

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 78100030.2

51 Int. Cl.²: **C 07 D 249/08, A 01 N 9/22,**
C 07 F 1/00, C 07 F 3/00,
C 07 F 15/00

22 Anmeldetag: 01.06.78

30 Priorität: 03.06.77 DE 2725214

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 20.12.78 Patentblatt 78/1

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB NL SE

71 Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,
 Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk,
 D-5090 Leverkusen 1 (DE)

72 Erfinder: Krämer, Wolfgang, Dr.,
 Am Eckbusch 39/162,
 D-5600 Wuppertal 1 (DE)

72 Erfinder: Timmler, Helmut, Dr.,
 Tersteegenweg 16,
 D-5600 Wuppertal 11 (DE)

72 Erfinder: Büchel, Karl Heinz, Dr.,
 Bergerheide 62,
 D-5600 Wuppertal 1 (DE)

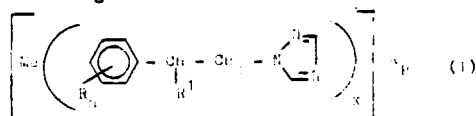
72 Erfinder: Brandes, Wilhelm, Dr.,
 Eichendorffstrasse 3,
 D-5653 Leichlingen (DE)

72 Erfinder: Frohberger, Paul-Ernst, Dr.,
 Willi-Baumeister-Strasse 5,
 D-5090 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: Scheinpflug, Hans, Dr.,
 Am Thelenhof 15,
 D-5090 Leverkusen (DE)

54 **Metallsalzkomplexe von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.**

57 Die Verbindungen der Formel



in welcher

- R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht,
 R¹ für die Gruppierungen -O-R², -S(O)_m-R³ oder -O-CO-R⁴ steht,
 R² für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkenyl steht,
 R³ für Wasserstoff oder R² steht,
 R⁴ für R² und Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-alkylcarbonylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenylamino steht,
 A für ein Anion einer anorganischen Säure sowie deren Hydrate steht,
 Me für ein Metall steht,
 n für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
 m für ganze Zahlen von 0 bis 2 steht,

p für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht und
 x für ganze Zahlen von 1 bis 4 steht.
 werden erhalten, wenn man die entsprechende 1-Phenyl-2-triazolyl-äthan-Derivate in Gegenwart eines Lösungsmittels umsetzt mit Metallsalzen der Formel MeA_pxk H₂O.

Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit Erfolg zur Bekämpfung von Venturia-Arten, von echten Mehltäupilzen und gegen Getreidekrankheiten verwendet werden.

EP 0 000 018 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Slr/AB

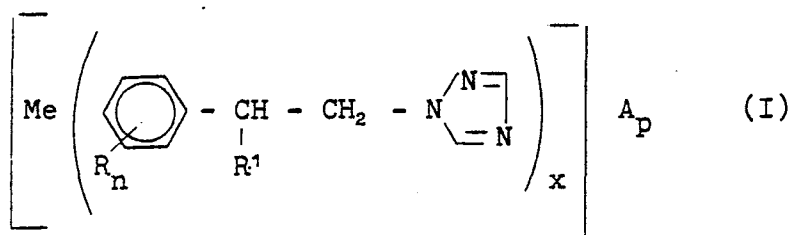
Metallsalzkomplexe von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungi-
zide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metallsalzkomplexe von
1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten, ein Verfahren zu ihrer
Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß 1-[β -Aryl- β -(R-oxy)-äthyl]-
5 imidazole, wie z.B. 1-[β -Butoxy- β -(4'-chlorphenyl)-äthyl]-
imidazol und 1-[β -Aryl- β -(R-oxy)-äthyl]-triazole, wie z.B. 1-[β -
Allyloxy- β -(4'-chlorphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol, eine gute
fungizide Wirksamkeit aufweisen (vgl. Deutsche Offenlegungs-
10 schriften 2 063 857 und 2 640 823). Deren Wirkung ist jedoch
in bestimmten Indikationsbereichen, insbesondere bei niedrigen
Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer voll befriedi-
gend. Weiterhin ist allgemein seit längerer Zeit bekannt, daß
Zink-äthylen-1,2-bisdithiocarbamidat ein gutes Mittel zur Be-
15 kämpfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten ist (vgl. Phyto-
pathology 33, 1113 (1963)). Jedoch ist dessen Einsatz als Saat-
gutbeizmittel nur beschränkt möglich, da es bei niedrigen Auf-
wandmengen und -konzentrationen wenig wirksam ist.

- 2 -

Es wurden nun als neue Verbindungen die Metallsalzkomplexe von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten der Formel



in welcher

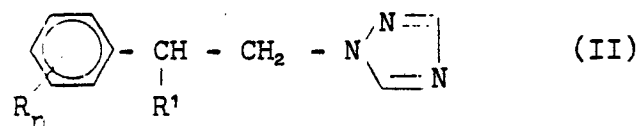
- 5 R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht,
- 10 R¹ für die Gruppierungen -O-R², -S(O)_m-R³ oder -O-CO-R⁴ steht,
- R² für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkenyl steht,
- 15 R³ für Wasserstoff oder R² steht,
- R⁴ für R² und Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-alkylcarbonylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenylamino steht,
- 20 A für ein Anion einer anorganischen Säure sowie deren Hydrate steht,
- Me für ein Metall steht,

- 3 -

- n für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
 m für ganze Zahlen von 0 bis 2 steht,
 p für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht und
 x für ganze Zahlen von 1 bis 4 steht,

5 gefunden. Sie weisen starke fungizide Eigenschaften auf.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Metallkomplexe der Formel (I) erhält, wenn man 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate der Formel



10

in welcher

R, R' und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Metallsalzen der Formel



in welcher

15

k für beliebige Zahlen von 0 bis 12 steht und

Me, A und p die oben angegebene Bedeutung haben,

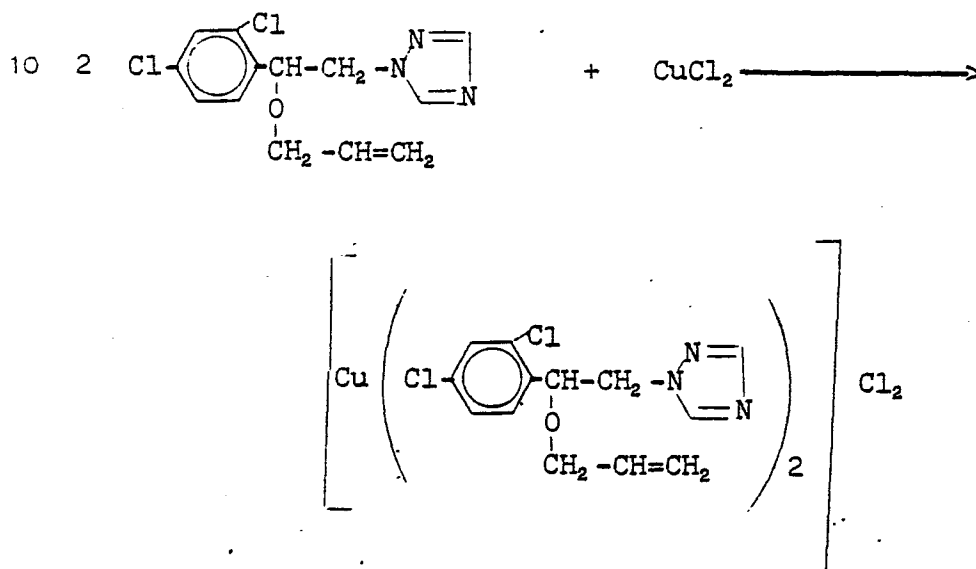
in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt.

Ueberraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Metallkomplexe von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten eine erheblich höhere
 20 fungizide Wirksamkeit, insbesondere gegen Rost- und Mehltauarten, als die aus dem Stand der Technik bekannten 1-[β-Aryl-β(R-oxy)-äthyl]-imidazole und -triazole, beispielsweise 1-[β-Butoxy-β-

- 4 -

(4'-chlorphenyl)-äthyl]-imidazol, welche chemisch und wirkungs-
mäßig naheliegende Stoffe darstellen, und als das Zink-äthylen-
1,2-bis-dithiocarbamidat, welches ein bekannter Stoff gleicher
Wirkungsrichtung ist. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe stellen
5 somit eine Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man [1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-
äthyl]-allyl-äther und Kupfer-II-chlorid als Ausgangsstoffe,
so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema
wiedergegeben werden:



Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden 1-Phenyl-2-triazolyl-
äthyl-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert.
In dieser Formel steht R vorzugsweise für Halogen, insbesondere
Fluor, Chlor und Brom; für Nitro und Cyano; ferner vorzugsweise
15 für Alkyl und Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für
Alkoxy und Alkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen sowie für
Halogenalkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 5 Halo-
genatomen, insbesondere mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und bis

- 5 -

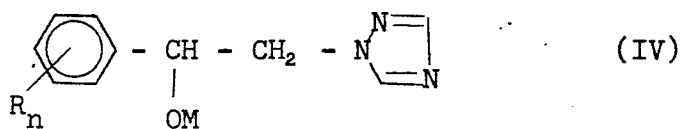
zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogenatome vorzugsweise Fluor und Chlor in Betracht kommen und als Beispiel für Halogenalkyl speziell Trifluormethyl genannt sei. R steht außerdem vorzugsweise für gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiertes Phenyl oder Phenoxy, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano, Nitro, sowie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogenatome vorzugsweise Fluor und Chlor in Betracht kommen und als Beispiel für Halogenalkyl speziell Trifluormethyl genannt sei. Der Index n steht vorzugsweise für ganze Zahlen von 0 bis 3. R¹ hat vorzugsweise die in der Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung. R² steht vorzugsweise für Alkyl, Alkenyl und Alkinyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, sowie vorzugsweise für gegebenenfalls im Arylteil substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Arylalkenyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und bis zu 4 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkenylteil, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Naphthylmethyl und Styryl, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Halogen; insbesondere Fluor, Chlor, Brom; Cyano, Nitro, Amino, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor und Chlor stehen, wie beispielsweise Trifluormethyl, sowie gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiertes Phenoxy. R³ steht vorzugsweise für die Reste, die bei R² bereits vorzugsweise genannt wurden, sowie für Wasserstoff. Der Index n hat vorzugsweise die in der Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung. R⁴ steht vorzugsweise für die Reste, die bei R² bereits vorzugsweise genannt werden, sowie für Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor und Chlor genannt sind, wie beispielsweise Trifluormethyl, Dichlormethyl und Chlormethyl, sowie für gegebenen-

falls im Phenylteil substituiertes Phenoxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Amino, Cyano, Nitro oder Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen.

5 R⁴ steht außerdem vorzugsweise für Amino, Alkylamino, Dialkylamino und Alkyl-alkylcarbonyl-amino mit jeweils 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil sowie für gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Nitro und Cyano substituiertes Phenylamino.

10 Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind teilweise bekannt (vergleiche DT-OS 25 47 953 und DT-OS 26 40 823), teilweise sind sie Gegenstand eigener, älterer Anmeldungen, die noch nicht zum Stand der Technik gehören (vergleiche die Deutschen Patentanmeldungen P 26 28 419 [Le A 17 198] vom 24.6.1976 und P 26
15 45 496 [Le A 17 456] vom 8.10.1976). Noch nicht bekannte Ausgangsstoffe der Formel (II) können nach den dort beschriebenen Verfahren erhalten werden, indem man z.B.

a) Alkanolate von 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-äthan-Derivaten der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

25 M für ein Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, eine quarternäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppe steht,

mit einem Halogenid der Formel



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

5 Hal für Chlor oder Brom steht,

in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Dioxan oder Chloroform, bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C umgesetzt. Zur Isolierung der Endprodukte wird das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Wasser
10 und einem organischen Lösungsmittel versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, in üblicher Weise aufgearbeitet und gereinigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zweckmäßigerweise so verfahren, daß man von einem 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-
15 äthan-Derivat ausgeht, letzteres in einem geeigneten inerten Lösungsmittel mittels Alkalimetall-hydrid oder Alkalimetallamid in das Alkalimetall-alkoholat der Formel (IV) überführt, und letzteres ohne Isolierung sofort mit einem Halogenid der Formel (V) umgesetzt, wobei unter Austritt von Alkalihalogenid die
20 Verbindungen der Formel (II) in einem Arbeitsgang erhalten werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zweckmäßigerweise die Herstellung der Alkanolate der Formel (IV) sowie die Umsetzung mit dem Halogenid der Formel (V) in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise wässrige Natron- oder Kali-
25 lauge/Toluol oder Methylenchlorid, unter Zusatz eines Phasentransfer-Katalysators, wie beispielsweise Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, durchgeführt.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) können auch erhalten werden, wenn man

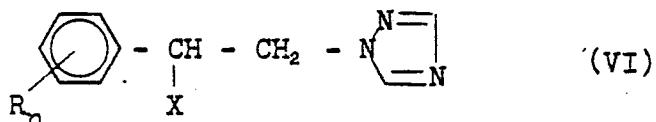
- 8 -

b) die den Alkanolaten der Formel (IV) zugrunde liegenden 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-äthane

—mit entsprechenden Säureanhydriden nach bekannten Methoden, z.B. in molaren Mengen in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, beispielsweise Aceton, oder mit einem Ueberschuß an Säureanhydrid und in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, beispielsweise Natriumacetat, bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C umgesetzt und die Verbindungen der Formel (II) in üblicher Weise isoliert, oder

—mit entsprechenden Isocyanaten nach bekannten Methoden, z.B. in molaren Mengen in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, beispielsweise Benzol, und in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise Dibutylzinndilaurat, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C umgesetzt und die Verbindungen der Formel (II) in üblicher Weise isoliert, oder

c) 1-Halogen-1-phenyl-2-triazolyl-äthane der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben und

X für Halogen steht,

mit Mercaptanen der Formel



in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

- 9 -

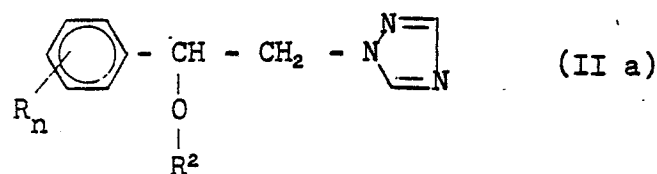
in bekannter Weise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, beispielsweise Aceton, und in Gegenwart eines Säurebindemittels, beispielsweise Kaliumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C umgesetzt, und gegebenenfalls die
5 dabei erhaltenen Thioäther in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen -30 und 80°C mit anorganischen oder organischen Oxidationsmitteln, wie beispielsweise *m*-Chlorperbenzoesäure oder Kaliumpermanganat, oxidiert. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (II) erfolgt in üblicher Weise.

10 Die den Alkanolaten der Formel (IV) zugrunde liegenden 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-äthan-Derivate sind bekannt (vergleiche DT-OS 24 31 407 [Le A 15 735] und DT-OS 25 47 953 [Le A 16 749]).

