



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 233/60  
C 07 D 249/08



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**PATENTSCHRIFT** A5

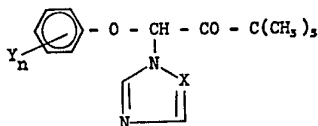
11

**632 501**

<p>21 Gesuchsnummer: 3301/78</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 28.03.1978</p> <p>30 Priorität(en): 29.03.1977 DE 2713777</p> <p>24 Patent erteilt: 15.10.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1982</p>	<p>73 Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>72 Erfinder: Hermann Arold, Wuppertal 1 (DE) Hans-Ludwig Elbe, Wuppertal 1 (DE) Eckart Kranz, Wuppertal 1 (DE) Wolfgang Krämer, Wuppertal 1 (DE) Jörg Stetter, Wuppertal 1 (DE) Claus Stölzer, Wuppertal 11 (DE) Rudolf Thomas, Wuppertal 2 (DE)</p> <p>74 Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
---	---

**54 Verfahren zur Herstellung von 1-Azoly-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-onen.**

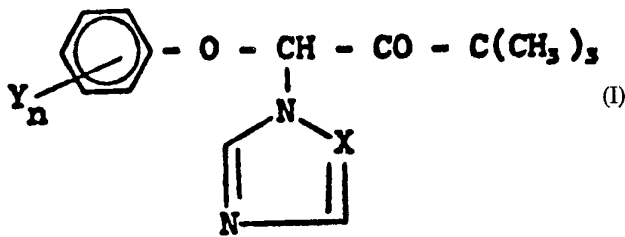
57 Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von bekannten fungiziden 1-Azoly-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-onen der Formel



in welcher X, Y, N und n die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, das darin besteht, dass man 1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on (Chlorpinakolin) mit Phenolen in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel und in Gegenwart eines Säureakzeptors bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C umsetzt, die entstehenden Ätherketone ohne Isolierung mit Halogenierungsmitteln in Gegenwart des gleichen Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 20 und 60°C umsetzt und schliesslich die dabei entstehenden Halogenätherketone ebenfalls ohne Isolierung mit einem Azol in Gegenwart des gleichen Lösungsmittels und in Gegenwart eines Säureakzeptors bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C umsetzt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Azolyl-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-onen der Formel



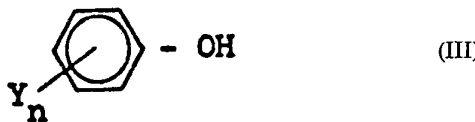
in welcher

X für ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe steht und Y für Halogen, Phenyl, Phenoxy, Nitro, Alkyl, Alkoxy oder Cycloalkyl steht und

n für ganze Zahlen von 0 bis 4 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on der Formel

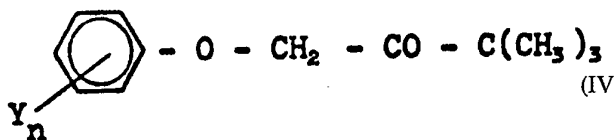


mit Phenolen der Formel



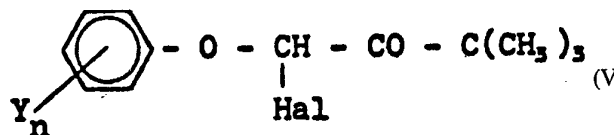
in welcher

Y und n die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder chlorierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel und in Gegenwart eines Säureakzeptors bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C umgesetzt, die entstehenden Ätherketone der Formel



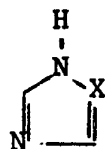
in welcher

Y und n die oben angegebene Bedeutung haben, ohne Isolierung mit Halogenierungsmitteln in Gegenwart des gleichen Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 20 und 60°C umgesetzt und schliesslich die dabei entstehenden Halogenätherketone der Formel



in welcher

Y und n die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen steht, ebenfalls ohne Isolierung mit einem Azol der Formel



in welcher

X die oben angegebene Bedeutung besitzt, in Gegenwart des gleichen Lösungsmittels und in Gegenwart eines Säureakzeptors bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Toluol verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Dichloräthan verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der Formel V Hal für Chlor oder Brom steht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von bekannten fungiziden 1-Azolyl-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-onen.

