



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 000 752
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 78100538.4

⑮ Int. Cl.²: C 07 D 249/08, C 07 D 233/60
C 07 D 231/12, C 07 D 257/04
A 01 N 9/22

⑭ Anmeldetag: 28.07.78

⑩ Priorität: 05.08.77 DE 2735314

⑦ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Straße 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

② Erfinder: Sauter, Hubert, Dr.
Goethestrasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑫ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LU NL SE

② Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.
Berliner Platz 7
D-6703 Limburgerhof(DE)

⑯ Alpha-azolysulfide, -sulfoxide und -sulfone, deren Salze und Metallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Fungizide.

⑰ Neue wertvolle α -Azolysulfide und deren Salze und Metallkomplexe, die eine gute fungizide Wirkung haben sowie Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, die diese Verbindungen enthalten

② Erfinder: Zeeh, Bernd, Dr.
Thorvaldsenstrasse 5
D-6700 Ludwigshafen(DE)

② Erfinder: Rentzea, Costin, Dr.
Neuenheimer Landstrasse 72
D-6900 Heidelberg(DE)

EP 0 000 752 A2

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032728

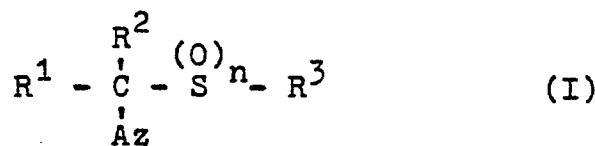
α -Azolylsulfide und deren Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wertvolle α -Azolylsulfide und deren Derivate, α -Azolyl-sulfoxide

5 und α -Azolyl-sulfone sowie deren Salze und Metallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

Es ist bekannt, daß Imidazol-Derivate, zum Beispiel das
10 1-[2,4-Dichlorphenyl- β -allylätethyläther]-imidazol (DT-OS
20 63 857) eine gute fungizide Wirksamkeit zeigt. Die
Wirkung ist bei niedrigen Aufwandmengen und Anwendungs-
konzentrationen nicht immer befriedigend. Darüber
hinaus ist die fungitoxische Wirkung oft mit einer
15 hohen Phytotoxizität verbunden, so daß in den für die
Bekämpfung von Rostpilzen notwendigen Konzentrationen
auch die Kulturpflanzen geschädigt werden. Aus diesen
Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmit-
tel zur Bekämpfung von Pilzen nicht immer und nicht bei
20 allen Pflanzenarten geeignet.

Es wurde gefunden, daß die neuen α -Azolylsulfide und
deren Derivate der Formel



in der

5 R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes ArylR² Wasserstoff oder AlkylR³ Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl10 Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl
und

n 0, 1 oder 2 bedeuten und deren Salze und Metallkomplexe gut wirksam gegen Schadpilze, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten sind.

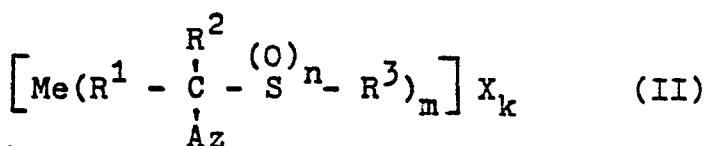
15 R¹ bedeutete beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl(3), Methoxycarbonyl, Phenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Bromphenyl, 20 4-Cyanphenyl, 2-Methylphenyl, 4-t-Butylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, -Naphthyl.25 R² bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Methyl, n-Propyl.30 R³ bedeutete beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Allyl, Propargyl, Phenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Tolyl, 4-Chlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,3,6-Trichlorphenyl, Benzyl, 3-Trifluormethylbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Brombenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 2,3,6-Trichlorbenzyl, 2-Phenylethyl.

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

5

Metallkomplexe sind Verbindungen der Formel

10



in der

R^1 , R^2 , R^3 , Az und n die oben angegebene Bedeutung haben und Me ein Metall, z.B. Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel bedeutet

15

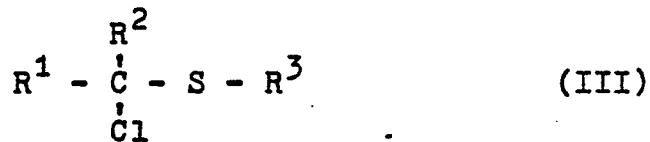
X das Anion einer anorganischen Säure bedeutete, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoff-säure

m und k 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

20

Weiterhin wurde gefunden, daß man α -Azolylsulfide der Formel I (mit n = 0) erhält, wenn man α -Chlorsulfide der Formel

25



in welcher

R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit den Azolen H-Az, in denen Az die oben angegebene Bedeutung hat,

30 gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt. Durch Oxidation der so erhaltenen α -Azolylsulfide der Formel I (n = 0) erhält man die α -Azolyl-sulfoxide der Formel I (n = 1) und die α -Azolyl-sulfone der Formel I (n = 2).

35

L

Zur Herstellung der α -Azolylsulfide der Formel I ($n = 0$) ist es zweckmäßig, die α -Chlorsulfide der Formel III ohne Verdünnungsmittel oder in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit etwa 0,5 bis 2 Äquivalenten eines Alkalosalzes des jeweiligen Azols oder mit etwa 0,5 bis 4 Äquivalenten des jeweiligen Azols, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 4 Äquivalenten einer Base bei Temperaturen von etwa 0 bis 200°C , vorzugsweise $+20^{\circ}\text{C}$ bis $+160^{\circ}\text{C}$ in homogener oder inhomogener Phase umzusetzen.

10

Als Verdünnungsmittel können z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Butanol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetone, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Chloroform, Methylenchlorid oder Toluol verwendet werden.

15

Als Basen können z.B. organische Amine wie Triäthylamin, Pyridin oder anorganische Verbindungen, z.B. Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid verwendet werden.

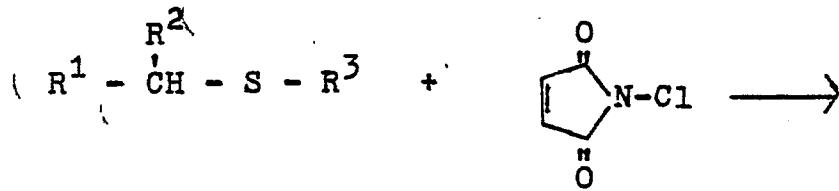
20

Die als Ausgangsstoffe verwendeten α -Chlorsulfide III sind z.T. aus der Literatur bekannt oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, z.B.