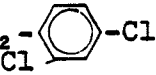
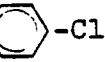
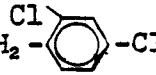
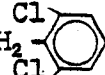
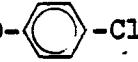
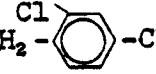
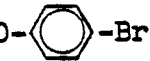
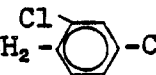
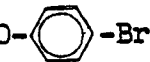
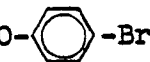
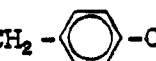
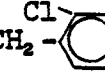
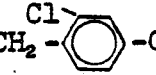
15 Die 1-Halogen-1-phenyl-2-triazolyl-äthan-Derivate der Formel (VI) sind ebenfalls bekannt (vergleiche DT-OS 25 47 954 [Le A 16 750]).

Als Beispiele für die erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe zu verwendenden 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate der Formel (II) seien im einzelnen folgende Verbindungen der Tabellen
20 1, 2 und 3 genannt:

T a b e l l e: 1



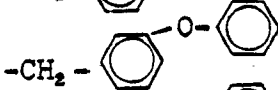
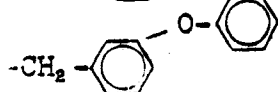
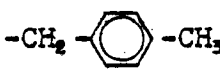
R_n	R^2	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$) bzw. Brechungsindex
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{Cl}$	84
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$n_D^{20} = 1,545$
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	130 (Zers.) ($\times \text{HNO}_3$)
4- Cl	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{Cl}$	78
4- Cl	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	111
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	120
4- Cl	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	118
4- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	225 (Zers.) ($\times \frac{1}{2}$ NDS)
4-O- C_6H_5	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$n_D^{22} = 1,570$
4-O- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{Cl}$	200 ($\times \frac{1}{2}$ NDS)
4-O- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	213 ($\times \frac{1}{2}$ NDS)
2,4- Cl_2	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	174 (Zers.) ($\times \text{HNO}_3$)
2,4- Cl_2	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	124 (Zers.) ($\times \text{HNO}_3$)

R_n	R^2	Schmelzpunkt (°C) bzw. Brechungsindex
4-O- 	-CH ₂ - 	145 (Zers.)(x ₁ NDS)
2,4-Cl ₂	CH ₃	143-46 (x HCl)
4-Br	-CH ₂ -CH=CH ₂	193 (x ₁ NDS)
4- 	-CH ₂ - 	237 (x ₁ NDS)
4-O- 	-CH ₂ - 	90
4-O- 	-CH ₂ - 	124
4-O- 	CH ₃	211(Zers.)(x ₁ NDS)
4-O- 	-CH ₂ -C≡CH	158(Zers.)(x ₁ NDS)
4-Br	-CH ₂ - 	76
4-Cl	-CH ₂ -CH=CH ₂	140 (x HCl)
4-O- 	-CH ₂ - 	zähfl.Oel
4-O- 	-CH ₂ -CH=CH ₂	zähfl.Oel
4-O- 	-CH ₂ - 	135
2,4-Cl ₂	-CH ₂ - 	108
2,4-Cl ₂	C ₄ H ₉	zähfl.Oel
2,4-Cl ₂	-CH ₂ - 	89-91

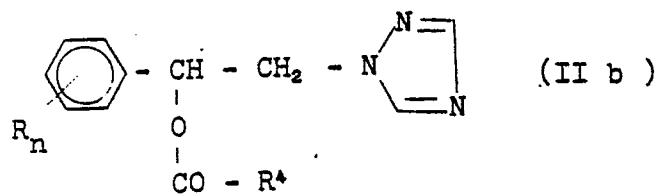
- 12 -

	R ²	Schmelzpunkt (°C) bzw. Brechungsindex
		105
		138
		189 (x HCl)
		102
		165
		107
		zähfl.Oel
		103
		136
		98
		185(Zers.)(x ₁ NDS)
		zähfl.Oel
		212 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
		212 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
		203
		135

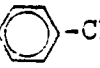
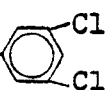
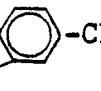
- 13 -

R_n	R^2	Schmelzpunkt (°C) bzw. Brechungsindex
2,4-Cl ₂		92
2,4-Cl ₂		zähfl. Öl
4-O-  -Cl		216 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
4-O-  -Cl		214 (x ₂ ¹ NDS)

NDS = 1,5-Naphthalindisulfonsäure

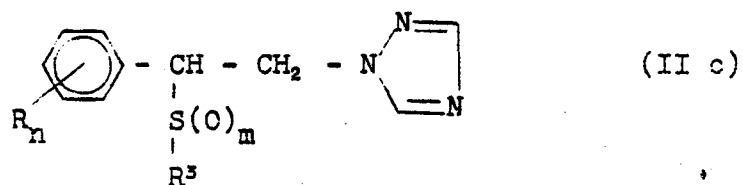
T a b e l l e: 2

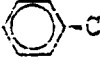
R_n	R^4	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
2,4- Cl_2	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	149-51 (x HNO_3)
2,4- Cl_2	CH_3	92-96
2,4- Cl_2	$-\text{NHCH}_3$	204
2,4- Cl_2	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	140
2,4- Cl_2	C_2H_5	156 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
2,4- Cl_2	CH_2Cl	227 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
4--Cl	CH_3	123
2,4- Cl_2	-Cl	174 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
4-O--Cl	CH_3	150 (x HNO_3)
2,4- Cl_2	$-\text{NH}-$	143
2,4- Cl_2	$-\text{N}-\text{CH}_3$ $\quad\quad\quad\text{COCH}_3$	120
4--Cl	$-\text{NHCH}_3$	180
2,4- Cl_2	-Cl	205 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
2,4- Cl_2	NH_2	164
2,4- Cl_2	$-\text{NH}-$ -Cl	125
4--Cl	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	121
4--Cl	$-\text{NH}-$	170 (Zers.)

R_n	R^*	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
4-Cl	CH_3	90-92
4-Cl	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	135-136
4-Cl	$-\text{NH}-\text{CH}_3$	177-180
4-  -Cl	$-\text{NH}-$ 	116-126
4-Cl	$-\text{N}-\text{CH}_3$ COCH_3	155-158 (x HCl)
2,4-Cl ₂		170-175 (x HCl)
2,4-Cl ₂	CHCl_2	128-130
4-Cl	$-\text{NH}-$ 	180-185

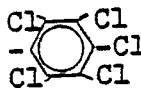
NDS = 1,5-Naphthalindisulfonsäure

T a b e l l e: 3



R_n	R^3	m	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
4-  -Cl	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0	144 (Zers.) (x HNO ₃)
4-  -Cl	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	1	

- 16 -

R_n	R_s	m	Schmelzpunkt (°C)
4-  -Cl	-  -Cl	2	
2,4-Cl ₂	-  -Cl	0	158(Zers.)(x HNO ₃)
2,4-Cl ₃	-  -Cl	1	
2 4-Cl ₂	-  -Cl	2	
4-O-  -Cl	-  -Cl	0	135 (Zers.)(x HNO ₃)
4-O-  -Cl	-  -Cl	1	
4-O-  -Cl	-  -Cl	2	
2,4-Cl ₂	-  -C(CH ₃) ₃	0	210 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
2,4-Cl ₂		0	182 (x HNO ₃)
2,4-Cl ₂	H	0	147-150 (x HCl)

NDS = 1,5-Naphthalindisulfonsäure

- 17 -

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe weiterhin erforderlichen Metallsalze sind durch die Formel (III) allgemein definiert. Hier steht Me vorzugsweise für Metalle der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppen, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen und Nickel insbesondere genannt seien. A steht vorzugsweise für Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Nitrat-, Sulfat- und Phosphat-Anionen. Der Index p steht vorzugsweise für ganze Zahlen von 1 bis 4 und k steht vorzugsweise für beliebige Zahlen von 0 bis 8.

- 10 Die benötigten Metallsalze der Formel (III) sind allgemein bekannte, leicht zugängliche Verbindungen.

