CH 636 860 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 D 233/56
C 07 D 249/08
A 01 N 43/50
A 01 N 43/64

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

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

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **636 860**

(21) Gesuchsnummer: 9347/78

(22) Anmeldungsdatum: 06.09.1978

(30) Priorität(en): 07.09.1977 JP 52-108166

(24) Patent erteilt: 30.06.1983

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.06.1983

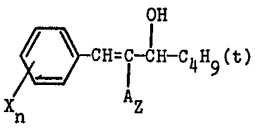
(73) Inhaber:
Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka-shi/Osaka (JP)

(72) Erfinder:
Yuji Funaki, Toyonaka-shi (JP)
Hirofumi Oshita, Takarazuka-shi (JP)
Shizuya Tanaka, Minoo-shi (JP)
Shigeo Yamaoto, Ikeda-shi (JP)
Toshiro Kato, Ibaraki-shi (JP)

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

(54) 1-Phenyl-2-azolyl-4,4-dimethyl-1-penten-3-ole und deren Salze.

(57) Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel:



(I)

in der die Symbole X gleiche oder verschiedene Bedeutung haben und Halogenatome, Cyano-, Phenoxy- oder Phenylgruppen oder C_{1-4}-Alkyl oder C_{1-4}-Alkoxyreste bedeuten, n den Wert 0, 1 oder 2 hat und A_Z einen Imidazol-1-ylrest der Formel:

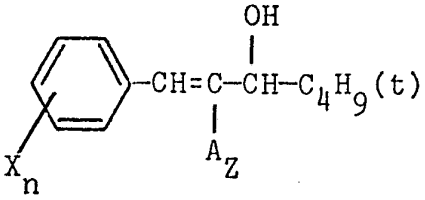
oder einen 1,2,4-Triazol-1-ylrest der Formel:

darstellt.

Die Verbindungen der Formel I und ihre Salze zeigen eine hohe fungizide Wirkung ohne nennenswerte Toxizität in Bezug auf Menschen, Säugetiere und Pflanzen. Sie können durch Umsetzen des entsprechenden 3-Ketons mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden.

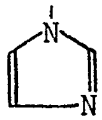
PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel:

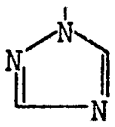


(I)

in der die Symbole X gleiche oder verschiedene Bedeutung haben und Halogenatome, Cyano-, Phenoxy- oder Phenylgruppen oder C_{1-4}-Alkyl- oder C_{1-4}-Alkoxyreste bedeuten, n den Wert 0, 1 oder 2 hat und A_Z einen Imidazol-1-yl-rest der Formel:

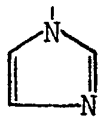


oder einen 1,2,4-Triazol-1-ylrest der Formel:



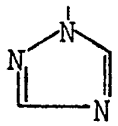
darstellt, und deren Salze.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X_n ein Halogenatom in der 4-Stellung und A_Z einen Imidazol-1-ylrest der Formel:



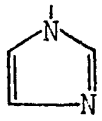
bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X_n ein Halogenatom in der 4-Stellung und A_Z einen 1,2,4-Triazol-1-ylrest der Formel:



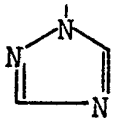
bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X_n zwei Halogenatome in der 2- und 4-Stellung und A_Z einen Imidazol-1-ylrest der Formel:



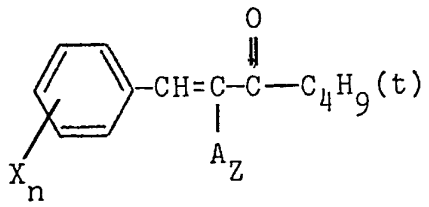
bedeuten.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X_n zwei Halogenatome in der 2- und 4-Stellung und A_Z einen 1,2,4-Triazol-1-ylrest der Formel:



bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Benzylidenketon der Formel:



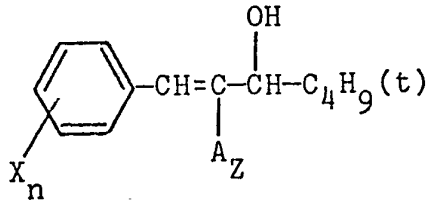
(IV)

mit einem Reduktionsmittel umsetzt.

7. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Wirkstoff sowie einen inerten Träger enthält.

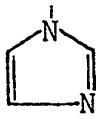
8. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Fungizide.

Die Erfindung betrifft 1-Phenyl-2-azolyl-4,4-dimethyl-1-penten-3-ole der Formel:

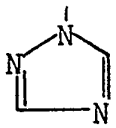


(I)

in der die Symbole X gleiche oder verschiedene Bedeutung haben und Halogenatome oder Cyano, Phenoxy- oder Phenylgruppen oder C_{1-4}-Alkyl- oder C_{1-4}-Alkoxyreste bedeuten, n den Wert 0, 1 oder 2 hat und A_Z einen Imidazol-1-yl-rest der Formel:



oder einen 1,2,4-Triazol-1-ylrest der Formel:



darstellt, und deren Salze.

Es ist bereits bekannt, dass einige α-Azolylpinacolin- und α-Azolylacetophenonderivate gegenüber bestimmten Mikroorganismen antimikrobiell wirksam sind; vgl. BE-PS Nrn. 830733, 845433 und 847001 sowie DE-PS Nrn. 2610022 und 2654890. Es wurde nun gefunden, dass die eine Benzylidengruppe und eine Hydroxylgruppe aufweisenden Verbindungen I stärker antimikrobiell wirksam und breiter anwendbar als ihre Homologen sind und darüber hinaus keine nennenswerte Phytotoxizität gegenüber Pflanzen sowie niedrige Toxizität gegenüber Säugetieren aufweisen.

Es ist bereits eine grosse Anzahl von synthetischen organischen Verbindungen und antibiotischen Substanzen mit antimikrobieller Wirkung entwickelt worden, die als Fungizide im Gartenbau und in der Landwirtschaft Anwendung finden. In jüngerer Zeit ist es sogar durch Anwendung geeigneter Fungizide möglich geworden, Bodeninfektionen und fast alle Krankheiten zu bekämpfen, mit Ausnahme derer, die durch Bakterien oder Viren verursacht werden.

Seit einigen Jahren stellt jedoch die Resistenz der Pflanzenpathogene gegenüber Pestiziden ein ernsthaftes Problem dar. Beim Auftreten von pestizidresistenten Pathogenen zeigt sich oft, dass die Anwendung von Pestiziden keine oder nur geringe Bekämpfungswirkung zeigt. Auch die Anzahl von Berichten, nach denen gegenüber zahlreichen Pestiziden resistente Pathogene auftreten, hat sich erhöht.

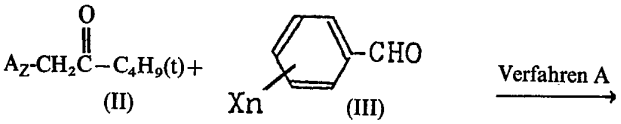
Das Auftreten derartiger resistenter Pathogene kann durch alternierende oder gemischte Anwendung von Pestiziden verhindert werden, die auf die Pathogene nach unterschiedlichen antimikrobiellen Mechanismen einwirken. Es ist daher notwendig, landwirtschaftliche Fungizide zu entwickeln, die sich in ihrem antimikrobiellen Mechanismus von den herkömmlichen Fungiziden unterscheiden und diesen in der Krankheitsbekämpfung überlegen sind.