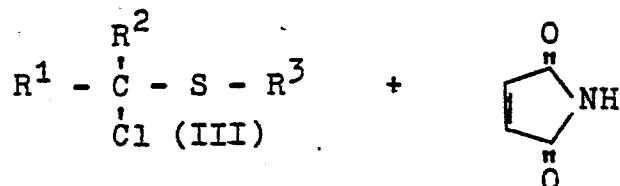
25

a) durch Chlorierung von Sulfiden mit N-Chlorsuccinimid (siehe z.B., B.L. Tuleen und T.B. Stephens, J. Org. Chem. 34, 31 (1969)) nach dem Schema

30

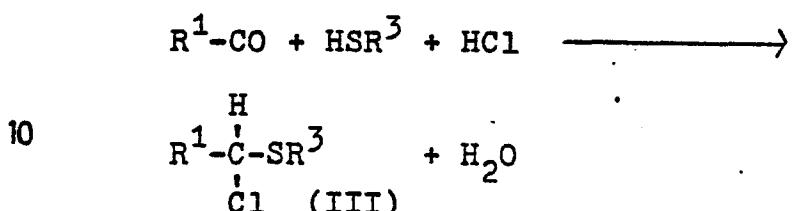


35



oder

- 5 b) durch Umsetzung von Aldehyden mit Thiolen in Gegenwart von Chlorwasserstoff (siehe z.B. H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949)) nach dem Schema



15 Zur Herstellung der α -Azolylsulfoxide der Formel I ($n = 1$) setzt man die α -Azolylsulfide gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit etwa einem Äquivalent eines geeigneten Oxidationsmittels bei Temperaturen zwischen etwa -30 und +100°C um. Die α -Azolylsulfone (Formel I, $n = 2$) erhält man in ähnlicher Weise bei der Oxidation der α -Azolylsulfide (I, $n = 0$) mit mindestens zwei Äquivalenten eines geeigneten Oxidationsmittels oder bei der Oxidation der α -Azolylsulfoxide (I, $n = 1$) mit mindestens einem Äquivalent eines Oxidationsmittels.

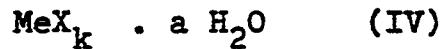
25 Als Oxidationsmittel können beispielsweise Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid oder Percarbonsäuren wie Peressigsäure, Perbenzoësäure oder 3-Chlorperbenzoësäure verwendet werden. Als Verdünnungsmittel können z.B. Wasser, Essigsäure, Methanol, Aceton, Chloroform oder Methylenechlorid verwendet werden. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Sulfoxide (I, $n = 1$) ist die Umsetzung der Sulfide (I, $n = 0$) mit einem Äquivalent 3-Chlorperbenzoësäure in Methylenechlorid bei 0 bis 25°C. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Sulfone ist die Umsetzung der Sulfide (I, $n = 0$) mit zwei Äquivalenten 3-Chlorperbenzoësäure in Methylenechlorid bei 15 bis 41°C.

Die Verbindungen der Formel I ($n = 0, 1, 2$) sind in vielen organischen Lösungsmitteln, z.B. in Essigester, Aceton, Äthanol, Methylenchlorid, Chloroform, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon leicht lösliche Substanzen. Die α -Azolylsulfide (I = 0) sind darüber hinaus auch in Toluol gut löslich.

Sie lassen sich mit Säuren in ihre Salze, z.B. Hydrochloride, Sulfate, Nitrate, Oxalate, Formiate, Acetate oder Dodecylbenzylsulfonate überführen.

Ferner wurde gefunden, daß man die Metall-Komplexe der Formel II erhält, wenn man α -Azolylsulfide bzw. deren Derivate der Formel I mit Metallsalzen der Formel

15



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

Die Metallsalze der Formel IV sind allgemein bekannte, leicht zugängliche Verbindungen.

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

Die Sulfide (I, n = 0) und Sulfone (I, n = 2) enthalten jeweils ein Asymmetrisches Kohlenstoffatom und fallen demgemäß als Enantiomerengemische an, die in die optisch aktiven Verbindungen getrennt werden können. Im Falle der 5 Sulfoxide I (n = 1) treten durch das dem Asymmetrischen Kohlenstoff benachbarte Asymmetrische Schwefelatom Diastereomerengemische auf, die in üblicher Weise, z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie in die einzelnen Komponenten getrennt werden können. Für die Anwendung als Fun- 10 gizide oder als Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachs- tums ist jedoch eine Trennung der Enantiomeren oder Diastereomeren normalerweise nicht erforderlich.

Beispiel 1

15

tert.-Butyl-[¹(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid (Verbindung Nr. 65).

Zur Lösung von 22,1 g 1,2,4-Triazol in 500 ml wasserfreiem 20 Aceton gibt man 60,5 g tert.-Butyl-[¹(2,4-dichlorphenyl)-chlormethyl]-sulfid. Nach Zugabe von 44,2 g feingepulvertem Kaliumcarbonat erhitzt man die Mischung unter Rühren sieben Stunden am Rückfluß. Danach filtriert man die unlöslichen Bestandteile ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene 25 ein und versetzt den Rückstand mit 300 ml Wasser. Man extrahiert die wässrige Phase 3 mal mit je 200 ml Methylenchlorid, wäscht die vereinigten Extrakte mit 200 ml Wasser, trocknet sie und engt im Vakuum ein. Nach Zugabe von 100 ml Diisopropyläther gewinnt man aus dem Rückstand 35,6 g (53%) 30 farblose Kristalle vom Schmp. 95 bis 97°C.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1,3 (s, 9H), 6,95 (s, 1H), 7,0-7,4 (m, 3H, ABX), 8,0 (s, 1H), 8,8 ppm (s, 1H).

Beispiel 2

Bis-tert.-butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid]-kupfer-(II)-chlorid

- 5 Zur Lösung von 9,5 g tert.-Butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid in 100 ml Äthanol tropft man 15 ml einer molaren äthanolischen Lösung von Kupfer-(II)-chlorid-dihydrat. Aus dieser tiefblauen Lösung isoliert man nach zweitägigem Stehen bei 0°C 9,8 g blaue Kristalle, die mit Äthanol und Äther gewaschen werden.
- 10 Schmp. 130°C.

Beispiel 3

- 15 1-Pentyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-pentyl-(1)]-sulfid (Verbindung Nr. 75)
Zur Suspension von 13,0 g Natriumhydrid in 100 ml Dimethylformamid tropft man unter Rühren eine Lösung von 43,5 g Triazol in 200 ml Dimethylformamid. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung tropft man zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Mischung 97,0 g 1-Pentyl-[1-chlorpentyl-(1)]-sulfid hinzu, wobei sich das Gemisch erwärmt. Anschließend röhrt man noch acht Stunden bei 80°C. Die Reaktionsmischung wird sodann im Vakuum eingeengt, mit 500 ml Wasser versetzt und 5 mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten und eingeengten Extrakte chromatographiert man an Kieselgel (5 x 70 cm) zunächst unter Verwendung von Methylenchlorid als Laufmittel. Nach Durchlauf der ersten bräunlichen Zone werden steigende Mengen Aceton zugesetzt (bis 10% Aceton). Als zweite Zone isoliert man so 15,0 g Produkt, als Blaugelbes Öl. IR (Film): 2955, 2925, 2860, 1496, 1460, 1271, 1190, 1133, 1008, 677 cm^{-1} .

- 35 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0,9 ("tr", 6H), 1,3 (m, 8H), 1,5 (m, 2H), 2,1 (m, 2H), 2,4 (m, 2H), 5,4 (tr, 1H), 8,0 (s, 1H), 8,4 ppm (s, 1H).

