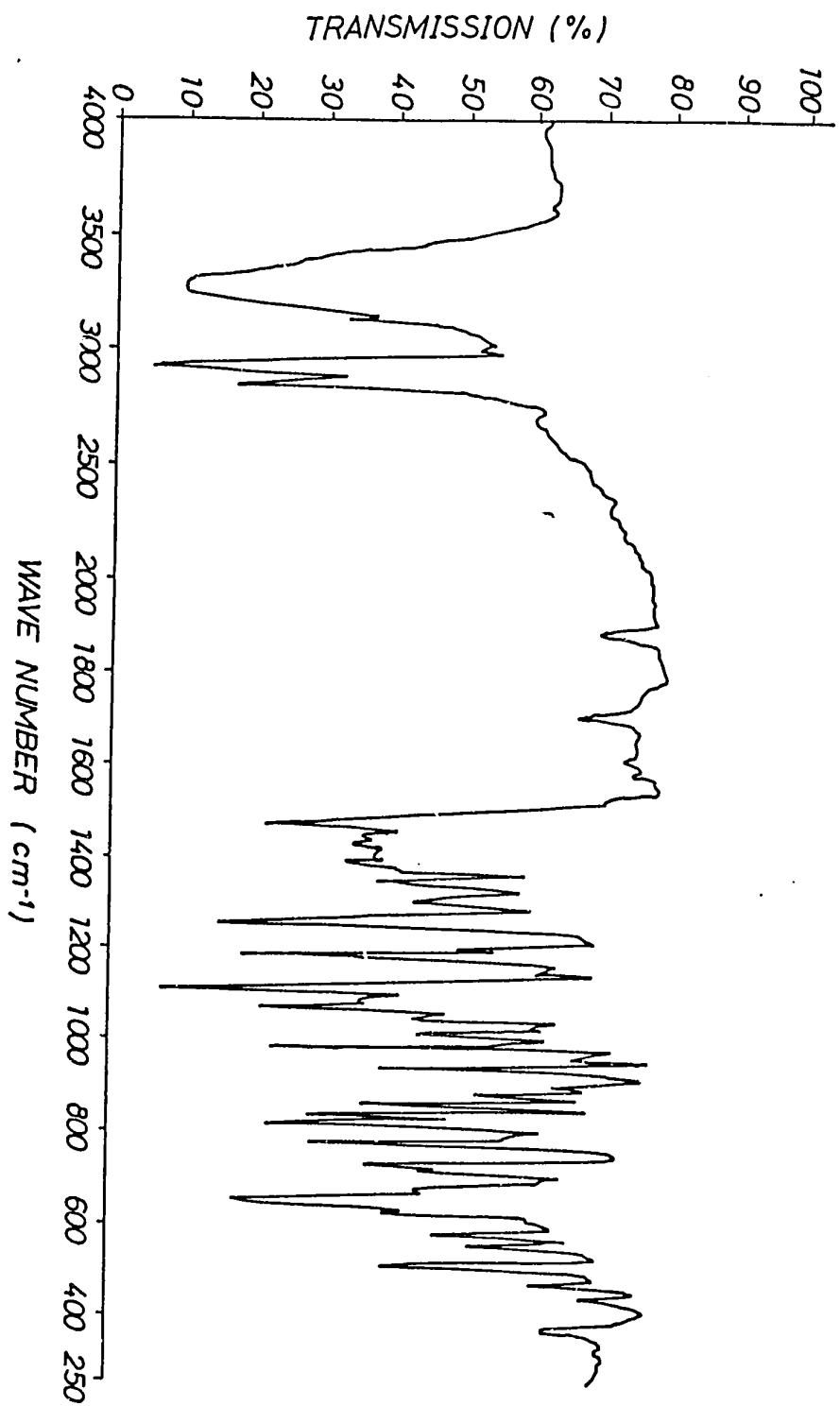


Fig. 64