Es ist bereits bekannt geworden, dass man 1-Azolyl-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-one erhält, wenn man, ausgehend vom Chlorpinakolin, in einer 1. Stufe dieses mit Phenolen in Gegenwart eines Säureakzeptors in Ketonen, wie beispielsweise Aceton, als Lösungsmittel mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, die resultierenden 3,3-Dimethyl-1-phenoxy-butan-2-one in einer 2. Stufe in Gegenwart eines gegenüber Halogenierungsmitteln inerten Lösungsmittels, wie insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, in üblicher Weise halogeniert und schliesslich in einer 3. Stufe die dabei entstehenden 1-Chlor(Brom)-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-one mit Azolen in Gegenwart von polaren organischen Lösungsmitteln, wie insbesondere Ketonen, beispielsweise Aceton, und in Gegenwart eines Säureakzeptors bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C umgesetzt (vergleiche Deutsche Offenlegungsschriften 2 105 490 [Le A 13 458], 2 201 063 [Le A 14 118] und 2 401 715 [Le A 15 410]).

Dieses Verfahren weist jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. So müssen die in der ersten Stufe erhaltenen 3,3-Dimethyl-1-phenoxy-butan-2-one und die in der zweiten Stufe erhaltenen 1-Halogen-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-one jeweils isoliert werden, da die folgende Umsetzung nur in einem anderen Lösungsmittel optimal verläuft, wodurch ein mehrstufiges Verfahren resultiert.

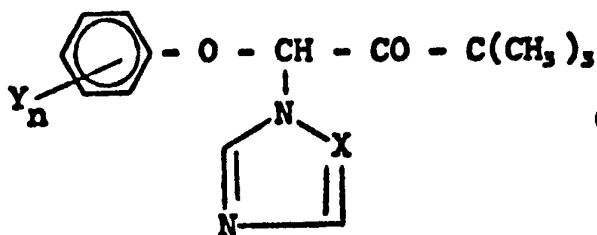
Die Isolierung und Reinigung der Endprodukte kann nur nach nochmaligem Lösungsmittelwechsel und durch verschiedene aufeinander folgende Waschvorgänge, die eine starke Abwasserlast bedingen, erfolgen.

Der Einsatz verschiedener Lösungsmittel erfordert hinsichtlich der Aufarbeitung einen erhöhten Zeitaufwand und somit höhere Fertigungskosten. Diese werden zusätzlich durch sehr lange Reaktionszeiten erheblich gesteigert. Somit ist dieses Verfahren in seiner Gesamtheit sehr unwirtschaftlich. Hinzu kommt die oft nicht befriedigende Ausbeute.

Weiterhin ist es bekannt geworden, dass die 3,3-Dimethyl-1-phenoxy-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-one auch erhalten werden, wenn man Dihalogenpinakolin mit 1,2,4-Triazol und mit Phenolen in Gegenwart eines Säurebindemittels und eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C umgesetzt (vergleiche Deutsche Offenlegungsschrift 2 406 665 [Le A 15 411]).

Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass Konkurrenzreaktionen zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten führen, die die Ausbeute beträchtlich verringern (höchstens ca. 75%) und eine umständliche sowie zeitraubende Aufarbeitung erforderlich machen.

Es wurde gefunden, dass man die bekannten 1-Azolyl-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-one der Formel



in welcher

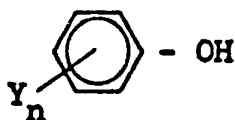
X für ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe steht und  
Y für Halogen, Phenyl, Phenoxy, Nitro, Alkyl, Alkoxy  
oder Cycloalkyl steht und

n für ganze Zahlen von 0 bis 4 steht,

in hoher Ausbeute und Reinheit dann erhält, wenn man  
1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on (Chlorpinakolin) der Formel