Beispiel 4

1-Pentyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-pentyl-(1)]-sulfon (Verbindung Nr. 71)

- 5 Zur Lösung von 10,0 g 85-prozentiger 3-Chlorperbenzoësäure in 140 ml Methylchlorid tropft man unter Röhren und Eiskühlung eine Lösung von 6,0 g 1-Pentyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-pentyl-(1)]-sulfid. Nach Abklingen der anfänglichen Erwärmung röhrt man noch 2 Tage bei 25°C. Die Mischung wird
 10 dann mit Natriumcarbonatlösung, Natriumsulfidlösung und Wasser gewaschen und die organische Phase getrocknet. Nach dem Einengen bleibt ein hellgelbes Öl, aus dem beim Anreiben mit Disopropyläther 3,5 g farblose Kristalle vom Schmp. 69 bis 71°C gewonnen werden.
 15
- NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 0,9$ (m, 6H), 1,4 (m, 8H), 1,8 (m, 2H), 2,5 (m, 2H), 2,8 ("dd", 2H), 5,4 (dd, 1H), 8,1 (s, 1H), 1,5 ppm (s, 1H).

20 Beispiel 5

tert.-Butyl-[2-methylphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfid. (Verbindung Nr. 89)

- Zur Lösung von 7,6 g Imidazol in 300 ml Aceton tropft man
 25 unter Röhren 82 g tert.-Butyl-[2-methylphenyl)-chlormethyl]-sulfid. Nach Zugabe von 88 g feingepulvertem Kaliumcarbonat erhitzt man 5 Stunden am Rückfluß. Danach wird von den ungelösten Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Der mit 300 ml Wasser versetzte Rückstand wird mit
 30 3 x 200 ml Ethylchlorid extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen bleiben nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindringen 69 g eines bräunlichen Öls zurück, die in 1 l Disopropyläther gelöst werden. Durch tropfenweise Zugebung von 90 ml einer 2,85-molaren Lösung von Chlorwasserstoff in Disopropyläther unter Röhren fallen aus dieser
 35

Lösung blaßgelbe Kristalle des Hydrochlorids, die aus Aceton umkristallisiert werden, an. Man erhält so 51 g farbloses tert.-Butyl-[(2-methylphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]-sulfidhydrochlorid vom Schmp. 168 bis 170°C
5 (Verbindung Nr. 110).

Nach Übergießen des Hydrochlorids mit einer wässrigen Lösung von 25 g Natriumhydrogencarbonat extrahiert man die freie Base mit 3 x 200 ml Äther. Nach dem Trocknen und Einengen 10 fällt sie als blaßgelbes Öl (27 g) an, das allmählich durchkristallisiert (Fp. 93-95°).

15 ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1,3 (s, 9H), 2,4 (s, 3H), 6,25 (s, 1H), 6,7-7,1 (m, 6H), 7,65 ppm (dd, 1H).

15

Beispiel 6

20 4-Chlorphenyl-[(4'-chlorphenyl)-imidazolyl-methyl]-sulfid (Verbindung Nr. 7)

20

Die Mischung von 60,7 g 4-Chlorphenyl-(chlormethyl-(4'-chlorphenyl))-sulfid, 27,2 g Imidazol und 55,4 g Kaliumcarbonat in 400 ml Aceton wird unter Rühren 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wird filtriert, das Filtrat zur Trockene eingengegt und mit 500 ml Wasser versetzt. Man extrahiert diese Mischung 3 mal mit je 200 ml Methylenchlorid. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Aus der im Vakuum zur Trockene eingengegten Lösung werden nach Anreiben mit Diisopropyläther 26 g (38 %) farblose Kristalle vom Schmp. 88°C isoliert.
25
30

15 ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6,3 (s, 1H, 6,9-7,4 (m, 10H), 7,5 (br. s, 1H).

35

Beispiel 7

tert.-Butyl-[(2,6-dichlorphenyl)-pyrazolylmethyl]-sulfid
(Verbindung Nr. 53)

5

Zur Lösung von 193 g tert.-Butyl-(chlormethyl-(2,6-dichlorphenyl))-sulfid und 44 g Pyrazol in 1 l Toluol tropft man 66 g Triäthylamin und erhitzt nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion noch 1 Stunde am Rückfluß. Man fil-

10 triert vom Ungelösten ab, engt das Filtrat ein und versetzt den Rückstand mit 500 ml Wasser. Nach Extraktion mit 3 mal 200 ml Methylenchlorid erhält man beim Einengen der vereinigten Extrakte einen festen Rückstand, der nach dem Waschen mit Diisopropyläther 117 g (57 %) farblose Kristalle
15 vom Schmp. 97-98°C ergibt.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,4$ ppm (s, 9H), 6,2 ("tr.", 1H), 7,0-7,3 (m, 3H), 7,4 ("d", 1H), 8,2 ("d", 2H).

20 Beispiel 8

2,4-Dichlorbenzyl-(1,2,4-triazolylmethyl)-sulfid
(Verbindung Nr. 78)

25 Eine Mischung von 60,4 g Chlormethyl-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfid, 35 g 1,2,4-Triazol und 69 g gepulvertem Kaliumcarbonat in 300 ml wasserfreiem Aceton wird 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach filtriert man die unlöslichen Bestandteile ab, engt das Filtrat im Vakuum
30 zur Trockene ein und versetzt den Rückstand mit 300 ml Wasser. Dann wird 3 mal mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet und im Vakuum eingeengt. Aus dem zurückbleibenden braunen Öl werden durch Kristallisation aus Diisopropyläther/Methanol bei -60°C
35 39,8 g (58 %) farblose Kristalle vom Schmp. 68-70°C gewonnen.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3,8 (s. 2H), 5,0 (s. 2H), 7,0-7,5⁷ (m, 3H), 7,9 (s, 1H), 8,2 (s, 1H).

Beispiel 9

5

2,4-Dichlorbenzyl-(2',4'-dichlorphenyl-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-sulfid (Verbindung Nr. 61) und 2,4-Dichlorbenzyl-[(2',4'-dichlorphenyl-(1,2,4-triazol-4-yl)-methyl]-sulfid (Verbindung Nr. 64)

10

Eine Mischung von 200 g 2,4-Dichlorbenzyl-[(2',4'-dichlorphenyl)-chlormethyl]-sulfid, 145 g 1,2,4-Triazol und 138 g gepulvertem Kaliumcarbonat in 2 l wasserfreiem Aceton wird unter kräftigem Rühren 9 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach werden die festen Bestandteile durch Filtration entfernt, das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingeengt und der ölige Rückstand nach Zusatz von 500 ml Wasser fünfmal mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum zur Trockene eingeengt. Beim Anreiben des Rückstandes mit Diisopropyläther erhält man 157 g farblose Kristalle, die die isomeren Triazolylverbindungen im Verhältnis 8:2 enthalten.

25

Dieses Gemisch wird mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Aus den vereinigten Hexanlösungen erhält man beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum 122 g (65 %), 2,4-Dichlorbenzyl-[(2',4'-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl]-sulfid in Form farbloser Kristalle vom Schmp.

30

120-125°C.

¹H-NMR (220 MHz, CDCl₃): δ = 3,9 ppm (breites s, 2H), 6,65 (s, 1H), 7,0-7,5 (m, 6H), 8,0 (s. 1H), 8,6 (s. 1H).