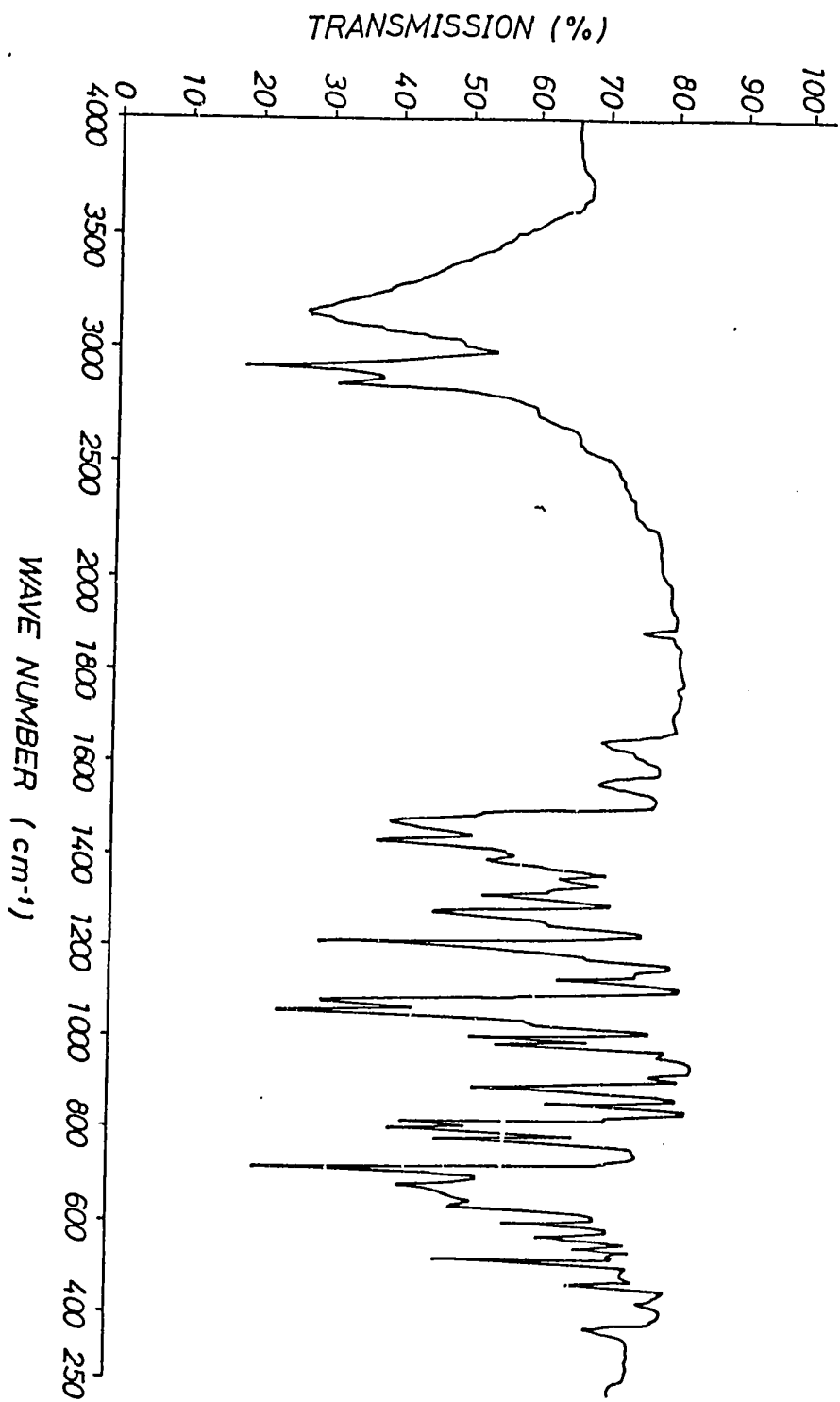
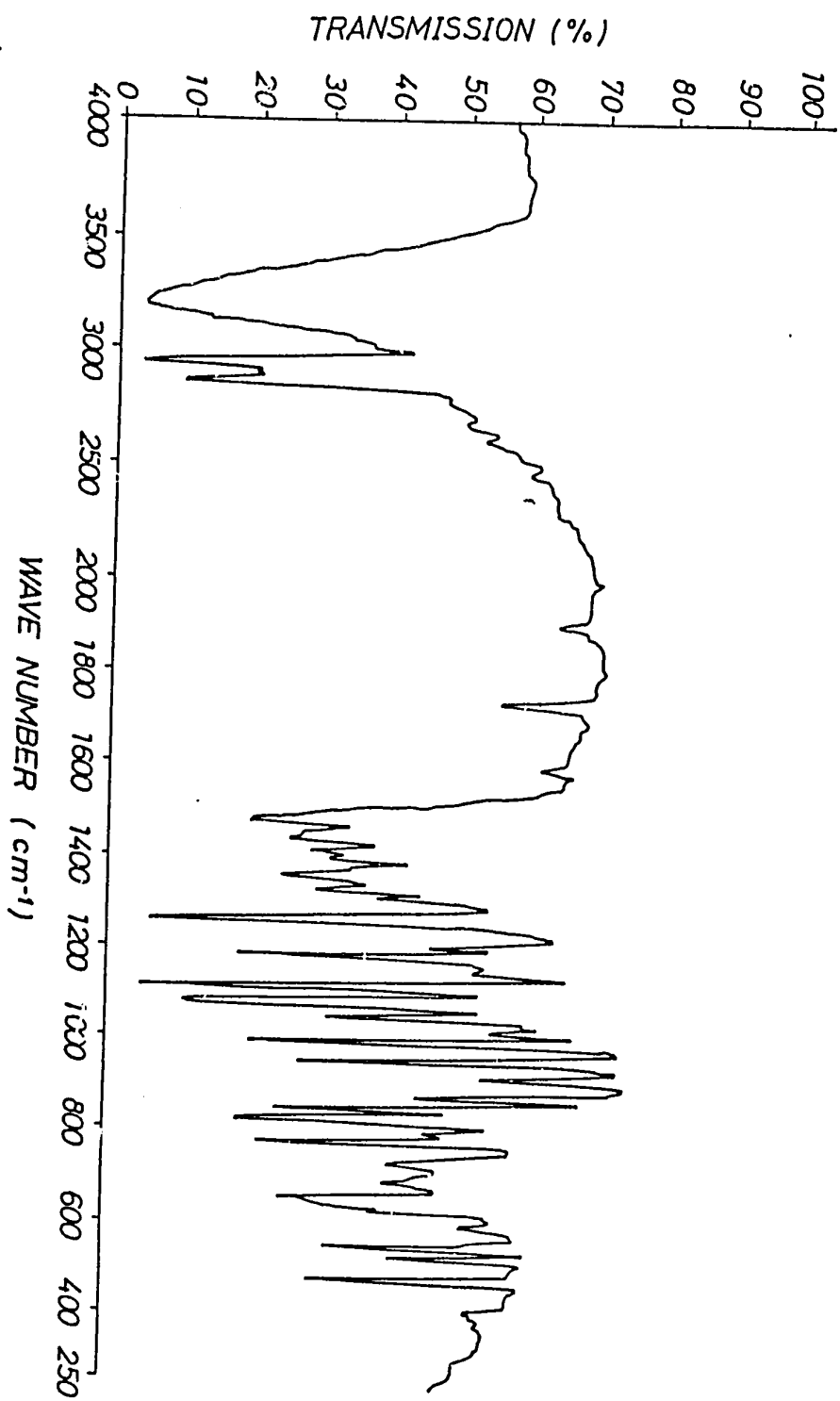