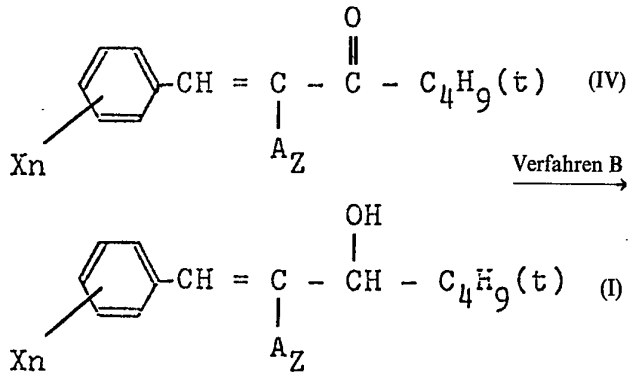
Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Verbindungen I und ihre Salze äusserst wirksam bei der Bekämpfung von Krankheiten sind, die durch parasitäre Fungi bei Erntepflanzen hervorgerufen werden, und gleichzeitig starke antimikrobielle Aktivität gegenüber den sogenannten pestizidresistenten Pathogenen besitzt. Ausserdem wurde gefunden, dass diese Verbindungen hohe Sicherheit gegenüber Säugetieren und Fischen aufweisen und als Agrikultur-Chemikalien ohne Schädigung von Erntepflanzen angewandt werden können.

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich z.B. zur Bekämpfung der folgenden Pflanzenkrankheiten: Blattfleckenkrankheit des Reises *(Piricularia oryzae)*, Wurzeltöterkrankheit des Reises *(Rhizoctonia solani)*, Apfelblütenfäule *(Sclerotinia mali)*, Apfelmehltau *(Podosphaera leucotricha)*, Apfelschorf *(Venturia inaequalis)*, Weissfleckenkrankheit des Apfels *(Mycosphaerella pomi)*, Blattfleckenkrankheit des Apfels *(Alternaria mali)*, Schwarzfleckenkrankheit der Birne *(Alternaria kukuchiana)*, Birnenmehltau *(Phyllactinia pyri)*, Birnenrost *(Gymnosporangium haraeanum)*, Birnenschorf *(Venturia nashicola)*, Citrusmelanose *(Diaporthe citri)*, Citrusschorf *(Elsinoe fawcetti)*, Fruchtfäule der Citrusfrüchte *(Penicillium digitatum)*, Blauschimmel der Orange *(Penicillium italicum)*, Pfirsichfruchtfäule *(Sclerotinia cinerea)*, Reben-Anthracnose *(Elsinoe ampelina)*, Blattfleckenkrankheit der Reben *(Glomerella cingulata)*, Rebengrauschimmel *(Botrytis cinerea)*, echter Mehltau der Weinrebe *(Uncinula necator)*, Rebenrost *(Phakopsora ampelopsidis)*, Kronenrost des Hafers *(Puccinia coronata)*, Gerstenmehltau *(Erysiphe graminis)*, Flugbrand der Gerste *(Ustilago nuda)*, Hartbrand der Gerste *(Ustilago hordei)*, Schwarzrost der Gerste *(Puccinia graminis)*, Blattrost des Weizens *(Puccinia recondita)*, Flugbrand des Weizens *(Ustilago tritici)*, Steinbrand des Weizens *(Tilletia caries)*, Gelbbrand des Weizens *(Puccinia striiformis)*, Schwarzrost des Weizens *(Puccinia graminis)*, Weizenmehltau *(Erysiphe graminis)*, Gurkenmehltau *(Sphaerotheca fuliginea)*, Gurkengrauschimmel *(Botrytis cinerea)*, Gurkenfäule *(Sclerotinia sclerotiorum)*, Gurken-Anthracnose *(Colletotrichum lagenarium)*, Tomatenblattschimmel *(Cladosporium fulvum)*, Tomatenmehltau *(Erysiphe cichoracearum)* Tomatenfäule *(Alternaria solani)*, Auberginen-Grauschimmel *(Botrytis cinerea)*, Auberginen-Mehltau *(Erysiphe cichoracearum)*, Pimentmehltau *(Leveillula taurica)*, Erdbeeren-Grauschimmel *(Botrytis cinerea)*, Erdbeeren-Mehltau *(Sphaerotheca humuli)*, Braunfleckenkrankheit des Tabaks *(Alternaria longipes)* und Tabakmehltau *(Erysiphe cichoracearum)*.