35

L

Der farblose, unlösliche Rückstand der Hexanextraktionen besteht aus 27 g (12 %) 2,4-Dichlorbenzyl-[^(2',4')-dichlorphenyl)-(1,2,4-triazol-4-yl)-methyl]-sulfid vom Schmp. 132-133°C.

5

¹H-NMR (220 MHz, CDCl₃): δ = 3,9 ppm (s, 2H), 6,5 (s, 1H), 7,0-7,5 (m, 6H), 8,45 (s, 2H).

Beispiel 10

10

tert.-Butyl-[^{(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl}]-sulfid (Verbindung Nr. 30)

Zu einer Lösung von 78 g tert.-Butyl-[^{(4-chlorphenyl)-chlor-}methyl]-sulfid in 175 ml trockenem Dimethylformamid (DMF) tropft man unter Röhren 350 ml einer molaren Lösung 1,2,4-Triazolynatrium in DMF (hergestellt aus 0,35 Mol Natriumhydrid und 0,35 Mol 1,2,4-Triazol in 350 ml DMF). Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion röhrt man noch 4 Stunden bei 80°C nach. Der Ansatz wird in 1 l Wasser gegossen und mit 3 mal 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand bildet beim Verreiben mit 150 ml Diisopropyläther 40,0 g (46 %) farblose Kristalle vom Schmp. 95°C.

30

Beispiel 11

tert.-Butyl-[(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl]-sulf-oxid (Verbindung Nr. 31)

35

Zur Lösung von 9,7 g tert.-Butyl-[¹(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl]-sulfid in 20 ml Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 7,1 g 85-prozentiger 3-Chlorperbenzoësäure in 70 ml Methylenchlorid. Man röhrt

5 noch 2 Stunden bei 0°C nachk bis laut Dünnschichtchromatogramm (SiO_2 , Methylenchlorid/Aceton 7:3) kein Sulfid ($R_F = 0,57$) mehr vorhanden ist und nur noch die beiden diastereomeren Sulfoxide erkennbar sind ($R_F = 0,38$ und 0,20). Die Lösung wird sodann bis zur Beendigung der

10 CO_2 -Entwicklung mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Waschen der organischen Phase mit Wasser wird diese getrocknet, eingeengt und der feste Rückstand mit wenig Äther gewaschen. Man erhält 7,0 g (67 %) farblose Kristalle vom Schmp. 125-128°C.

15 $^1\text{H-NMR}$ (220 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,10$ und 1,15 (zwei s, zus. 9H), 6,18 und 6,24 (zwei s, zus. 1H), 7,3-7,7 (m, 4H), 8,01 und 8,07 (zwei s, zus. 1H), 8,41 und 8,51 (zwei s, zus. 1H).

20

Beispiel 12

tert.-Butyl-[¹(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl]-sulfon Verbindung Nr. 32)

25 Zur Lösung von 10,7 g tert.-Butyl-[¹(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolylmethyl]-sulfoxid in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei 20°C eine Lösung von 7,3 g 85-prozentiger 3-Chlorperbenzoësäure in 100 ml Methylenchlorid zu. Nach dem Ergebnis der Dünnschichtchromatographie (DC) wird das weniger polare Sulfoxid schneller oxidiert; erst durch längeres Nachröhren bei Raumtemperatur wird auch das stärker polare Sulfoxid oxidiert. Nach 18 Stunden ist nach DC (SiO_2 , Methylenchlorid/Aceton 7:3) die Umsetzung beendet. Das Sulfon

35

$R_F = 0,46$) wird durch Waschen der Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, Trocknen und Einengen der organischen Phase isoliert. Nach dem Waschen des Rückstandes der organischen Phase isoliert. Nach dem Waschen des Rückstandes mit Diisopropyläther erhält man 8,7 g (77 %) farblose Kristalle vom Schmp. 150°C .

¹H-NMR (220 MHz, CDCl₃): δ = 1,3 ppm (s, 9H), 6,75 (s, 1H), 7,5 (AA'BB', 4H), 8,03 (s, 1H), 8,84 (s, 1H).

Beispiel 13

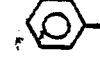
15 4-Chlorphenyl-[(4'-chlorphenyl)-(tetrazol-1-yl)-methyl]
-sulfid und 4-Chlorphenyl-[(4'-chlorphenyl)-(tetrazol-2-yl)
-methyl] -sulfid (Verbindung Nr. 15)

Zu einer Mischung von 26,1 g Tetrazol und 102 g 4-Chlor-phenyl-[⁴'-chlorphenyl]-chlormethyl-sulfid in 3,5 l Toluol tropft man bei Raumtemperatur 37,4 g Triäthylamin unter Rühren zu. Die Mischung wird danach 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom Unlöslichen ab, wäscht das Filtrat mit Wasser und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein fester Rückstand, aus dem nach Zusatz von 50 ml Diisopropyläther 74,7 g (67 %) gelbstichige Kristalle vom Schmp. 104-106°C isoliert werden.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6,7-7,6 ppm (m, 9H), 8,4 und 8,9 (zwei s, zus. 2H).

30 Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I seien in folgender Tabelle 1 genannt:

Tabelle 1

| Verb. ++) | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|-----------|--|----------------|--|---|--|--|
| 5 | 1  | H |  | 0 | -  | 132-134 |
| 10 | 2 H ₃ C- | H |  | 0 | -  -Cl | IR(Film): 1495, 1470, 1270, 1192, 1131, 1088, 1007, 817, 666 cm ⁻¹ . |
| 15 | 3  | H |  | 0 | -CH ₂ -  | IR(Film): 3060, 3020, 1492, 1450, 1271, 1190, 1131, 1008, 695, 677, 658 cm ⁻¹ |
| 20 | 4 Cl-  | H |  | 0 | -  | 98 |
| 25 | 5 Cl-  | H |  | 1 | -  | 131-139 ⁺) |
| 30 | 6 Cl-  | H |  | 2 | -  | 215 |
| | 7 Cl-  | H |  | 0 | -  -Cl | 88 |
| | 8 Cl-  | H |  .(COOH) ₂ | 0 | -  -Cl | 85-87 |
| | 9 Cl-  | H |  | 0 | -  -Cl | 62-64 |
| | 10 Cl-  | H |  | 1 | -  -Cl | 116-118 ⁺) |
| | 11 Cl-  | H |  | 2 | -  -Cl | 147-150 |
| | 12 Cl- | H | | 0 | - -Cl | 136-138 |

+) Diastereomergemisch der Sulfoxide

++) Die Strukturen aller aufgeführten Verbindungen wurden durch
¹H-NMR-Spektren bestätigt.