Fig. 65



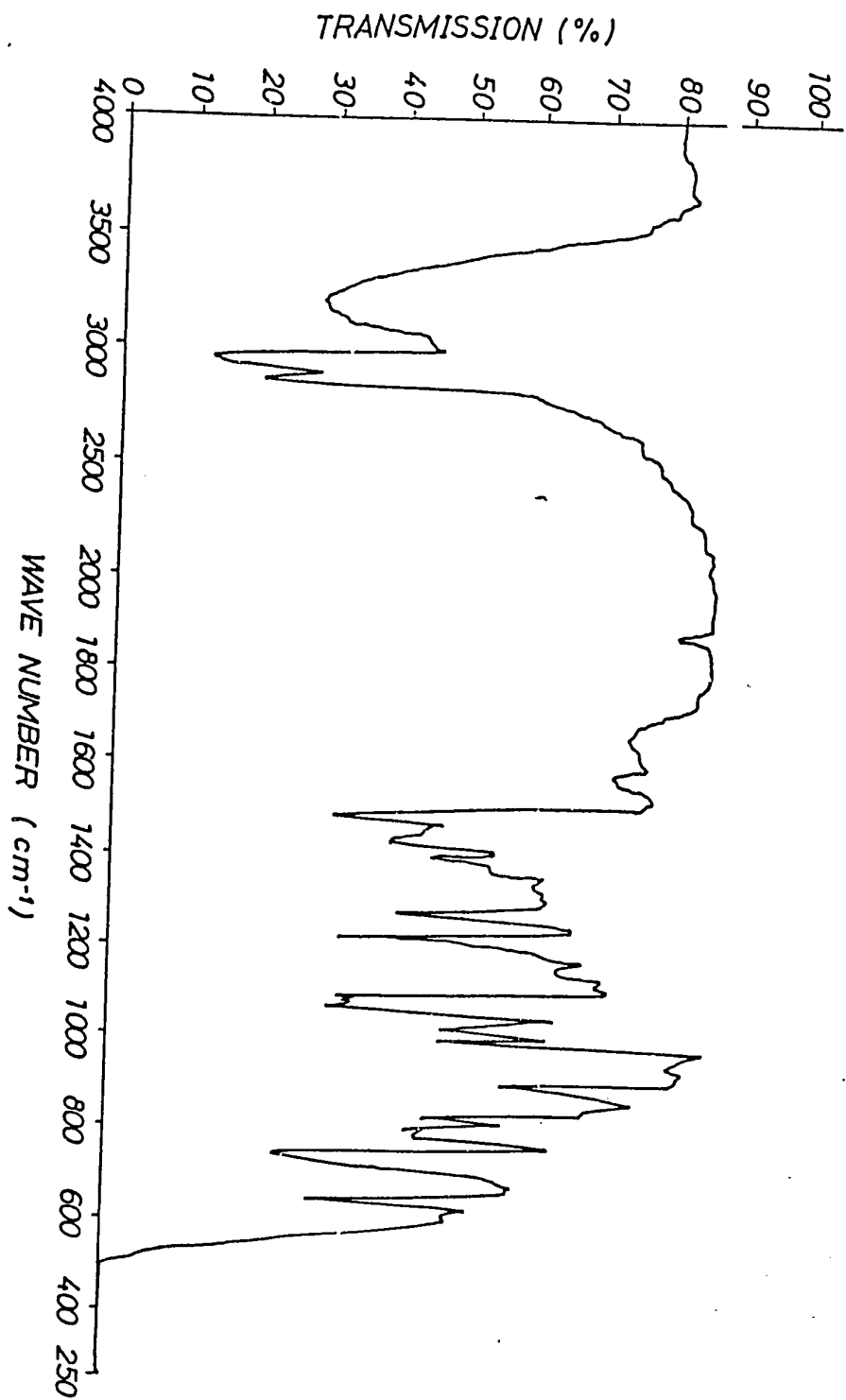