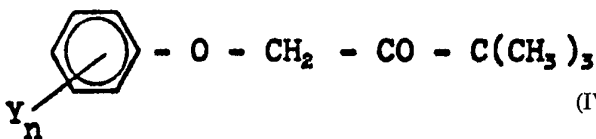


mit Phenolen der Formel



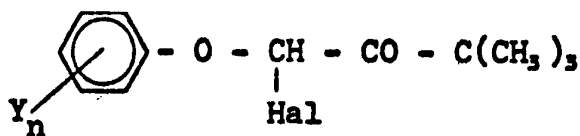
in welcher

Y und n die oben angegebene Bedeutung haben,  
in Gegenwart von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder  
chlorierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasser-  
stoffen als Lösungsmittel und in Gegenwart eines Säureak-  
zeptors bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C umsetzt,  
die entstehenden Ätherketone der Formel



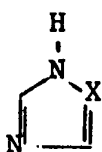
in welcher

Y und n die oben angegebene Bedeutung haben,  
*ohne* Isolierung mit Halogenierungsmitteln in Gegenwart des  
gleichen Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 20 und  
60°C umsetzt und schliesslich die dabei entstehenden Halo-  
genätherketone der Formel



in welcher

Y und n die oben angegebene Bedeutung haben und  
Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, steht,  
ebenfalls *ohne* Isolierung mit einem Azol der Formel



in welcher

X die oben angegebene Bedeutung besitzt,  
in Gegenwart des gleichen Lösungsmittels und in Gegenwart

eines Säureakzeptors bei Temperaturen zwischen 20 und  
120°C umsetzt.

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, dass  
bei den erfindungsgemässen Verfahrensbedingungen die  
1-Azoly-3,3-dimethyl-1-phenoxy-butan-2-one der Formel (I)  
in hoher Ausbeute und Reinheit gebildet werden, da man im  
Hinblick auf den Stand der Technik erwarten musste, dieses  
nur bei vierfachem Lösungsmittelwechsel erreichen zu könn-  
en, zumal allgemein bekannt ist, dass nucleophile Substitu-  
tionen von  $\alpha$ -Halogenketonen besonders gut in polaren or-  
ganischen Lösungsmitteln, wie Ketonen, beispielsweise Acet-  
on; Amidn beispielsweise Dimethylformamid oder Nitrilen,  
beispielsweise Acetonitril, verlaufen. Um so überraschender  
ist der erfolgreiche Einsatz von vor allem aromatischen und  
chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen als einheitli-  
ches Lösungsmittel über alle Einzelumsetzungen.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist eine Reihe von  
Vorteilen auf. So handelt es sich um ein echtes «Eintopfver-  
fahren», bei dem weder die Zwischenprodukte isoliert, noch  
das Lösungsmittel gewechselt werden.

Um mehr als die Hälfte kürzere Reaktions- und Aufar-  
beitungszeiten, Rückgewinnung von nur einem Lösungsmit-  
tel, geringe Abwassermenge und zusätzlich geringe Salzlast  
und hohe Ausbeuten von 94% und mehr verbunden mit ho-  
her Reinheit machen das erfindungsgemässe Verfahren zu  
einem sehr wirtschaftlichen.

Verwendet man Chlorpinakolin und 4-Chlorphenol als  
Ausgangsstoffe, Sulfurylchlorid als Halogenierungsmittel,  
1,2,4-Triazol als Azolkomponente und Toluol als Lösungs-  
mittel, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende For-  
melschema wiedergegeben werden:

35

(IV)

40

45

50

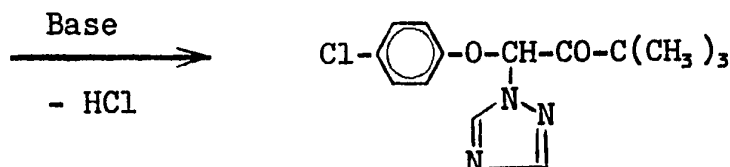
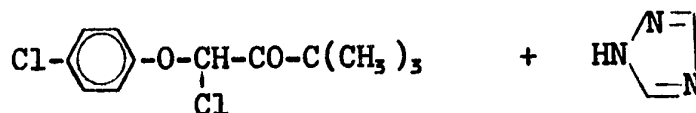
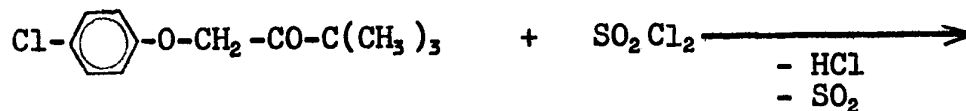
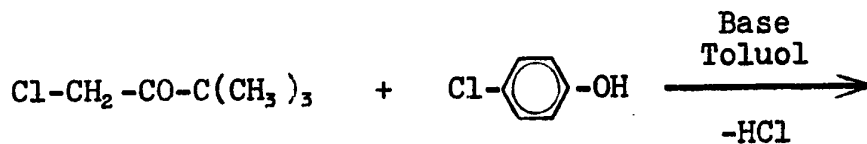
(V)