| | Verb. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|---|----------------|----------------|-----------|---|----------------|---|
| 5 | 13 | | H | | 1 | | 147 ⁺) |
| | 14 | | H | | 2 | | 204 |
| | 15 | | H | | 0 | | 104-106 |
| 10 | 16 | | H | | 1 | | 110-112 ⁺⁺) |
| | 17 | | H | | 2 | | 123-125 |
| 15 | 18 | | H | | 0 | | 150 |
| | 19 | | H | | 1 | | 147-149 ⁺⁺) |
| 20 | 20 | | H | | 1 | | 154-155 ⁺⁺⁺) |
| | 21 | | H | | 2 | | 245 |
| | 22 | | H | | 0 | | 102 |
| 25 | 23 | | H | | 0 | | 135-137 |
| | 24 | | H | | 0 | tert.-Butyl | IR(Film): 2950, 1581, 1460, 1362, 1212, 1152, 1096, 1064, 1043, 844,-1 787, 657cm ⁻¹ |
| 30 | ⁺) Gemisch von Tetrazolisisomeren ⁺⁺⁾ Diastereomerengemisch der Sulfoxide ⁺⁺⁺⁺⁾ Stärker polares Sulfoxid, durch Kristallisation abgetrennt aus dem Diastereomerengemisch Nr. 19 | | | | | | |

| | Verb. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|-------|----------------|----------------|-----------|---|--------------------|--|
| 5 | 25 | | H | | 0 | | 116 |
| | 26 | | H | | 2 | | 198 |
| 10 | 27 | | H | | 0 | -CH ₂ - | 57-58 |
| | 28 | | H | | 0 | Athyl | IR(Film): 2965, 2925, 1490, 1271, 1131, 1088, 1010, 675cm ⁻¹ |
| 15 | 29 | | H | | 0 | n-Butyl | IR(Film): 2945, 2920, 1486, 1268, 1127, 1084, 1007, 671cm ⁻¹ |
| | 30 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 95 |
| 20 | 31 | | H | | 1 | tert.-Butyl | 125-128 ⁺⁾ |
| | 32 | | H | | 2 | tert.-Butyl | 150 |
| 25 | 33 | | H | | 0 | Allyl | IR(Film): 3054, 1489, 1403, 1270, 1130, 1087, 1007, 672 cm ⁻¹ |
| | 34 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 77-78 |
| 30 | 35 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 102-104 |
| | 36 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 73-75 |
| | 37 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 76-78 |

^{+) Diastereomerengemisch}

| | Verb. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|-------|----------------|----------------|-----------|---|----------------|--|
| 5 | 38 | | | | 0 | tert.-Butyl | 94 |
| | 39 | H | H | | 0 | | 47-49 |
| 10 | 40 | | H | | 0 | | 91 |
| | 41 | | H | | 1 | | 70-88 ⁺) |
| | 42 | | H | | 2 | | 143 |
| 15 | 43 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 84 |
| | 44 | | H | | 1 | tert.-Butyl | 154-157 ⁺) |
| 20 | 45 | | H | | 2 | tert.-Butyl | 126 |
| | 46 | | H | | 0 | | IR(Film): 1445, 1323 1270, 1160 1115, 1070 790, 695, 660 cm ⁻¹ |
| 25 | 47 | | H | | 0 | | 133-135 |
| | 48 | | H | | 0 | | 101 |
| 30 | 49 | | H | | 2 | | 195-197 |

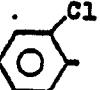
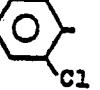
^{+) Diastereomerengemisch}

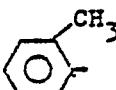
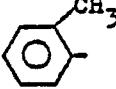
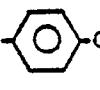
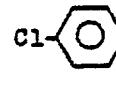
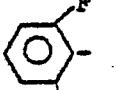
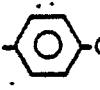
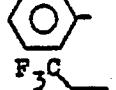
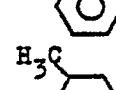
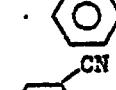
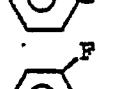
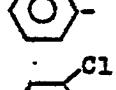
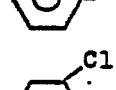
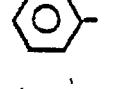
| | Verb. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|-------|----------------|----------------|-----------|---|----------------|------------------------|
| 5 | 50 | | H | | 0 | | 82-84 |
| | 51 | | H | | 1 | | 104-110 ⁺) |
| 10 | 52 | | H | | 2 | | 100-105 |
| | 53 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 97-98 |
| 15 | 54 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 110-112 |
| | 55 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 112-115 |
| 20 | 56 | | H | | 1 | tert.-Butyl | 122-127 ⁺) |
| | 57 | | H | | 2 | tert.-Butyl | 180-183 |
| 25 | 58 | | H | | 0 | | 128 |
| | 59 | | H | | 0 | | 148-150 |
| | 60 | | H | | 0 | | 105 |
| 30 | | | | | | | |

*) Diastereomerengemisch

| | Verb. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|--------------------------|----------------|----------------|-----------|---|------------------|---|
| 5 | 61 | | H | | 0 | | 120-125 |
| | 62 | | H | | 1 | | 125-131 ⁺ |
| | 63 | | H | | 2 | | 163-165 |
| 10 | 64 | | H | | 0 | | 132-133 |
| | 65 | | H | | 0 | tert.-Butyl | 95-97 |
| 15 | 66 | | H | | 0 | -CH ₃ | 66-88 |
| | 67 | | H | | 0 | | 95-97 |
| 20 | 68 | | H | | 0 | | IR (Film) cm ⁻¹ : 2950, 1748, 1494, 1433, 1260, 1196, 1128, 994, 746, 689, 672 |
| | 69 | n-Hexyl | H | | 0 | | IR(Film): 2945, 2920, 2850, 1496, 1471, 1270, 1132, 1089, 1008, 818, 674 cm ⁻¹ |
| 25 | 70 | n-Butyl | H | | 0 | | IR(Film): 2950, 2920, 1496, 1472, 1270, 1132, 1089, 1008, 818, 672 cm ⁻¹ |
| 30 | +) Diastereomerengemisch | | | | | | |

| Verb. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) | |
|-------|----------------|---|-------------------|---|----------------|---|---|
| 5 | 71 | n-Butyl | H |  | 2 | n-Pentyl | 69-71 |
| | 72 | H ₃ C- | H ₃ C- |  | 0 | -C ₆ H ₄ -Cl | 76-79 |
| 10 | 73 |  | H |  | 0 | -C ₆ H ₄ -Cl | IR(Film): 2955, 1494, 1471, 1279, 1130, 1050, 1007, 815, 673 cm ⁻¹ |
| 15 | 74 | Methyl | H |  | 0 | n-Propyl | IR(Film): 2960, 2925, 1495, 1270, 1192, 1133, 1003, 817, 675 cm ⁻¹ |
| | 75 | n-Butyl | H |  | 0 | n-Pentyl | IR(Film): 2955, 2925, 2860, 1496, 1460, 1271, 1190, 1133, 1008, 677 cm ⁻¹ |
| 20 | 76 | n-Pentyl | H |  | 0 | n-Hexyl | IR(Film): 2955, 2925, 2860, 1497, 1460, 1272, 1192, 1135, 1012, 678 cm ⁻¹ |
| 25 | 77 | H- | H |  | 0 | -CH ₂ -C ₆ H ₄ -Br | 46-49 |
| | 78 | H- | H |  | 0 | -CH ₂ -C ₆ H ₃ (Cl) ₂ | 68-70 |
| | 79 | H- | H |  | 0 | -CH ₂ -C ₆ H ₃ (Cl) ₂ | 60-63 |
| 30 | | | | | | | |