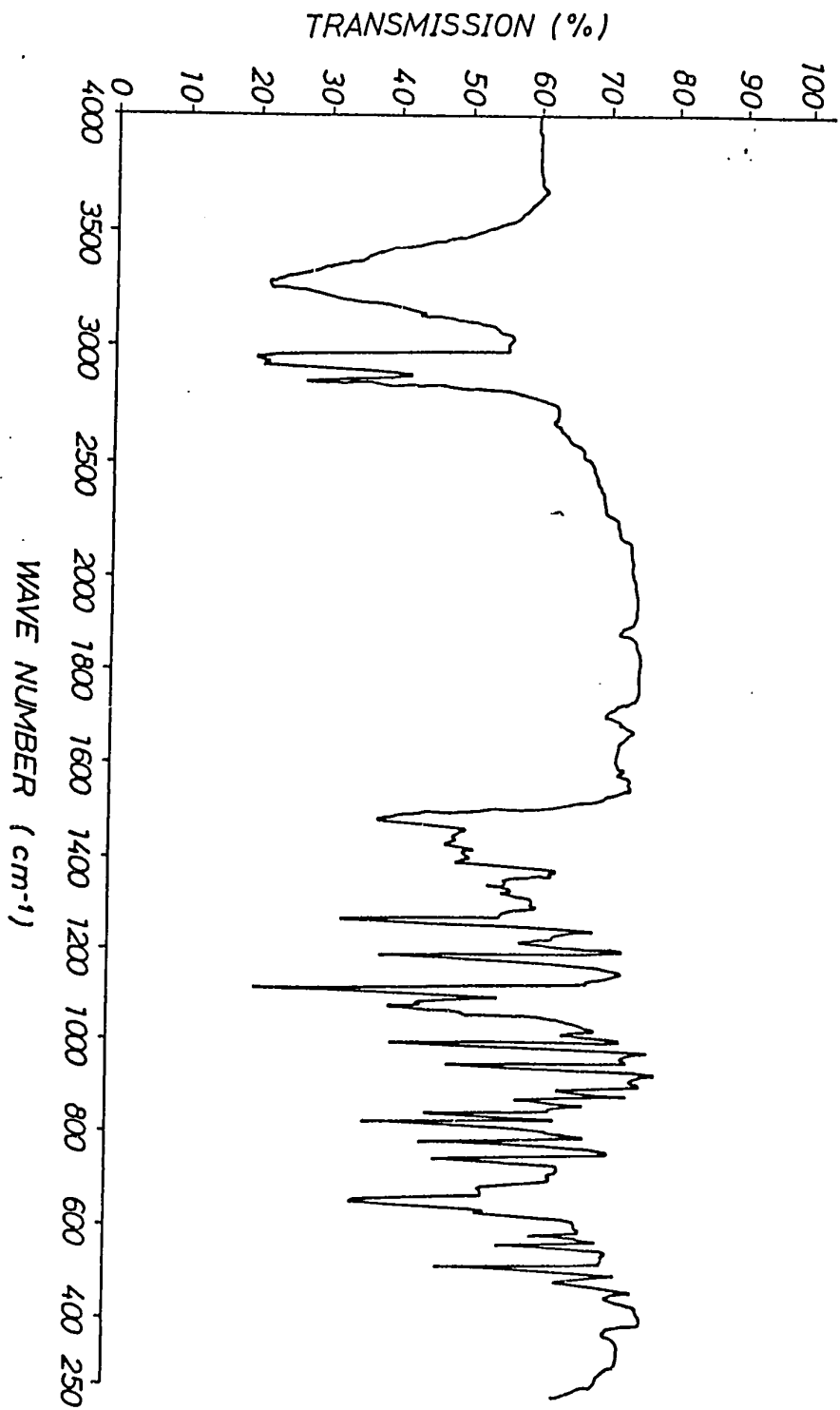