Die erfindungsgemässen Verbindungen besitzen starke antimikrobielle Wirkung gegenüber Pilzen, die Gurkenmehltau und Rebengrauschimmel hervorrufen und die bereits als Wildstämme gegenüber 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol und Methyl-N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbamat resistent sind. Weitere Untersuchungen der antimikrobiellen Wirkung der Verbindungen der Erfindung haben gezeigt, dass einige von ihnen antimikrobielle Wirkung gegen über *Trichopayton rubrum* und *Candida albicans* bezitzen, die die Candidiose hervorrufen. Die erfindungsgemässen Verbindungen können daher möglicherweise als Antimycotika für medizinische Zwecke verwendet werden. Ausserdem besitzen einige erfindungsgemässe Verbindungen pflanzenwuchsregulierende und herbizide Aktivität.

Die Verbindungen I können nach folgendem Verfahren hergestellt werden.





Hierbei haben A_Z, X und n die vorstehende Bedeutung.

Verfahren A

Die Benzylidenketone IV werden dadurch hergestellt, dass man 1 mol eines α-Azoylpinakolons II mit 1 bis 2 mol eines Benzaldehyds III in Gegenwart eines basischen Katalysators umsetzt. Als basische Katalysatoren eignen sich z.B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumäthylat und Kaliummethylat, Carbonate, wie Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, sowie sekundäre Amine, wie Diäthylamin, Dipropylamin, Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin. Die Reaktion erfolgt z.B. bei 0 bis 120°C in einem Lösungsmittel unter Verwendung von 0,5 bis 10,0 mol des basischen Katalysators. Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol und n-Butanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, Äther, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Wasser und deren Gemische. Bei Verwendung von Acetaten, wie Natrium- und Kaliumacetat, oder Carbonaten, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, als Basen kann die Reaktion bei 15 bis 120°C in einem Reaktionslösungsmittel, wie Eisessig oder Acetanhydrid, unter Verwendung von 0,6 bis 10 mol der Base durchgeführt werden.

Das eingesetze α-Azolylpinakolon II kann z.B. nach dem Verfahren der BE-PS Nrn. 830733 und 845433 hergestellt werden.

Verfahren B

Die erfindungsgemässen Verbindungen I werden dadurch hergestellt, dass man ein Benzylidenketon IV mit einem komplexen Metallhydrid, z.B. Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid, oder einem Aluminiumalkoxid, z.B. Aluminiumisopropylat, in einem geeigneten Lösungsmittel reduziert.

Bei Verwendung eines komplexen Metallhydrids eignen sich als Lösungsmittel z.B. Äther, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, und Alkohole, wie Methanol, Äthanol, n-Propanol und Isopropanol.

Bei Verwendung von Natriumborhydrid als komplexem Metallhydrid erfolgt die Reaktion durch Vermischen von 1 mol der Verbindung IV mit 0,25 bis 1 mol Natriumborhydrid in einem geeigneten Lösungsmittel. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 0°C bis Raumtemperatur. Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Äther, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, sowie Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol und Isopropanol.

Bei Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid als komplexem Metallhydrid erfolgt die Reaktion durch Zutropfen einer Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in einem geeigneten Lösungsmittel zu einer Lösung der Verbindung IV in demselben Lösungsmittel. In diesem Fall wird das Lithiumaluminiumhydrid in der 0,25 fachen Molmenge, bezogen auf die Verbindung IV verwendet. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von −10 bis −60°C. Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Äther, wie Diäthyläther und Tetrahydrofuran. Nach beendeter Umsetzung versetzt man die Reaktionslösung mit Wasser oder einer verdünnten wässerigen Säure, neutralisiert dann gegebenenfalls mit einer Alkalibase und ex-

trahiert mit einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel. Die Aufarbeitung erfolgt dann auf übliche Weise.