| | | Verbin- dung Nr. +) | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|----|---|----------------|---|-----------|---|--|------------------------|
| 5 | 80 |  | H |  | | 0 |  | 100-103 |
| 10 | 81 |  | H |  | | 1 | tert.-Butyl | 115-116 ⁺) |
| 15 | 82 |  | H |  | | 2 | tert.-Butyl | 164-165 |
| 20 | 83 | n-Butyl | H |  | | 0 | tert.-Butyl IR(Film): 2958, 1495, 1459, 1364, 1272, 1190, 1158, 1134, 1010, 677 cm ⁻¹ | |
| 25 | 84 | i-Butyl | H |  | | 0 | tert.-Butyl IR(Film): 2952, 2862, 1494, 1457, 1364, 1270, 1189, 1157, 1132, 1007, 675 cm ⁻¹ | |
| 30 | 85 | i-Butyl | H |  | | 0 |  | 45-46 |
| 35 | 86 | i-Butyl | H |  | | 1 |  | 110-112 |
| | 87 | i-Butyl | H |  | | 2 |  | 140-141 |

| | Verbin- dung Nr. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|------------------------|---|----------------|---|---|---|--|
| 5 | 88 |  | H |  | 0 | tert.-Butyl | 98-101 |
| | 89 |  | H |  | 0 | tert.-Butyl | 93-95 |
| 10 | 90 | 3-Heptyl | H |  | 0 |  -Cl | IR(Film): 2954, 2922, 1472, 1269, 1131, 1088, 1008, 819, 673 cm ⁻¹ |
| | 91 |  | H |  | 0 | 3-Methyl- butyl | IR(Film): 2962, 1489, 1271, 1130, 1088, 1012, 676 cm ⁻¹ |
| 15 | 92 |  | H |  | 0 |  -Cl | 105-107 |
| | 93 |  | H |  | 0 | tert.-Butyl | 106-108 |
| 20 | 94 |  | H |  | 0 | tert.-Butyl | 40-43 |
| | 95 |  | H |  | 0 | tert.-Butyl | 85-87 |
| | 96 |  | H |  | 0 | tert.-Butyl | 110-112 |
| 25 | 97 |  | H |  | 0 | tert.-Butyl | 94-95 |
| | 98 |  | H |  | 0 | Ethyl | 59-61 |
| 30 | 99 |  | H |  | 2 | Ethyl | 103-104 |

| | | Verbin- dung Nr. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|-----|------------------------|----------------|----------------|-----------|---|-------------------------------------|---|
| 5 | 100 | | H | | | 0 | n-Butyl | IR(Film): 2958, 2928, 1494, 1274, 1132, 1008, 748, 678 cm ⁻¹ |
| | 101 | | H | | | 0 | n-Hexyl | IR(Film): 2955, 2923, 1491, 1271, 1129, 1007, 744, 675 cm ⁻¹ |
| 10 | 102 | | H | | | 0 | -CH ₂ - | 96-98 |
| | 103 | | H | | | 2 | -CH ₂ - | 130-133 |
| 15 | 104 | | H | | | 0 | -CH ₂ -CH ₂ - | 58-61 |
| | 105 | | H | | | 2 | -CH ₂ -CH ₂ - | 129-130 |
| 20 | 106 | | H | | | 0 | | 108-110 |
| | 107 | H | H | | | 0 | | 84-87 |
| | 108 | H | H | | | 1 | | 152-155 |
| 25 | 109 | H | H | | | 2 | | |
| | 110 | | H | | . HCl | 0 | tert.-Butyl | 168-170 |
| 30 | 111 | | H | | . HCl | 0 | n-Butyl | 136-139 |

| | Verbin- dung Nr. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|------------------------|---|----------------|---|-------|---|-------------|
| 5 | 112 |  | H |  | - HCl | O -CH ₂ -CH ₂ -  | 145-155 |
| | 113 |  | H |  | O |  | 90-92 |
| 10 | 114 |  | H |  | O |  | 119-120 |
| | 115 |  | H |  | O |  | 69-71 |
| | 116 |  | H |  | O |  | 134-136 |
| 15 | 117 |  | H |  | O | tert.-Butyl IR(Film): 3098, 2950, 1463, 1211, 1158, 1002, 1040, 739, 657 cm ⁻¹ | |
| | 118 |  | H |  | 2 | tert.-Butyl | 940 |
| 20 | 119 |  | H |  | 2 | tert.-Butyl | 153-156 |
| | 120 |  | H |  | 2 | tert.-Butyl | 143-145 |
| 25 | 121 |  | H |  | 2 | tert.-Butyl | 160-162 |

| | Verbin- dung Nr. | R ¹ | R ² | Az (Salz) | n | R ³ | Schmp. (°C) |
|----|------------------------|----------------|----------------|-----------|---|----------------------|---|
| 5 | 122 | | H | | 2 | tert.-Butyl | 113-116 |
| | 123 | | H | | 2 | -Cl | 155-158 |
| 10 | 124 | 3-Heptyl | H | | O | -Cl | IR(Film): 2956, 2922, 1472, 1468, 1168, 1090, 1009, 817, 647 cm ⁻¹ |
| | 125 | | H | | O | -Cl | 83-86 |
| 15 | 126 | | H | | O | -Cl | 47 - 51 |
| | 127 | | H | | O | -Cl | 89 - 90 |
| 20 | 128 | | H | | O | -CH ₂ -Cl | IR(Film): 3103, 1586, 1468, 1378, 1217, 1090, 1067, 1048, 1012, 825, 659 cm ⁻¹ |
| 25 | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | |
| 35 | | | | | | | |

Die neuen α -Azolylsulfide, α -Azolyl-sulfoxide und α -Azolyl-sulfone und ihre Salze zeigen eine erheblich breitere fungizide Wirkung und eine überlegene Pflanzenverträglichkeit als das bekannte 1-[2,4-Dichlorphenyl- β -allylätethyläther]-imidazol. Die neuen Wirkstoffe können auch in Form ihrer Salze, z.B. Hydrochloride, Oxalate oder Nitrate verwendet werden.

Von großem Interesse sind die erfundungsgemäßen fungiziden
10 Mittel bei Pilzerkrankungen an verschiedenen Kulturpflanzen, z.B. bei

| | |
|--------------------------------------|-------------------|
| Ustilago scitaminea | (Zuckerrohrbrand) |
| Hemileia vastatrix | (Kaffeerost) |
| Uromyces fabae bzw. appendiculatus | (Bohnenrost) |
| 15 Puccinia Arten | (Getreiderost) |
| Erysiphe graminis | (Getreidemehltau) |
| Botrytis cinerea an Rebe, Erdbeeren, | |
| Uncinula necator, | |
| Sphaerotheca fuliginea, | |
| 20 Erysiphe cichoracearum, | |
| Podosphaera leucotricha. | |

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

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe sind systemisch wirksam.
Die systemische Wirksamkeit dieser Mittel ist von besonderem Interesse im Zusammenhang mit der Bekämpfung von inneren Pflanzenkrankheiten, z.B. Getreiderost, Getreidemehltau.