Fig. 66

111 289523

Fig. 67



112 289523

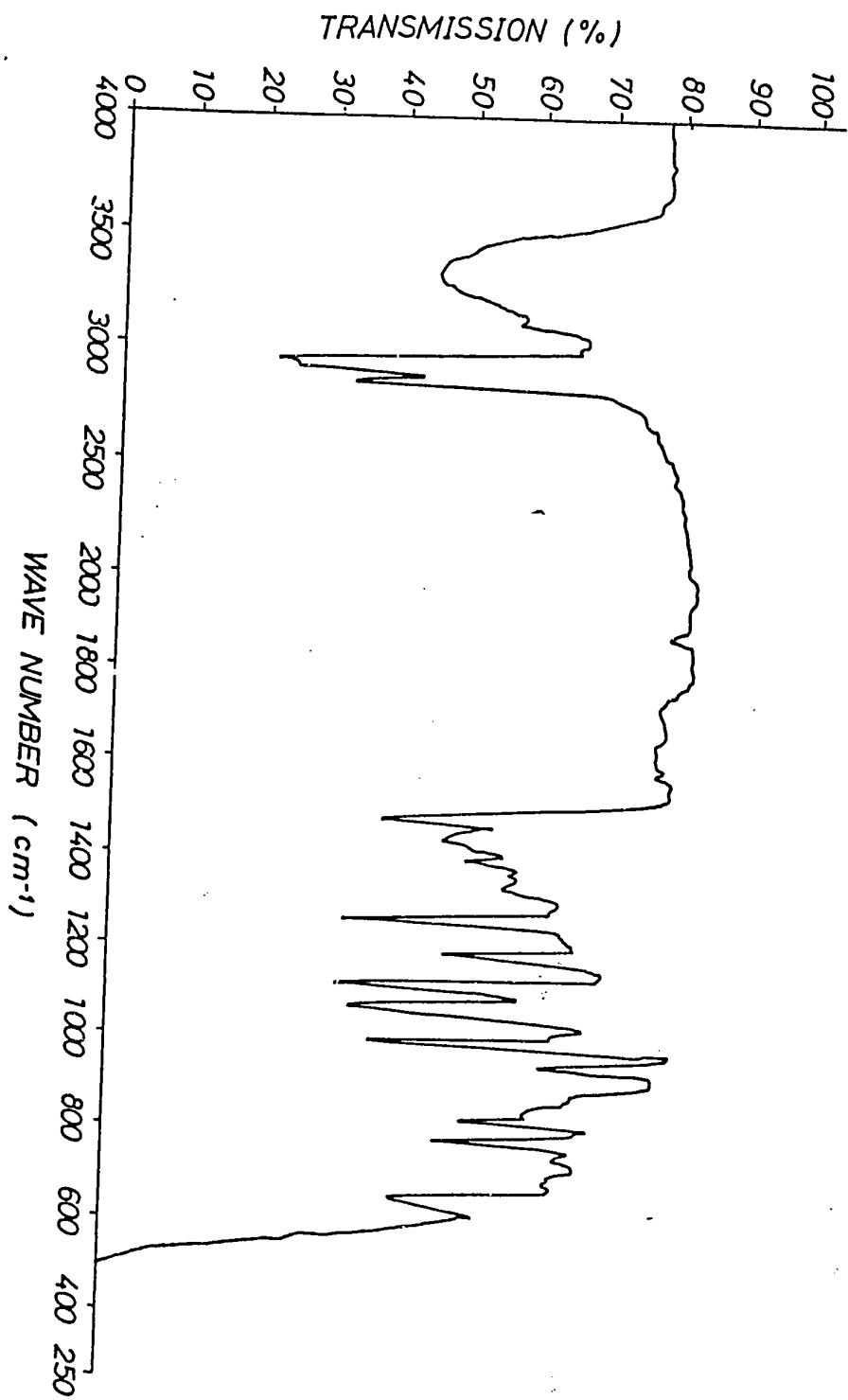
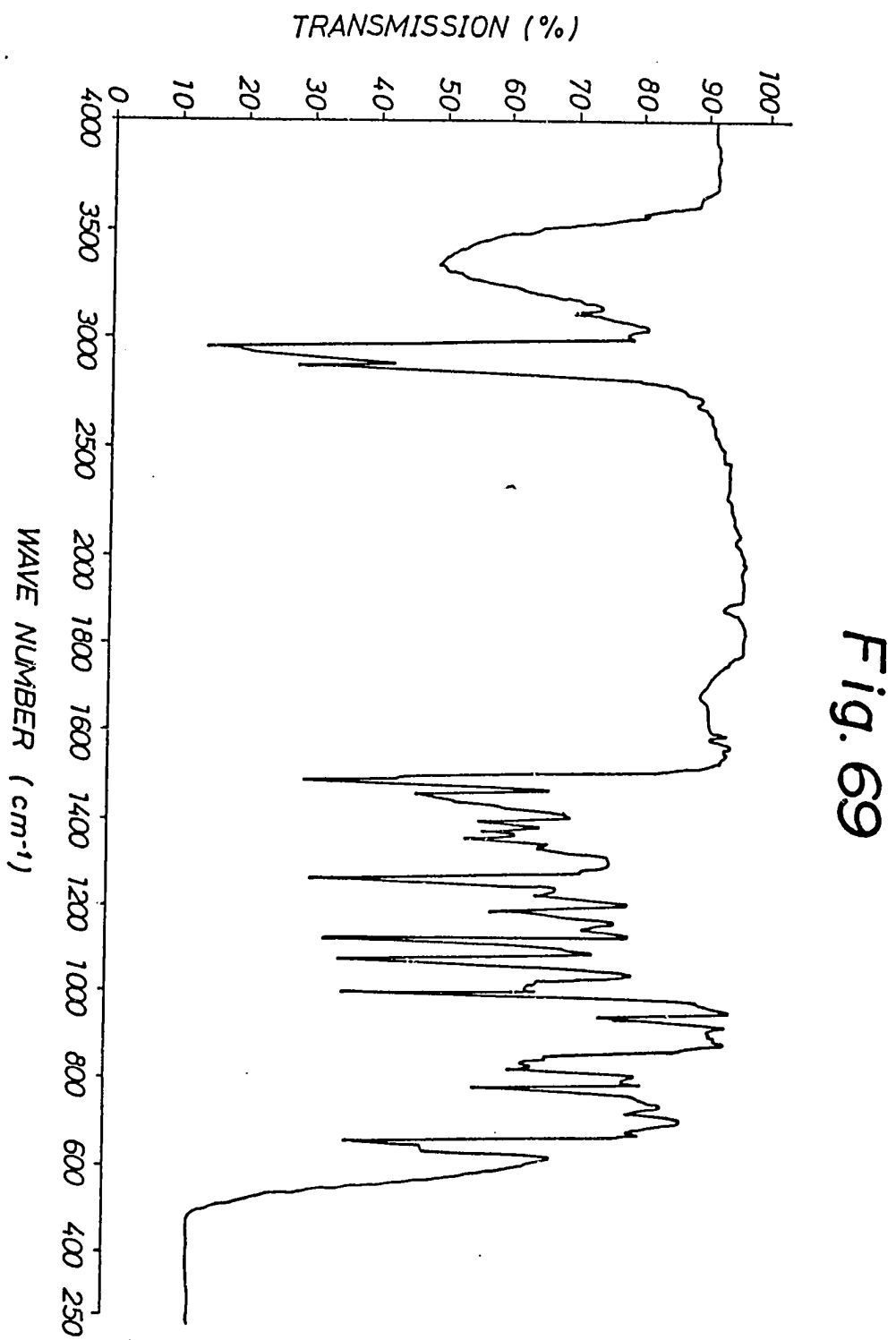