55

60

(VI)

65



Die als Ausgangsprodukte verwendeten Phenole sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht Y vorzugsweise für Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, für Phenyl oder Phenoxy, weiterhin vorzugsweise für die Nitro-Gruppe, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl und Alkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, sowie für Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen. Der Index n steht vorzugsweise für ganze Zahlen von 0 bis 3.

Als Lösungsmittel kommen für das erfindungsgemässe Verfahren aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol oder Nitrobenzol; chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Chlortoluol sowie chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Dichloräthan in Frage. Besonders bevorzugt sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol.

Als Halogenierungsmittel kommt für das erfindungsgemässe Verfahren insbesondere Sulfurylchlorid in Frage.

Als Azol der Formel (VI) kommt 1,2,4-Triazol oder Imidazol in Frage.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart anorganischer Säurebindemittel, wie z.B. Alkali-carbonate, vorgenommen. Besonders bevorzugt wird dabei trockenes, pulverisiertes Kaliumcarbonat verwendet. Bei der Umsetzung mit 1,2,4-Triazol bzw. Imidazol kann auch ein entsprechender Überschuss des jeweiligen Azols eingesetzt werden.

Die Reaktionstemperaturen können in einem grösseren Bereich variiert werden. Man arbeitet beim ersten Verfahrensschritt (Phenol-Umsetzung) bei 60 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 80 und 120°C, beim zweiten Verfahrensschritt (Halogenierung) bei 20 bis 60°C, vorzugsweise zwischen 30 und 50°C, und beim dritten Verfahrensschritt (Azol-Umsetzung) zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise zwischen 60 und 110°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens setzt man vorzugsweise auf 1 Mol 1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on 1 bis 1,2 Mol Phenol der Formel (III) und 1 bis 2 Mol Säurebinder ein und versetzt im Laufe der Reaktion

mit vorzugsweise 1 Mol Halogenierungsmittel, 1 bis 1,2 Mol 1,2,4-Triazol bzw. Imidazol sowie 1 bis 1,2 Mol Säurebinder. Über- wie Unterschreitungen um bis zu 20 Molprozent können ohne wesentliche Ausbeuteminderung erfolgen.

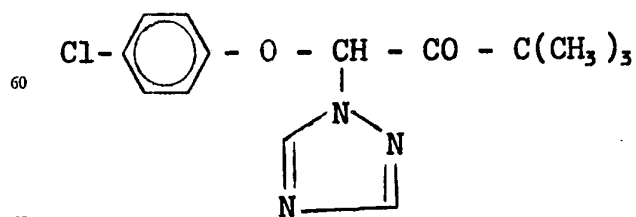
35 Zur Isolierung der erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe wird im allgemeinen das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und so lange gerührt, bis der wasserlösliche Feststoffanteil gelöst ist. Nach Abtrennen der wässrigen Schicht wird normalerweise die organische Phase mit verdünnter Alkali-lauge behandelt und schliesslich neutral gewaschen. Das Lösungsmittel kann durch Gegenstrom-Wasserdampf-Destillation entfernt und der Rückstand durch Umkristallisation gereinigt werden.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe zeichnen 45 sich bekanntermassen durch sehr gute fungizide Wirksamkeit aus (vergleiche Deutsche Offenlegungsschriften 2 201 063 [Le A 14 118] und 2 325 156 [Le A 14 999]). So können sie beispielsweise mit besonders gutem Erfolg als Mittel gegen echten Mehltau (als Blattfungizid) und gegen Erkrankungen 50 des Getreides, wie Getreiderost (als Saatgutbeizmittel) verwendet werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren sei anhand der folgenden Herstellungsbeispiele erläutert.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1