Bei Verwendung von Aluminiumisopropylat als Reduktionsmittel verwendet man vorzugsweise Alkohole, wie Isopropanol, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, als Lösungsmittel. Die Reaktion erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur bis 100°C unter Verwendung von 1 mol der Verbindung IV und 1 bis 2 mol Aluminiumisopropylat. Die entstehende Aluminiumverbindung wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Natronlauge versetzt, worauf man mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Die aufarbeitung erfolgt auf übliche Weise.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die Salze der Verbindungen I mit physiologisch verträglichen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Brom-, Chlor- und Jodwasserstoffsäure, Carbonsäuren, z.B. Essig-, Trichloressig-, Malein- und Bernsteinsäure, Sulfonsäuren, z.B. p-Toluol- und Methansulfonsäure, sowie Phosphorsäure. Die Salze können auf übliche Weise hergestellt werden.

Bei der praktischen Anwendung können die erfindungsgemässen Verbindungen sowohl in reiner Form ohne andere Komponenten als auch als übliche Formulierungen, z.B. Stäubemittel, Spritzpulver, Ölsprays, Emulsionskonzentrate, Tabletten, Granulate, Feingranulate oder Aerosole, verwendet werden, indem man sie mit geeigneten Trägerstoffen vermischt.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 90,0 Gewichtsprozent, Wirkstoff (einschliesslich anderer zugemischter Bestandteile). Üblicherweise werden 2 bis 500 g/10 Ar Wirkstoff appliziert und die angewandte Wirkstoffkonzentration beträgt vorzugsweise 0,001 bis 1,0%. Da jedoch die Menge und die Konzentration von der Formulierung, der Applikationszeit, -technik und -stelle, der zu behandelnden Krankheit und Pflanze abhängen, können auch höhere oder geringere Mengen angewandt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können auch im Gemisch mit anderen Fungiziden eingesetzt werden, ohne dass die Bekämpfungswirkung der einzelnen Wirkstoffe beeinträchtigt würde. Als Fungizide eignen sich z.B. N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid, S-n-Butyl-S-p-tert.-butylbenzyl-N-3-pyridyldithiocarbonimidat, O,O-Dimethyl-O-2,6-dichlor-4-methylphenylthiophosphat, Methyl-N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbamat, N-Trichlormethylthio-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid, cis-N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid, Polyoxin, Streptomycin, Zinkäthylenbis(dithiocarbamat), Zinkdimethylthiocarbamat, Manganäthylenbis(dithiocarbamat), Bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfid, Tetrachlorisophthtalonitril, 8-Hydroxychinolin, Dodecylguanidinacetat, 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid, N'-Dichlorfluormethylthio-N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamid, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon und 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-butanon und 1,2-Bis-(3-méthoxycarbonyl-2-thioureido)benzol.

Ferner können die erfindungsgemässen Verbindungen im Gemisch mit Insektiziden eingesetzt werden, ohne dass die Bekämpfungswirkung der einzelnen Wirkstoffe beeinträchtigt würde. Als Insektizide eignen sich z.B. O,O-Dimethyl-O-(4-nitro-m-tolyl)thionphosat, O-p-Cyanphenyl-O,O-dimethylthionphosphat, O-p-Cyanphenyl-O-äthylphenylthionphosphat, O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoylmethyl)thiolthionphosphat, 2-Methoxy-[4H]-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-sulfid, O,O-Dimethyl-S-(1-äthoxycarbonyl-1-phenylmethyl)thiolthionphosphat, α-Cyan-3-phenoxybenzyl-2-(4-chlorphenyl)isovalerat, 3-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3- (2,2-dichlorvinyl)cyclopropancarboxylat und 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat.