Die erfundungsgemäßen Mittel können gleichzeitig das Wachstum von zwei oder mehr der genannten Pilze unterdrücken und

besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit. Die zur Bekämpfung der phytopathogenen Pilze erforderlichen Aufwandmengen liegen zwischen 0,05 und 2 kg Wirkstoff/ha Kulturfläche.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffes mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel, wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Armaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Äthanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %. Die Formulierungen bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten oder Granulate, werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.
- 35

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt werden. Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

5 Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,

10 Manganäthylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-äthylendiamin-bis-dithiocarbamat,
Zinkäthylenbisdithiocarbamat,
Tetramethylthiuramidsulfide,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-äthylen-bis-dithiocarbamat)

15 und
N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zinn-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid.

20 Nitrophenolderivat, wie
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
25 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;

heterocyclische Strukturen, wie
N-Trichlormethylthio-tetrahydropthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
30 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
O,O-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat,

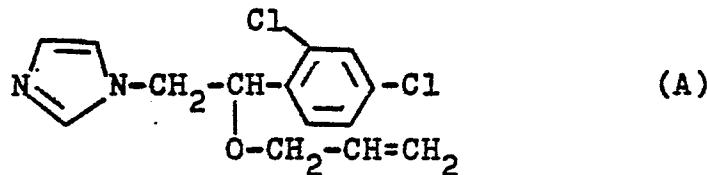
- 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol,
5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon,
5 2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,
1-Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
10 Pyridin-2-thiol-1-oxid,
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-di-
oxid,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
15 2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
Piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-trichlor-äthyl)-formamid,
2-Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
20 1,2-Bis-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

und verschiedene Fungizide, wie
Dodecylguanidinacetat,
25 3-(2-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl)-glutar-
imid,
Hexachlorbenzol,
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-
säurediamid,
30 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure-cyclohexylamid,
2-Methyl-benzoësäure-anilid,
2-Jod-benzoësäure-anilid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloräthan,
35 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,

2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon,
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 p-Dimethylaminobenzol-diazinatriumsulfonat,
 5 1-Chlor-2-nitrol-propan,
 Polychlornitrobenzole, wie Pentachlornitrobenzol, Methylisocyanat,
 fungizide Antibiotika, wie Griseofulvin oder Kausgamycin,
 Tetrafluordichloracetone, 1-Phenylthiosemicarbazid, Bordeaux-
 10 mischung, nickelhaltige Verbindungen und Schwefel.

Für die folgenden Versuche, die die fungizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen belegen, wurde zu Vergleichszwecken der folgende bekannte Wirkstoff verwendet

15



20

bekannt aus DT-OS 20 63 857

Beispiel 14

Gerstenmehltau

25 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Firlbecks Union" werden mit wässrigen Emulsionen aus 80 % (Gew.-%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Gerstenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 30 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltaupilzentwicklung ermittelt.

35

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

| Wirkstoff | Befall der Blätter nach Spritzungen mit ...%iger Wirkstoffbrühe | |
|-----------|--|-------|
| | 0,05 | 0,025 |
| 5 | — | — |
| 4 | 2 | — |
| 6 | 0 | 3 |
| 9 | 0 | 3 |
| 10 | 0 | 4 |
| 12 | 0 | 2 |
| 14 | 0 | 2 |
| 15 | 0 | 3 |
| 18 | 0 | 3 |
| 15 | 0 | 2-3 |
| 21 | 0 | 2 |
| 25 | 0 | 3 |
| 26 | 0 | 3 |
| 27 | 0 | 3 |
| 30 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 3 |
| 31 | 0 | — |
| 40 | 2 | — |
| 41 | 0 | 2 |
| 48 | 0 | 2 |
| 50 | 0 | 3 |
| 25 | 0 | 2-3 |
| 54 | 0 | 2 |
| 59 | 0 | 2 |
| 64 | 0 | 2 |
| 65 | 0 | 3 |
| 7 | 0 | 0 |
| 30 | 0 | 0 |
| 80 | 0 | 0 |
| 85 | 0 | 0 |
| 90 | 0 | 0 |
| 92 | 0 | 0 |

| Wirkstoff | Befall der Blätter nach Spritzungen mit ...%iger Wirkstoffbrühe | |
|----------------------------|---|-------|
| | 0,05 | 0,025 |
| 5 94 | 0 | 0 |
| 104 | 0 | 0 |
| 113 | 0 | 0 |
| 114 | 0 | 0 |
| 115 | 0 | 0 |
| 10 116 | 0 | 0 |
| 125 | 0 | 0 |
| 126 | 0 | 0 |
| 127 | 0 | 0 |
| 128 | 0 | 0 |
| 15 Kontrolle (unbehandelt) | 5 | |
| <u>Beispiel 15</u> | | |
| Weizenmehltau | | |
| 20 | Entsprechend wie in Beispiel 9 beschrieben, werden Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" behandelt und mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (<i>Erysiphe graminis</i> var. <i>tritici</i>) infiziert und im übrigen wie in Beispiel 9 behandelt. | |
| 25 | | |
| 30 | | |
| 35 | | |

Wirkstoff Befall der Blätter nach Spritzungen mit
...%iger Wirkstoffbrühe

0,05 0,025

| | | | |
|----|-------------------------|---|---|
| 5 | 4 | 0 | 2 |
| | 30 | 0 | 0 |
| | 40 | 0 | 2 |
| | 80 | 0 | 0 |
| | 85 | 0 | 0 |
| 10 | 90 | 0 | 0 |
| | 92 | 0 | 0 |
| | 94 | 0 | 0 |
| | 104 | 0 | 0 |
| | 113 | 0 | 0 |
| 15 | 114 | 0 | 0 |
| | 115 | 0 | 0 |
| | 116 | 0 | 0 |
| | 125 | 0 | 0 |
| | 126 | 0 | 0 |
| 20 | 127 | 0 | 1 |
| | 128 | 0 | 2 |
| | A | 1 | 3 |
| | Kontrolle (unbehandelt) | 5 | |

25 Beispiel 16

Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" werden 24 Stunden vor der Spritzung künstlich mit Sporen des Weizenbraunrostes (*Puccinia recondita*) infiziert und bei 20 bsi 25°C in einer wasserdampfgesättigten Kammer aufgestellt. Danach werden die Pflanzen mit wässrigen Emulsionen aus 80% (Gewichtsprozent) Wirkstoff und 20% Emulgiermittel besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei:

Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung ermittelt.

5 Wirkstoff Befall der Blätter nach Spritzungen mit
0,05-%iger Wirkstoffbrühe

| | | |
|----|-------------------------|---|
| | 4 | 2 |
| | 12 | 0 |
| 10 | 27 | 0 |
| | 30 | 0 |
| | 7 | 0 |
| | 80 | 0 |
| | 85 | 0 |
| 15 | 90 | 0 |
| | 92 | 0 |
| | 104 | 0 |
| | 113 | 0 |
| | 114 | 0 |
| 20 | 116 | 0 |
| | 125 | 0 |
| | 126 | 0 |
| | 127 | 0 |
| | A | 3 |
| 25 | Kontrolle (unbehandelt) | 5 |

Beispiel 17

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

Beispiel 18

20 Gewichtsteile der Verbindung 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 19

15 20 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 20

25 20 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 21

20 Gewichtsteile des Wirkstoffs 2 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 22

15 3 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

20 Beispiel 23

30 Gewichtsteile der Verbindung 4 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

Beispiel 24

35 40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 1 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch

"Verdünnen mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält.