65 (Lösungsmittel: Toluol)

In einem 12 l-Kolben mit Wasserabscheider, Rührer, Thermometer und Tropftrichter legt man 3 kg Toluol, 1,2 kg

(9,4 Mol) 4-Chlorphenol und 1,25 kg (9 Mol) Kaliumcarbonat vor und erwärmt mittels Wärmebad den Kolbeninhalt unter Rühren auf 90°C. Bei 90°C gibt man 1,2 kg (9 Mol) 1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on innerhalb einer Stunde zu. Anschliessend erhitzt man den Kolbeninhalt während 6 Stunden auf Siedetemperatur (ca. 115 bis 120°C) und destilliert ca. 100 ml Wasser über einen Wasserabscheider azeotrop ab.

Danach kühlt man auf 40°C ab und gibt 6 kg Wasser zum Kolbeninhalt. Man rührt so lange bei 20 bis 30°C, bis sich der Feststoff gelöst hat und trennt dann die wässrige Phase ab. Die im Kolben verbleibende organische Phase wird durch Destillieren über einen Wasserabscheider getrocknet. Danach gibt man bei 30° bis 35°C 1,2 kg (9 Mol) Sulfurylchlorid innerhalb 6 Stunden zu und rührt 3 Stunden bei 35°C nach. Zur Entfernung des überschüssigen Sulfurylchlorids und der zum Teil gelösten gasförmigen Salzsäure und des Schwefeldioxides werden 400 ml Toluol bei ca. 50 Torr abdestilliert.

Anschliessend gibt man 1,3 kg (18,8 Mol) 1,2,4-Triazol zum Kolbeninhalt und lässt 6 Stunden bei 95°C rühren. Nach Abkühlen auf 20-30°C wird der Kolbeninhalt mit 2,5 kg Wasser so lange gerührt, bis der wasserlösliche Feststoff gelöst ist. Man trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 1,5 kg 5%iger Natronlauge und einmal mit 1,5 kg Wasser bei 20 bis 30°C und zieht dann das Lösungsmittel ab. Man erhält als Rückstand 2,4 kg (94,1% der Theorie) 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on vom Schmelzpunkt 75-76° in 97%iger Reinheit (durch Gaschromatographie ermittelt).

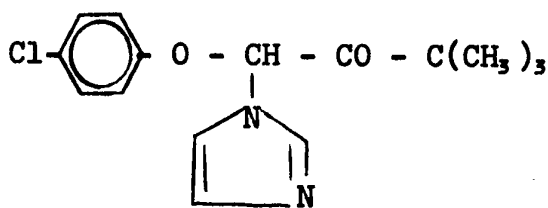
*(Lösungsmittel: Dichloräthan)*

In einem 12 l-Kolben mit Wasserabscheider, Rührer, Thermometer und Tropftrichter legt man 3 kg Dichloräthan, 0,67 kg (5,2 Mol) 4-Chlorphenol und 1,35 kg (9,8 Mol) Kaliumcarbonat vor und erwärmt mittels Wärmebad den Kolbeninhalt unter Rühren auf 80°C. Bei 80°C gibt man 0,67 kg (5 Mol) 1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on innerhalb 1 Stunde zu. Anschliessend erhitzt man den Kolbeninhalt 6 Stunden auf Siedetemperatur (ca. 85°C bis 88°C) und destilliert ca. 50 ml Wasser über Wasserabscheider azeotrop ab.

Danach kühlt man auf 40°C ab und gibt 7 kg Wasser zum Kolbeninhalt. Man rührt so lange bei 20 bis 30°C, bis sich der Feststoff gelöst hat und trennt dann die wässrige Phase ab. Die im Kolben verbleibende organische Phase wird durch Destillieren über Wasserabscheider getrocknet. Danach gibt man bei 30 bis 35°C 0,67 kg (5 Mol) Sulfurylchlorid innerhalb 6 Stunden zu und rührt 3 Stunden bei 35°C nach.