Für die erfindungsgemäße Umsetzung kommen als Verdünnungsmittel Wasser und alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Methanol und Aethanol, Ketone, wie Aceton oder Aethyl-methyl-keton, sowie Aether, wie z.B. Diäthyläther und Dioxan.

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 40°C, vorzugsweise zwischen 15 und 30°C.

- 20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol des Metallsalzes (III) die stöchiometrische Menge (je nach der Oxidationsstufe des Metalls) der Verbindung der Formel (II) ein. Ueberschreitungen dieser Verhältnisse um bis zu 20 Mol-% können ohne wesentliche Ausbeuteminderung erfolgen. Die
25 Aufarbeitung erfolgt in einer für organische Verbindungen üblichen und allgemein bekannten Weise, z.B. durch Absaugen des ausgefallenen Komplexes und Reinigung durch Umkristallisation, z.B. aus Alkohol.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke fungitoxische Wirkung auf. Sie schädigen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen notwendigen Konzentrationen nicht. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen geeignet. Fungitoxische Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe haben ein breites Wirkungsspektrum und können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen, sowie gegen samenübertragbare Krankheitserreger. Eine besonders gute Wirksamkeit entfalten sie gegen parasitäre Pilze auf oberirdischen Pflanzenteilen.

- Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von *Venturia*-Arten, wie gegen den Erreger des Apfelschorfs (*Fusicladium dendriticum*), von echtem Mehltaupilzen, beispielsweise zur Bekämpfung von Apfelmehltau (*Podosphaera leucotricha*) und Getreidemehltau sowie gegen andere Getreidekrankheiten verwendet werden.

Besonders hervorzuheben ist die teilweise systemische Wirkung der Stoffe. So gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen, wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel den oberirdischen Teilen der Pflanze zuführt.

- 5 Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Saatgut- oder Bodenbehandlung und zur Behandlung oberirdischer Pflanzenteile benutzt werden.

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 der

5 Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von

10 Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole,

15 Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid

20 und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide,

25 Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel; nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglycol-Äther, Alkyl-

30 sulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z. B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 20 -

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennähr-
5 stoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen
10 oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertigen Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naß-
15 beizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Verwendung als Blattfungizide können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,0001 Gewichtsprozent. Vorzugsweise zwischen 0,05
20 und 0,0001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Zur Bodenbehandlung sind Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g je
25 cbm Boden, wie insbesondere 10 bis 200 g, erforderlich.

Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiel A

Fusicladium-Test (Apfel) / Protektiv

Lösungsmittel:	4,7	Gewichtsteile	Aceton
Emulgator:	0,3	Gewichtsteile	Alkyl-aryl-polyglykol-
5 Wasser:	95,0	Gewichtsteile	äther

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötigen Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze ent-
 10 hält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4- bis 6-Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus. Anschließend werden
 15 sie mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorf-erregers (*Fusicladium dendriticum*) inokuliert und 18 Stunden lang in einer Feuchtkammer bei 18 bis 20 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

Die Pflanzen kommen dann erneut für 14 Tage ins Gewächshaus.

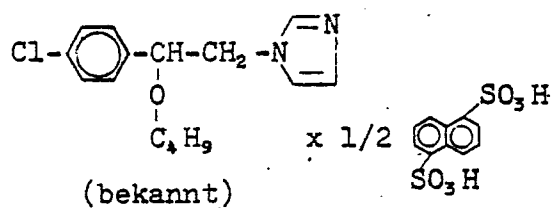
20 15 Tage nach der Inokulation wird der Befall der Sämlinge bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden in Prozent Befall umgerechnet. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß die Pflanzen vollständig befallen sind.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus
 25 der nachfolgenden Tabelle hervor:

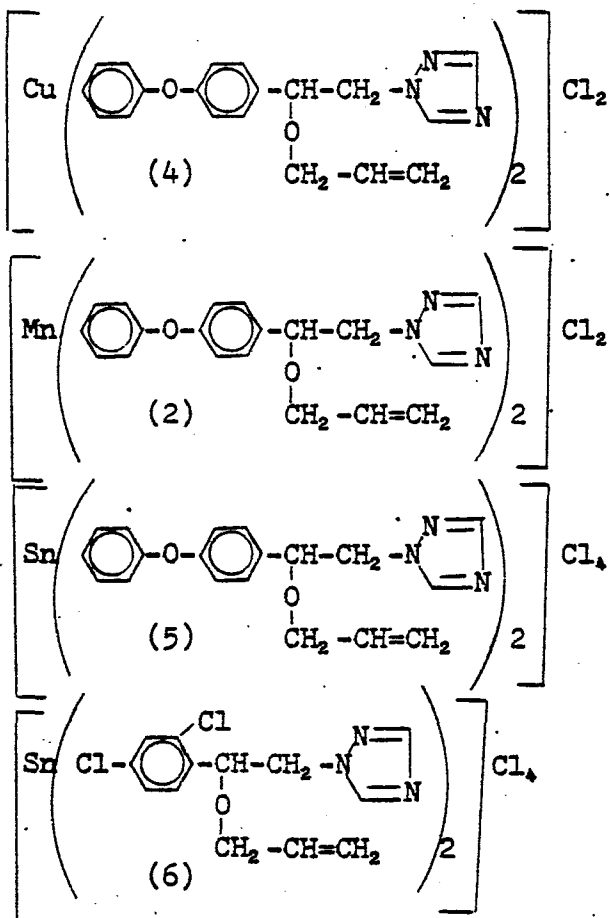
T a b e l l e A

Fusicladium-Test (Apfel) / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025 %
-----------	---



51

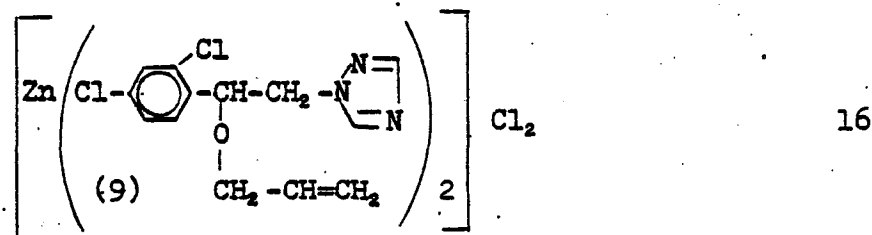
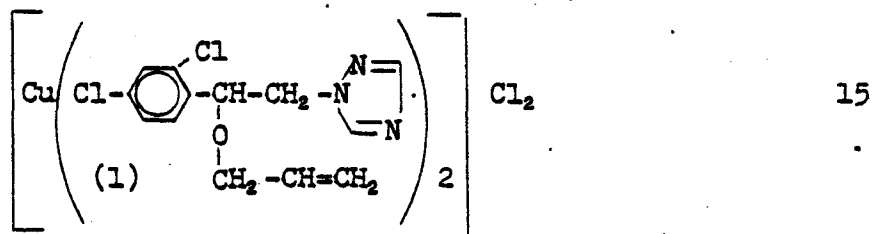
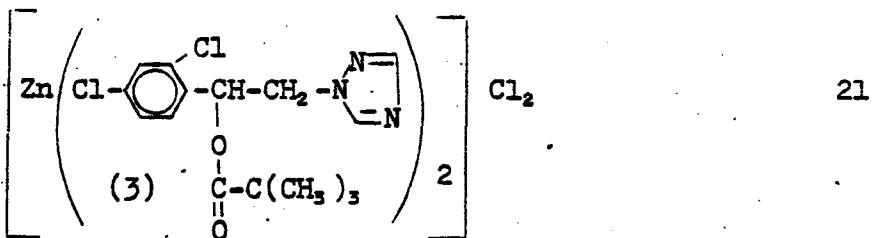
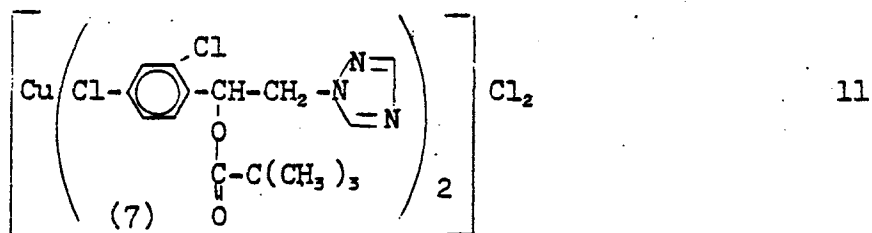


- 23 -

T a b e l l e A (Fortsetzung)

Fusicladium-Test (Apfel) / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025
-----------	---



Beispiel B

Podosphaera-Test (Apfel) / Protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther
Wasser: 95,0 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4- bis 6-Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus. Anschließend werden sie durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltau-erregers (*Podosphaera leucotricha*) inokuliert und in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von 21 bis 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % gebracht.