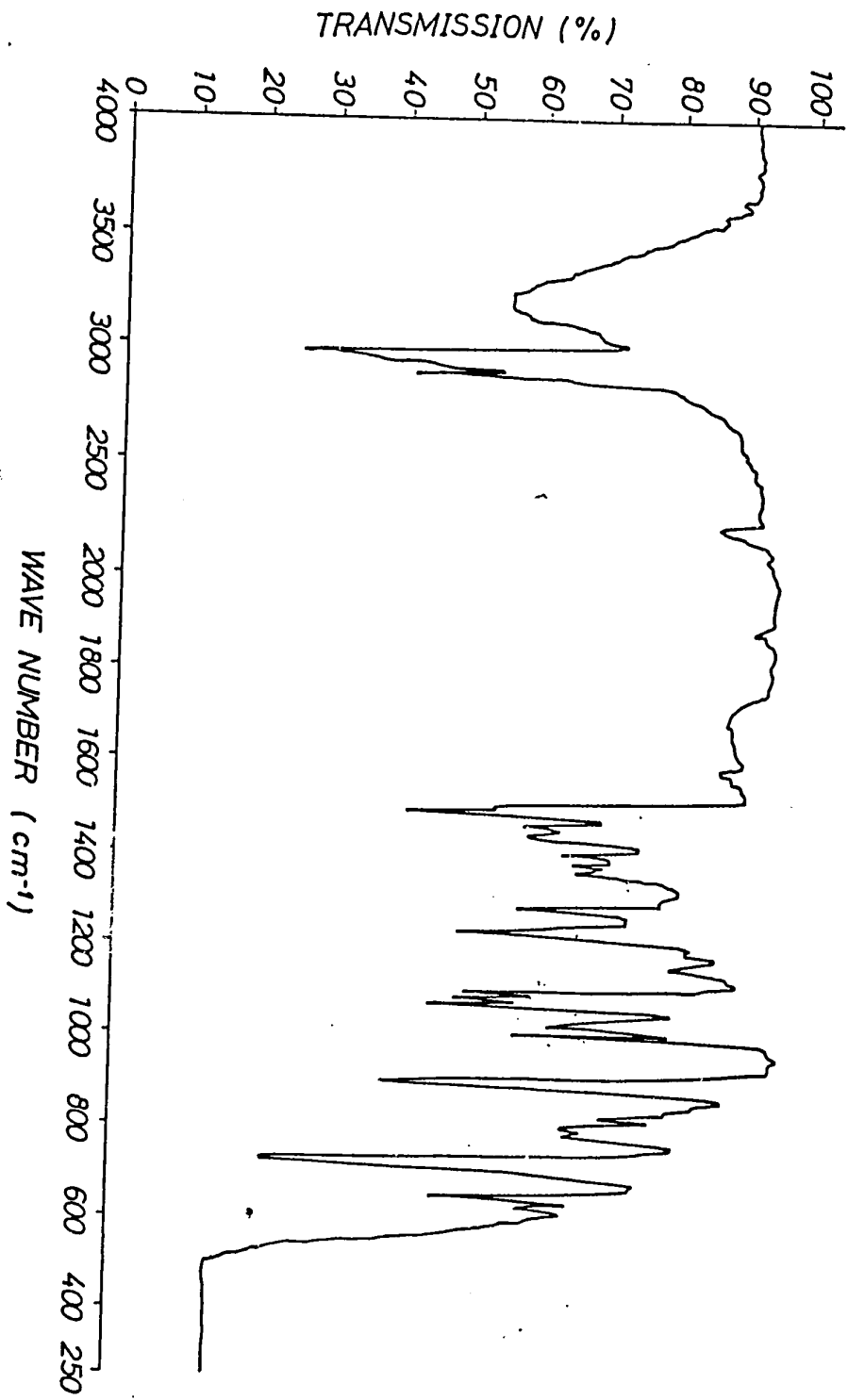