Zur Entfernung des überschüssigen Sulfurylchlorids und der zum Teil gelösten gasförmigen Salzsäure und des Schwefeldioxides werden 400 ml 1,2-Dichloräthan bei Normaldruck abdestilliert. Anschliessend gibt man 0,76 kg (11 Mol) 1,2,4-Triazol zum Kolbeninhalt und lässt 6 Stunden bei 85°C rühren. Nach Abkühlen auf 20 bis 30°C wird der Kolbeninhalt mit 1,5 kg Wasser so lange gerührt, bis der wasserlösliche Feststoff gelöst ist. Man trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 0,9 kg 5%iger Natronlauge und einmal mit 0,9 kg Wasser bei 20 bis 30°C, und zieht dann das Lösungsmittel ab. Man erhält als Rückstand 1,39 kg (94,9% der Theorie) 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on vom Schmelzpunkt 75 bis 76°C in 95,5%iger Reinheit (durch Gaschromatographie ermittelt).

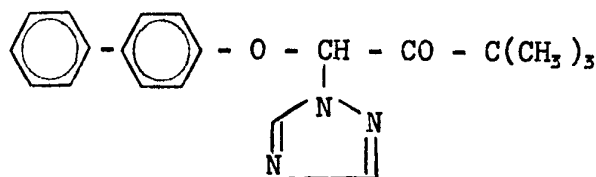
*Beispiel 2*



In einem 12 l-Kolben mit Wasserabscheider, Rührer, Thermometer und Tropftrichter legt man 3 kg Toluol, 1,2 kg (9,4 Mol) 4-Chlorphenol und 1,25 kg (9 Mol) Kaliumcarbonat vor und erwärmt mittels Wärmebad den Kolbeninhalt unter Rühren auf 90°C. Bei 90°C gibt man 1,2 kg (9 Mol) 1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on innerhalb 1 Stunde zu. Anschliessend ertzt man den Kolbeninhalt 6 Stunden auf Siedetemperatur (ca. 115 bis 120°) und destilliert ca. 100 ml Wasser über Wasserabscheider azeotrop ab. Danach kühlt man auf 40°C ab und gibt 6 kg Wasser zum Kolbeninhalt. Man rührt so lange bei 20 bis 30°C bis sich der Feststoff gelöst hat und trennt dann die wässrige Phase ab. Die im Kolben verbleibende organische Phase wird durch Destillation über Wasserabscheider getrocknet.

Danach gibt man 30 bis 35°C 1,2 kg (9 Mol) Sulfurylchlorid innerhalb 6 Stunden zu u. rührt 3 Stunden bei 35°C nach. Zur Entfernung des überschüssigen Sulfurylchlorids und der zum Teil gelösten gasförmigen Salzsäure und des Schwefeldioxides werden 400 ml Toluol im Vakuum bei ca. 50 Torr abdestilliert. Anschliessend gibt man 1,3 kg (19,1 Mol) Imidazol zum Kolbeninhalt und lässt 6 Stunden bei 95°C rühren. Nach Abkühlen auf 20 bis 30°C gibt man zum Kolbeninhalt 2,5 kg Wasser und rührt so lange bis der Feststoff bis auf geringe Trübung gelöst ist. Man trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 1,5 kg 5%iger Natronlauge und einmal mit 1,5 kg Wasser bei 20-30°C und zieht dann das Lösungsmittel ab. Man erhält als Rückstand 2,47 kg (94% der Theorie) 1-(4-Chlorphenoxy)-3-dimethyl-1-imidazol-1-ylbutan-2-on vom Schmelzpunkt 97°C in 96,5%iger Reinheit (durch Gaschromatographie ermittelt).

*Beispiel 3*



In einem 10 l-Kolben mit Wasserabscheider, Rührer, Thermometer und Tropftrichter legt man 3,5 kg Toluol, 1,702 kg (10 Mol) 4-Phenylphenol und 0,755 kg (5,4 Mol) Kaliumcarbonat vor.

Bei etwa 20°C gibt man 1,366 kg (10 Mol) 1-Chlor-3,3-dimethylbutan-2-on zu. Anschliessend erhitzt man unter Rühren den Kolbeninhalt 16 Stunden auf Siedetemperatur (ca. 115 bis 120°C) und destilliert ca. 160 ml Wasser über Wasserabscheider azeotrop ab.