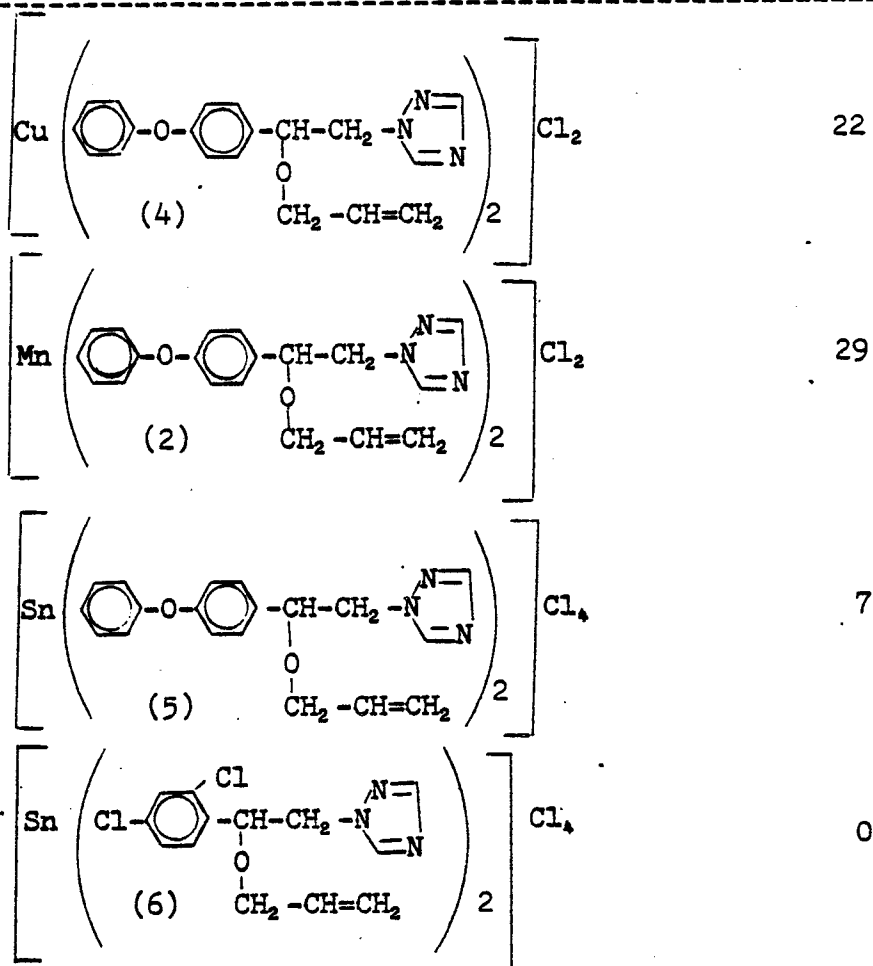
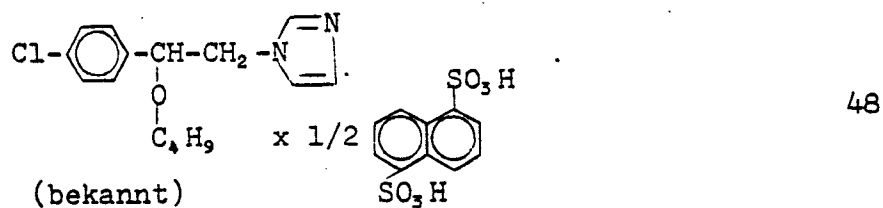
10 Tage nach der Inokulation wird der Befall der Sämlinge bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden in Prozent Befall umgerechnet. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß die Pflanzen vollständig befallen sind.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

- 25 -
T a b e l l e B

Podospaera-Test (Apfel) / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025 %
-----------	---

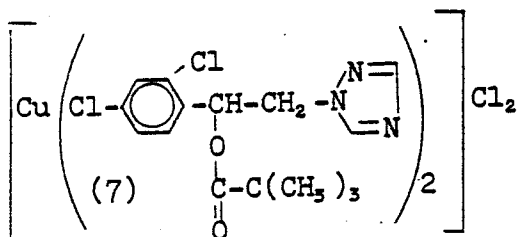


- 26 -

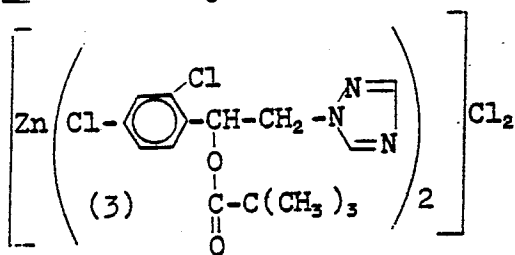
T a b e l l e B (Fortsetzung)

Podosphaera-Test (Apfel) / Protektiv

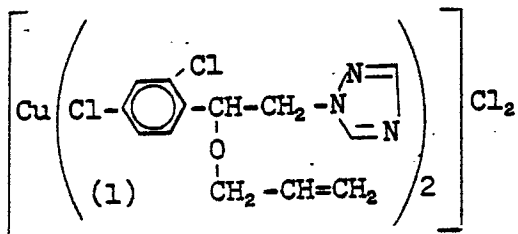
Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025 %
-----------	---



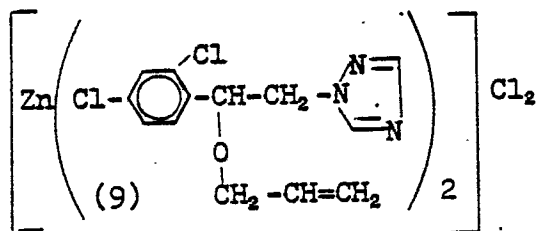
0



0



1



0

Beispiel C

Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

(blattzerstörende Mykose)

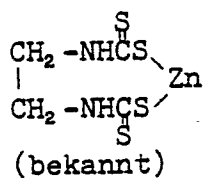
- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung nimmt
- 5 man 0,25 Gewichtsteile Wirkstoff in 25 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,06 Gewichtsteilen Alkylaryl-polyglykol-äther auf und gibt 975 Gewichtsteile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.
- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man die einblättrigen Gerstenjungpflanzen der Sorte Amsel mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen bestäubt man die Gerstenpflanzen mit Sporen von *Erysiphe graminis* var. *hordei*.
- 15 Nach 6 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 21 bis 22°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80 bis 90 % wertet man den Besatz der Pflanzen mit Mehлтаupusteln aus. Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Dabei bedeutet 0 %
- 20 keinen Befall und 100 % den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je geringer der Mehлтаubefall ist.
- Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Spritzbrühe und Befallsgrade gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

- 28 -

T a b e l l e C

Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew. %	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
unbehandelt	-	100