Fig. 68



114 289523

Fig. 70



115 289523

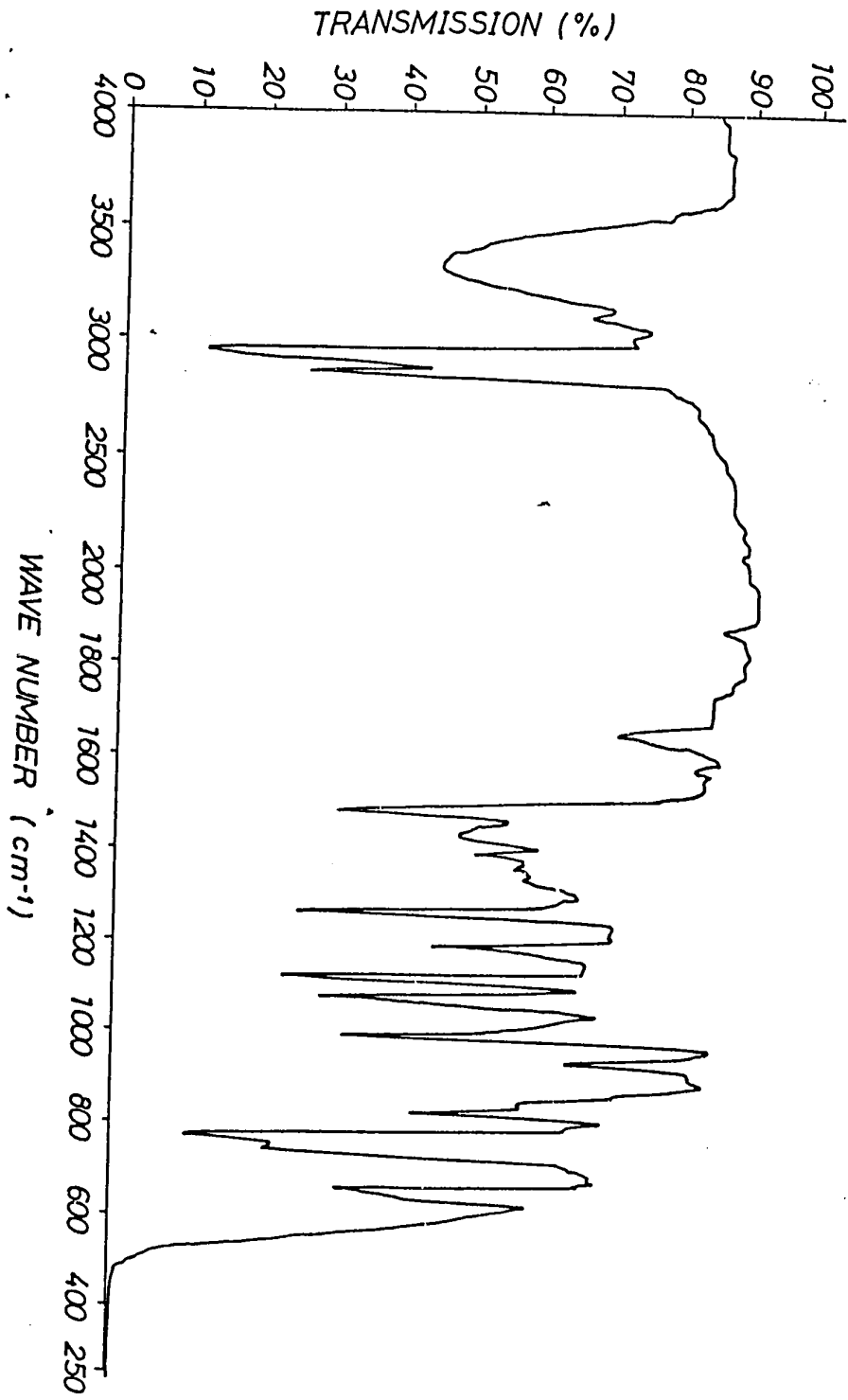


Fig. 71

116 289523

Fig. 72