Danach kühlt man auf 40°C ab und gibt 3,5 kg Wasser zum Kolbeninhalt. Man rührt so lange bei 20 bis 30°C, bis sich der Feststoff gelöst hat und setzt 0,15 kg 30%ige Salzsäure zu, rührt 15 Minuten und trennt dann die wässrige Phase ab. Die im Kolben verbleibende organische Phase wird durch Destillieren über Wasserabscheider getrocknet.

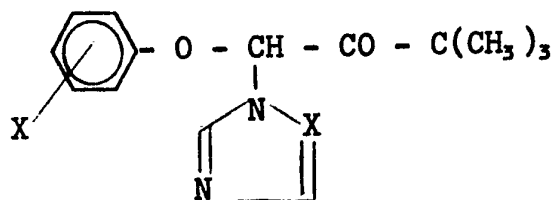
Nach Zusatz von 1,5 kg Toluol gibt man bei 40 bis 45°C 1,35 kg (10 Mol) Sulfurylchlorid innerhalb 6 Stunden zu und rührt 14 Stunden bei 45 bis 50°C nach. Zur Entfernung des

überschüssigen Sulfurylchlorids und der zum Teil gelösten gasförmigen Salzsäure und des Schwefeldioxides werden 600 ml Toluol bei ca. 50 Torr abdestilliert.

Anschließend gibt man 3,5 kg Toluol und 1,38 kg (20 Mol) 1,2,4-Triazol zum Kolbeninhalt und lässt 10 Stunden bei 90°C rühren. Nach Abkühlen auf 20 bis 30°C wird der Kolbeninhalt mit 2,5 kg Wasser so lange gerührt, bis der wasserlösliche Feststoff gelöst ist. Man trennt die wässrige Phase nach Filtration ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 1,5 kg 5%iger Natronlauge und einmal mit 1,5 kg Wasser bei 20 bis 30°C und zieht dann das Lösungsmittel ab. Man erhält als Rückstand 3,29 kg (98,2% der Theorie) 1-(4-Biphenyloxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on vom Schmelzpunkt 105-106°C in 96%iger Reinheit (durch Gaschromatographie ermittelt).

In analoger Weise werden die Verbindungen der Tabelle 1 erhalten.

Tabelle 1



Beispiel Nr.	Y <sub>n</sub>	X	Schmelzpunkt (°C) oder Siedepunkt (°C)/mm Hg-Säule
4	4-F	N	160/0,3
5	4-Br	N	89-92
6	4-NO <sub>2</sub>	N	145
7	2,4-Cl <sub>2</sub>	N	65
8	3-Cl	N	65-67
9	4-Br, 2-Cl	N	94-96
10	2-OCH <sub>3</sub>	N	87
11	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N	74
12	3,4-Cl <sub>2</sub>	N	82-84
13	3-Cl, 4-NO <sub>2</sub>	N	100-104
14	2-CH <sub>3</sub> , 5-NO <sub>2</sub>	N	154
15	2-Br, 4-	N	125
16	4-	N	98-99
17	2-	N	107
18	4-O-	N	98
19	2,6-Cl <sub>2</sub> , 4-	N	149-150
20	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	N	150-160 (x HCl)
21	2-Cl, 4-	N	107
22	—	CH	147/0,01
23	3-Cl	CH	172
24	4-Br	CH	106
25	4-F	CH	166/0,01
26	4-NO <sub>2</sub>	CH	151
27	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH	140 (x HCl)
28	2-	CH	105
29	4-	CH	104
30	2,6-Cl <sub>2</sub>	CH	69
31	2,4-Cl <sub>2</sub>	CH	119
32	2,5-Cl <sub>2</sub>	CH	146
33	2-Cl, 6-	CH	155
34	4-Br, 2-Cl	CH	123 (x HCl)
35	2-CH <sub>3</sub> , 5-NO <sub>2</sub>	CH	231 (x HCl)
36	2-Cl, 4-	CH	200-201
37	2,6-Cl <sub>2</sub> , 4-	CH	112-115
38	4-J	CH	90-91
39	4-O-	CH	94-97