5 Beispiel 25

20 Teile des Wirkstoffs 2 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykoläther, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfon-

10 säre-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion. *Wf*

15

20

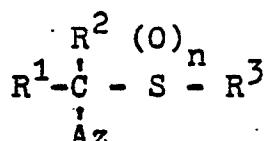
25

30

35

Patentansprüche1. α -Azolylsulfide und deren Derivate der Formel

5



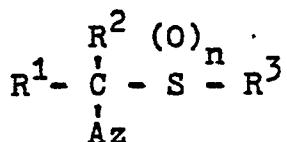
in der

- 10 R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- 15 R² Wasserstoff oder Alkyl,
- 20 R³ Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,
- 25 Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl und
- 30 n 0, 1 oder 2 bedeuten sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

20

2. Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, enthaltend einen α -Azolylsulfid oder deren Derivat der Formel

25



in der

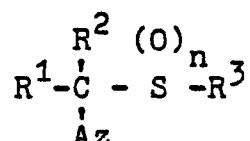
- 30 R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- 35 R² Wasserstoff oder Alkyl,
- 40 R³ Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,

35

Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl,
 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder
 Tetrazol-2-yl
 und

5 n 0, 1 oder 2 bedeuten
 sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

3. Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, enthaltend einen
 festen oder flüssigen Trägerstoff und ein α -Azolyl-
 10 sulfid oder deren Derivat der Formel



15 in der

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy carbonyl oder gegebenen-
 falls substituiertes Aryl,

R² Wasserstoff oder Alkyl,

20 R³ Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substitu-
 iertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes
 Aralkyl,

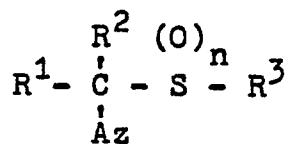
Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl,
 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder

25 Tetrazol-2-yl

und

n 0, 1 oder 2 bedeuten
 sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

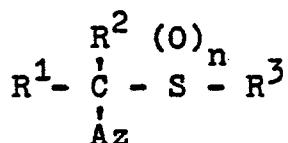
30 4. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Bekämpfung
 von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen
 festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem
 α -Azolylsulfid oder deren Derivate der Formel



in der

- 5 R^1 Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 10 R^2 Wasserstoff oder Alkyl,
 15 R^3 Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,
 20 Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl
 und
 15 n 0, 1 oder 2 bedeuten sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Boden oder die Pflanzen behandelt mit einem α -Azolylsulfid oder deren Derivat der Formel



in der

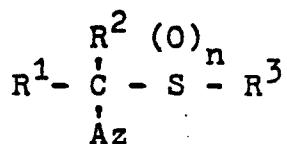
- 25 R^1 Wasserstoff, (Alkyl, Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 30 R^2 Wasserstoff oder Alkyl,
 35 R^3 Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,
 Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl

und

n 0, 1 oder 2 bedeuten
sowie deren Salze oder Metallkomplexe.

5 6. Verfahren zur Herstellung eines α -Azolylsulfids oder
deren Derivat der Formel

10



in der

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

15

R² Wasserstoff oder Alkyl,

R³ Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,

20

Az Imidazol-1-yl, Pyrazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, Tetrazol-1-yl oder Tetrazol-2-yl

und

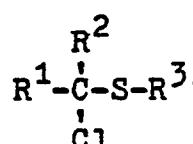
n 0, 1 oder 2 bedeuten

sowie deren Salze oder Metallkomplexe,

25

dadurch gekennzeichnet, daß man α -Chlorsulfide der Formel

30



in welcher

R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, mit Azolen H-Az, in denen Az die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels um-

5 setzt und die so erhaltenen α -Azolylsulfide gegebenenfalls mit Säure in ihre Salze oder gegebenenfalls mit Metallsalzen in ihre Metallkomplexe oder gegebenenfalls mit geeigneten Oxidationsmitteln in die α -Azolylsulfoxide oder in die α -Azolylsulfone überführt.

7. α -Azolylsulfid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

10 Tertiär-butyl-[$(4\text{-chlorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-methyl}$]-sulfid.

15 4-Chlorphenyl-[$(2\text{-chlorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

20 4-Chlorphenyl-[$(2\text{-Chlorphenyl})\text{-imidazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

25 4-Chlorphenyl-[$(4\text{-fluorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

30 4-Chlorphenyl-[$(4\text{-Fluorphenyl})\text{-imidazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

35 4-Chlorphenyl-[$(phenyl)\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

40 4-Chlorphenyl-[$(phenyl)\text{-imidazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

45 2-Phenyläthyl-[$(2\text{-chlorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

50 Tertiär-butyl-[$(3\text{-trifluormethylphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

- 4-Chlorphenyl-[_{(2-fluorophenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl}] -sulfid.
- 5 4-Chlorphenyl-[_{1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-ethylhexyl}] -sulfid.
- 10 4-Chlorphenyl-[_{1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-methylbutyl}] -sulfid.
- 15 4-Chlorphenyl-[_{(4-chlorophenyl)-imidazol-1-yl-methyl}] -sulfid.
- 20 Tertiär-butyl-[_{(2,4-dichlorophenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl}] -sulfid.
- 25 4-Chlorphenyl-[_{1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutyl}] -sulfid.
- 30 Tertiär-butyl-[_{(2-cyanphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl}] -sulfid.
- 35 Tertiär-butyl-[_{(2-methylphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methyl}] -sulfid.
- 35

8. Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, enthaltend einen α -Azolylsulfid, ausgewählt auks der Gruppe bestehend aus

5 Tertiär-butyl-[$(4\text{-chlorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[$(2\text{-chlorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

10 4-Chlorphenyl-[$(2\text{-chlorphenyl})\text{-imidazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

15 4-Chlorphenyl-[$(4\text{-fluorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[$(4\text{-fluorphenyl})\text{-imidazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

20 4-Chlorphenyl-[$(phenyl)\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

4-Chlorphenyl-[$(phenyl)\text{-imidazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

25 2-Phenyläthyl-[$(2\text{-chlorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

Tertiär-butyl-[$(3\text{-trifluormethylphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

30 4-Chlorphenyl-[$(2\text{-fluorphenyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol-1-yl-methyl}$]-sulfid.

35 4-Chlorphenyl-[$1\text{-(}1,2,4\text{-triazol-1-yl)\text{-}2\text{-ethylhexyl}}$]-sulfid.

- 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-methylbutyl]
-sulfid.
- 5 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-methylpropyl]
-sulfid.
- 10 4-Chlorphenyl-[(4-chlorphenyl)-imidazol-1-yl-methyl]
-sulfid.
- 15 Tertiär-butyl-[(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-
-methyl]-sulfid.
- 20 4-Chlorphenyl-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethyl-
butyl]-sulfid.
- 25 4-Chlorphenyl-[1-(imidazol-1-yl)-3,3-dimethylbutyl]
-sulfid.
- 30 Tertiär-butyl-[(2-cyanphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-
-methyl]-sulfid.
- 35 Tertiär-butyl-[(2-methylphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-
-methyl]-sulfid.