0,025

100

$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{=} \\ \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right) \right]_2$	Cl ₂	0,025	12,5
$\left[\text{Mn} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{=} \\ \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right) \right]_2$	Cl ₂	0,025	8,8
$\left[\text{Sn} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{=} \\ \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right) \right]_2$	Cl ₄	0,025	3,8
$\left[\text{Sn} \left(\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{=} \\ \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right) \right]_2$	Cl ₄	0,025	0,0

T a b e l l e C (Fortsetzung)

Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew. %	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
$\left[\text{Cu} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}}} \right) \right]_2 \text{Cl}_2$ (7)	0,025	0,0
$\left[\text{Zn} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}}} \right) \right]_2 \text{Cl}_2$ (3)	0,025	0,0
$\left[\text{Mn} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}}} \right) \right]_2 \text{Cl}_2$ (8) x 4 H₂O	0,025	0,0
$\left[\text{Cu} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}}} \right) \right]_2 \text{Cl}_2$ (1)	0,025	0,0
$\left[\text{Zn} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}}} \right) \right]_2 \text{Cl}_2$ (9)	0,025	0,0

Beispiel p

Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) /
systemisch
(pilzliche Getreidesproßkrankheit)

Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt als pulverförmige Saatgutbehandlungsmittel. Sie werden hergestellt durch Abstrecken des jeweiligen Wirkstoffes mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Talkum und Kieselgur zu einer feinpulverigen Mischung mit der gewünschten Wirkstoffkonzentration.

- 11 Zur Saatgutbehandlung schüttelt man Gerstensaagut mit dem abgestreckten Wirkstoff in einer verschlossenen Glasflasche. Das Saatgut sät man mit 3x12 Korn in Blumentöpfe 2 cm tief in ein Gemisch aus einem Volumteil Fruhstorfer Einheitserde und einem Volumteil Quarzsand ein. Die Keimung und der Auf-
15 lauf erfolgen unter günstigen Bedingungen im Gewächshaus. 7 Tage nach der Aussaat, wenn die Gerstenpflanzen ihr erstes Blatt entfaltet haben, werden sie mit frischen Sporen von *Erysiphe graminis* var. *hordei* bestäubt und bei 21 bis 22°C und 80 bis 90 % rel. Luftfeuchte und 16-stündiger Belichtung
20 weiter kultiviert. Innerhalb von 6 Tagen bilden sich an den Blättern die typischen Mehлтаupusteln aus.

- Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. So bedeutet 0 % keinen Befall und 100 % den gleichen Befallsgrad wie bei der unbe-
25 handelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist um so wirksamer je geringer der Mehлтаubefall ist.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen im Saatgutbehandlungsmittel sowie dessen Aufwandmenge und der prozentuale Mehлтаubefall gehen hervor aus der nachfolgenden Tabelle.

T a b e l l e D

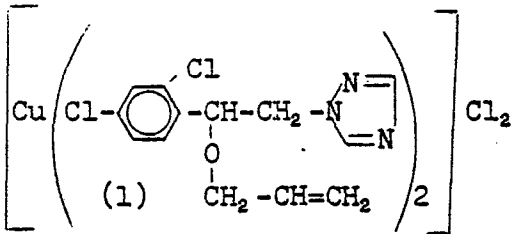
Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)
systemisch

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration im Beizmittel in Gew. %	Beizmittel- aufwandmenge in g/kg Saatgut	Befall in % der unbe- handelten Kontrolle
ungebeizt	-	-	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NHCS} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \text{Zn}$	25	10	100
(bekannt)-----			
$\left[\text{Sn} \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_4$	25	10	0,0
$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$	25	10	0,0
$\left[\text{Zn} \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$	25	10	0,0
$\left[\text{Mn} \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ x 4 H₂O	25	10	0,0

- 32 -

T a b e l l e D (Fortsetzung)Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)
systemisch

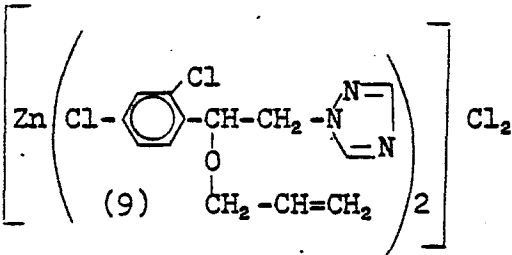
Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration im Beizmittel in Gew. %	Beizmittel- aufwandmenge in g/kg Saatgut	Befall in % der unbe- handelten Kontrolle
------------	---	---	--



25

10

0,0



25

10

0,0

Beispiel E

Myzelwachstums-Test

Verwendeter Nährboden:

- 5 20 Gewichtsteile Agar-Agar
 200 Gewichtsteile Kartoffeldekot
 5 Gewichtsteile Malz
 15 Gewichtsteile Dextrose
 5 Gewichtsteile Pepton
 2 Gewichtsteile Na_2HPO_4
 0 0,3 Gewichtsteile $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Verhältnis von Lösungsmittelgemisch zum Nährboden:

- 2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch
 100 Gewichtsteile Agarnährboden
 Zusammensetzung Lösungsmittelgemisch
 15 0,19 Gewichtsteile DMF oder Aceton
 0,01 Gewichtsteile Emulgator Alkylaryl-polyglykoläther
 1,80 Gewichtsteile Wasser
 2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch

- Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration im
 20 Nährboden nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des
 Lösungsmittelgemisches. Das Konzentrat wird im genannten Men-
 genverhältnis mit dem flüssigen, auf 42°C abgekühlten Nähr-
 boden gründlich vermischt und in Petrischalen mit einem Durch-
 messer von 9 cm gegossen. Ferner werden Kontrollplatten ohne
 25 Präparatbeimischung aufgestellt.

Ist der Nährboden erkaltet und fest, werden die Platten mit
 den in der Tabelle angegebenen Pilzarten beimpft und bei etwa
 21°C inkubiert.

- Die Auswertung erfolgt je nach der Wachstumsgeschwindigkeit
 30 der Pilze nach 4 - 10 Tagen. Bei der Auswertung wird das
 radiale Myzelwachstum auf den behandelten Nährböden mit dem
 Wachstum auf dem Kontrollnährboden verglichen. Die Bonitierung
 des Pilzwachstums geschieht mit folgenden Kennzahlen:

- 35 1 kein Pilzwachstum
 bis 3 sehr starke Hemmung des Wachstums
 bis 5 mittelstarke Hemmung des Wachstums
 bis 7 schwache Hemmung des Wachstums
 9 Wachstum gleich der unbehandelten Kontrolle

- Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus
 40 der nachfolgenden Tabelle hervor:
Le A 18 116

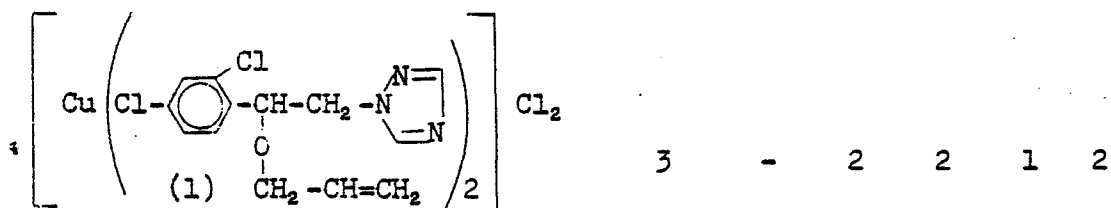
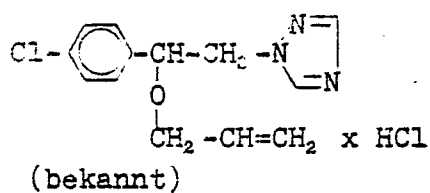
- 34 -

T a b e l l e

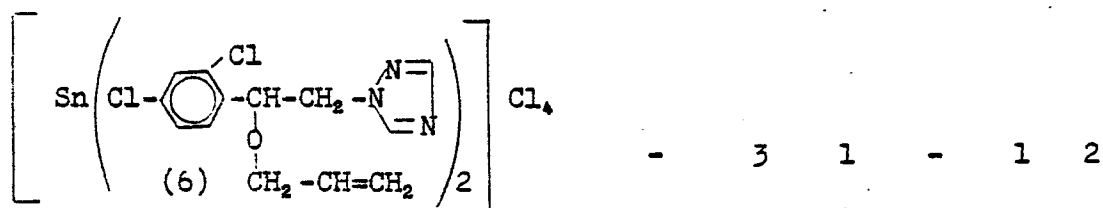
Mycelwachstums-Test

P i l z e

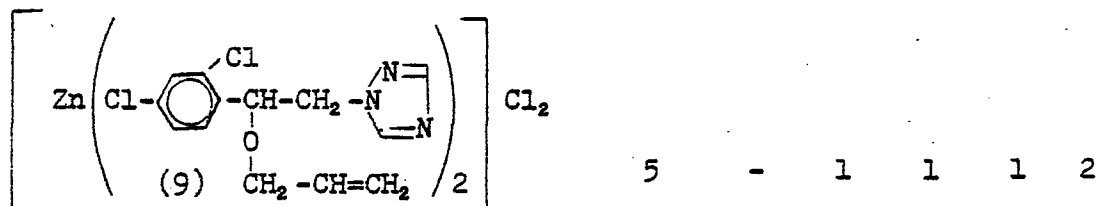
Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration ppm	Colletotrichum coffeanum	Botrytis cinerea	Verticillium alboatrium	Phytophthora cactorum	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum
	10						



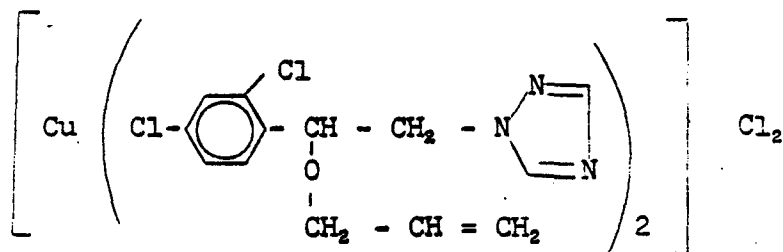
3 - 2 2 1 2



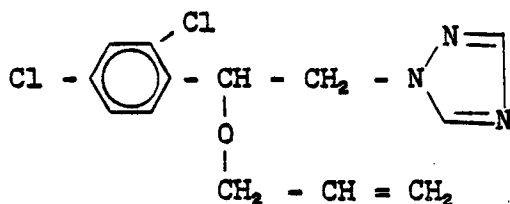
- 3 1 - 1 2



5 - 1 1 1 2

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

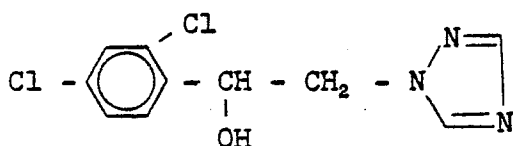
- 4,25 g (0,025 Mol) Kupferdichlorid ($\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) werden in
 5 40 ml Wasser gelöst und unter Rühren zu 14,9 g (0,05 Mol) [1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-allyl-äther, gelöst in 100 ml Äthanol, getropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt, mit Diäthyl-äther gewaschen und getrocknet. Man erhält 13,5 g (75 % der
 10 Theorie) an Bis-([1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-allyl-äther)-kupfer-(II)-chlorid vom Schmelzpunkt 158-160°C.

Herstellung der Vorprodukte

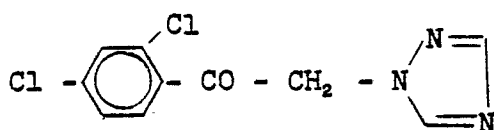
- 15 25,7 g (0,1 Mol) 1-Hydroxy-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthan werden in 125 ml Dioxan gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von 4 g 80%igem Natriumhydrid in 150 ml Dioxan getropft. Danach wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden bei Raumtemperatur
 20 zu dem so erhaltenen Natriumsalz 22,1 g (0,1 Mol) Allylbromid zugegeben. Anschließend erhitzt man 8 Stunden unter Rückfluß, läßt abkühlen und engt durch Abdestillieren des Lösungsmittels ein. Der Rückstand wird mit Wasser und Methylenchlorid versetzt,

die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es verbleiben 29,3 g [1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-allyl-äther mit dem Brechungsindex $n_D^{25} = 1,545$, wobei die Ausbeute praktisch quantitativ ist.

5



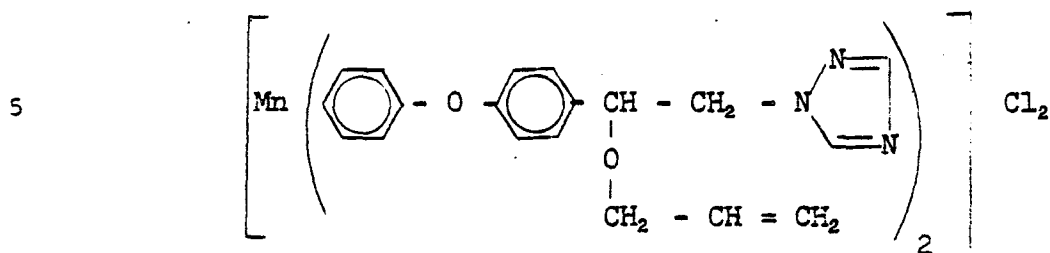
- 25,6 g (0,1 Mol) ω -(1,2,4-Triazol-1-yl)-2,4-dichloracetophenon werden in 300 ml Methanol gelöst und bei 5 bis 10°C unter Rühren portionsweise mit 4 g (0,1 Mol) Natriumborhydrid versetzt. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 200 ml Wasser und 40 ml konzentrierter Salzsäure kurzzeitig erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht wurde, kann das feste Reaktionsprodukt abfiltriert werden. Nach dem Um-
- 10 kristallisieren aus Ligroin/Isopropanol erhält man 21,3 g (82 % der Theorie) 1-Hydroxy-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthan vom Schmelzpunkt 90°C.
- 15



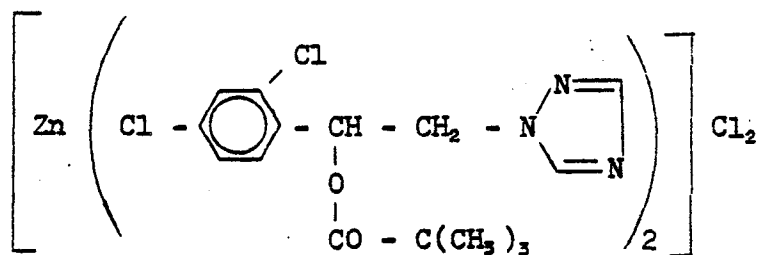
- 269 g (1 Mol) ω -Brom-2,4-dichloracetophenon werden in 250 ml Acetonitril gelöst. Diese Lösung tropft man zu einer unter Rückfluß siedenden Suspension von 69 g (1 Mol) 1,2,4-Triazol und 150 g Kaliumcarbonat in 2 l Acetonitril. Nach 20-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die erkaltete Suspension filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Essigsäure aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Essigester-
- 20
- 25
- Rückstand kristallisiert beim Versetzen mit Isopropanol aus.

- 37 -

Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin/Isopropanol erhält man 154 g (60 % der Theorie) ω -(1,2,4-Triazol-1-yl)-2,4-dichloracetophenon vom Schmelzpunkt 117°C.

Beispiel 2

1,7 g (0,0083 Mol) Mangandichlorid werden in 40 ml Wasser gelöst und unter Rühren zu 5,3 g (0,0166 Mol) [1-(4-Phenoxyphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-allyl-äther, gelöst in 100 ml Aethanol, getropft. Man läßt 1,5 Stunden bei Raumtemperatur
 10 rühren. Das abgeschiedene Öl wird dekantiert und mit Petrol-äther verrieben, wobei es durchkristallisiert. Der Feststoff wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 5,5 g (87 % der Theorie) an Bis-([1-(4-Phenoxyphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-allyl-äther)-mangan-(II)-chlorid vom Schmelzpunkt 180-200°C.

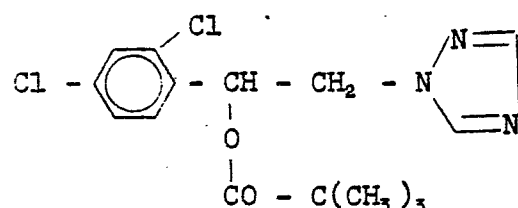
15 Beispiel 3

3,5 g (0,025 Mol) Zinkdichlorid werden in 40 ml Wasser gelöst und unter Rühren zu 17 g (0,05 Mol) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-1-trimethylacetox-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthan, gelöst in 100 ml
 20 Aethanol, getropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur

- 38 -

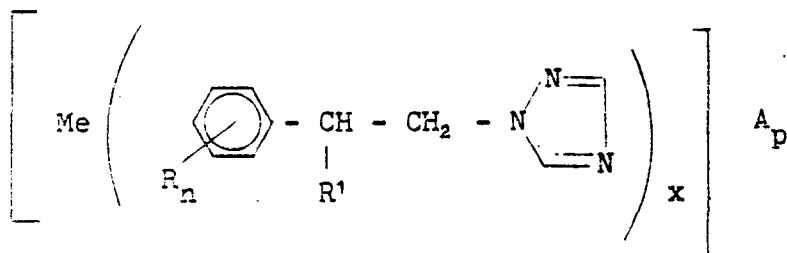
wird der Feststoff abgesaugt und getrocknet. Man erhält 13,1 g (72 % der Theorie) Bis-[1-(2,4-Dichlorphenyl)-1-trimethylacetoxy-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthan]-zink-(II)-chlorid vom Schmelzpunkt 160°C.

5 Herstellung des Ausgangsproduktes



25,8 g (0,1 Mol) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-1-hydroxy-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthan werden in 200 ml Dioxan gelöst und unter Rühren zu einem Gemisch aus 6 g 80 %igem Natriumhydrid und 100 ml Dioxan getropft. Danach wird ca. 1/2 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden bei Raumtemperatur zu dem so erhaltenen Natriumsalz 24 g (0,2 Mol) Trimethylelessigsäurechlorid in 100 ml Dioxan zugetropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, engt durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum ein und nimmt den Rückstand in Chloroform auf. Die Chloroformlösung wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und wiederum eingeengt. Der Rückstand kann direkt weiter umgesetzt werden.

Analog den Beispielen 1 bis 3 werden die Verbindungen der folgenden Tabelle 4 erhalten.

T a b e l l e 4

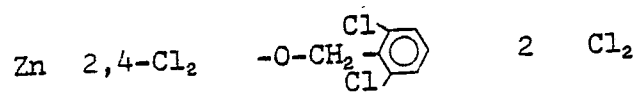
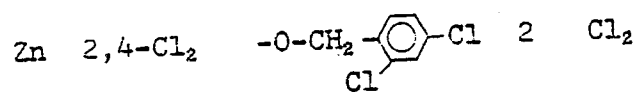
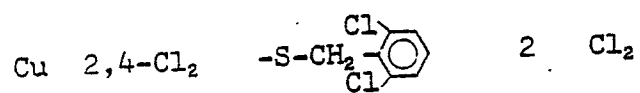
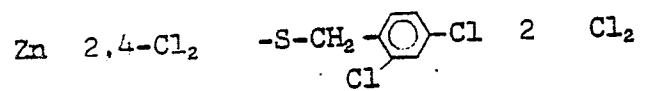
Bsp. Nr.	Me	R _n	R ¹	x	A _p	Schmelzpunkt (°C)
4	Cu	4-O-C ₆ H ₄	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₂	90-100
5	Sn	4-O-C ₆ H ₄	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₄	139-142
6	Sn	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₄	126-131
7	Cu	2,4-Cl ₂	-O-CO-C(CH ₃) ₃	2	Cl ₂	190-198
8	Mn	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₂	148-152 (x4 H ₂ O)
9	Zn	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₂	128-130

In entsprechender Weise können die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

Me	R _n	R ¹	x	A _p
Cu	2,4-Cl ₂	-S-CH ₃	2	Cl ₂
Cu	2,4-Cl ₂	-S-C ₂ H ₅	2	Cl ₂
Cu	2,4-Cl ₂	-S-C ₄ H ₉	2	Cl ₂
Cu	2,4-Cl ₂	-S-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₂
Cu	2,4-Cl ₂	-S-CH ₂ -C ₆ H ₃ (Cl) ₂	2	Cl ₂

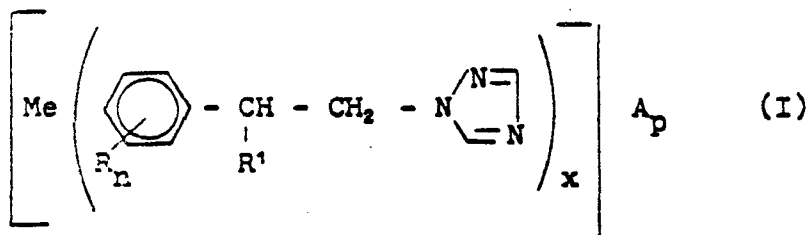
0000018

- 40 -



Patentansprüche

1. Metallsalzkomplexe von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten der allgemeinen Formel



in welcher

R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht,

R¹ für die Gruppierungen -O-R², -S(O)_m-R³ oder -O-CO-R⁴ steht,

R² für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkenyl steht,

R³ für Wasserstoff oder R² steht,

R⁴ für R² und Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-alkylcarbonylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenylamino steht,

- 42 -

A für ein Anion einer anorganischen Säure sowie deren Hydrate steht,

Me für ein Metall steht,

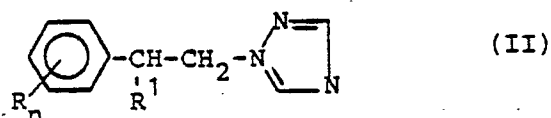
n für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

5 m für ganze Zahlen von 0 bis 2 steht,

p für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht und

x für ganze Zahlen von 1 bis 4 steht.

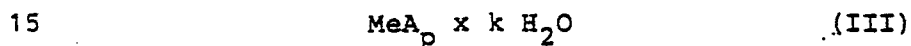
2. Verfahren zur Herstellung von Metallsalzkomplexen von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten, dadurch gekennzeichnet,
10 daß man 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate der Formel



in welcher

R, R¹ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit Metallsalzen der Formel



in welcher

k für beliebige Zahlen von 0 bis 12 steht und

Me, A und p die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt.

- 20 3. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Metallkomplex von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivat gemäß Anspruch 1.

- 43 -

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsalzkomplexe von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate gemäß Anspruch 1 auf Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5 5. Verwendung von Metallsalzkomplexen von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivaten gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.
6. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsalzkomplexe von 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate gemäß Anspruch 1 mit Streck-
10 mitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Keine Entgegenhaltungen. -----		C 07 F 1/00 C 07 F 3/00 C 07 F 15/00 A 01 N 9/22 // C 07 D 249/05
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 D 249/05 A 01 N 49/22 C 07 F 1/00 C 07 F 3/00 C 07 F 15/00
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmende Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 17-08-1978	Prüfer CREMERS	