Es können daher zwei oder mehr Krankheiten und Schädlinge gleichzeitig bekämpft werden. Ferner ist ein synergistischer Effekt durch das Vermischen zu erwarten.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

1-p-Chlorphenyl-2-imidazol-1-yl-4,4-dimethyl-1-penten-3-ol (Verbindung 2)

Verfahren A

Ein Gemisch aus 1,0 g (0,006 mol) α-Imidazol-1-ylpinakolon, 0,84 g (0,006 mol) p-Chlorbenzaldehyd, 10 ml Acetanhydrid und 0,4 g (0,003 mol) Kaliumcarbonat wird 3 h bei 50° C gehalten. Hierauf giesst man die Reaktionslösung in 100 ml 50° C warmes Wasser, um das Acetanhydrid zu zersetzen. Die wässerige Lösung wird dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Einengen unter vermindertem Druck erhält man 1,1 g eines braunen öligen Produkts. Dieses wird durch Säulenchromatographie an 50 g Silicagel mit n-Hexan/Aceton (3:1) als Eluiermittel gereinigt, wobei 0,7 g (Ausbeute 40%) α-p-Chlorbenzyliden-α-imidazol-1-yl-pinakolon, F. 99° C, erhalten werden.

Elementaranalyse für $C_{16}H_{17}N_2ClO$:

Ber.:	C 66,54	H 5,95	N 9,70	Cl 12,27%
Gef.:	C 66,51	H 5,96	N 9,77	Cl 12,66%

Verfahren B

4 g (0,014 mol) α-p-Chlorbenzyliden-α-imidazol-1-ylpinakolon werden in 30 ml Methanol gelöst und mit 150 mg (0,004 mol) Natriumborhydrid versetzt, worauf man 2 h rührt. Nach Zugabe von 10 prozentiger wässeriger Essigsäure rührt man eine weitere Stunde, neutralisiert die Reaktionslösung dann mit Kaliumcarbonat und extrahiert mit 100 ml Chloroform. Der Chloroformextrakt wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der kristalline Rückstand wird aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert, wobei 3,8 g (Ausbeute 94%) der gewünschten Verbindung erhalten werden, F. 123 bis 124°C.

Elementaranalyse für $C_{16}H_{19}N_2ClO$:

Ber.:	C 66,09	H 6,59	N 9,63	Cl 12,19%
Gef.:	C 66,13	H 6,50	N 9,57	Cl 12,07%

Beispiel 2

1-(2',4'-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethyl-1-penten-3-ol (Verbindung 14)

Verfahren A

Ein Gemisch aus 2,0 g (0,012 mol) α-(1,2,4-Triazol-1-yl)-pinakolon, 2,1 g (0,012 mol) 2,4-Dichlorbenzaldehyd, 1,66 g (0,012 mol) Kaliumcarbonat und 30 ml Acetanhydrid wird 5 h bei 70 bis 80°C gerührt. Hierauf giesst man die Reaktionslösung in 60°C warmes Wasser, macht mit Kaliumcarbonat alkalisch und extrahiert mit 100 ml Äthylacetat. Die abgetrennte Äthylacetatschicht wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der durch Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit n-Hexan/Aceton (10:1) gereinigt und aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert. Hierbei werden 1,0 g (Ausbeute 26%) α-2',4'-Dichlorbenzyliden-α-(1,2,4-triazol-1-yl)pinakolon erhalten, F. 119 bis 120°C.

Elementaranalyse für $C_{15}H_{15}N_3Cl_2O$:

Ber.:	C 55,57	H 4,66	N 12,96	Cl 21,87%
Gef.:	C 55,71	H 4,74	N 12,88	Cl 21,73%

Verfahren B

3,2 g (0,01 mol) α-2',4'-Dichlorbenzyliden-α-(1,2,4-triazol-1-yl)-pinakolon werden in 30 ml Methanol gelöst und mit 150 mg (0,004 mol) Natriumborhydrid versetzt. Bei der weiteren Verarbeitung gemäss Beispiel 1 (Verfahren B) werden 3,0 g (Ausbeute 91%) der gewünschten Verbindung erhalten, F. 146 bis 147°C.

Elementaranalyse für $C_{15}H_{17}N_3Cl_2O$:

Ber.:	C 55,23	H 5,25	N 12,88	Cl 21,73%
Gef.:	C 55,20	H 5,22	N 12,90	Cl 21,75%

Nach dem beschriebenen Verfahren werden die in Tabelle I genannten 1-Phenyl-2-azolyl-4,4-dimethyl-1-penten-3-ole I hergestellt.

Tabelle I

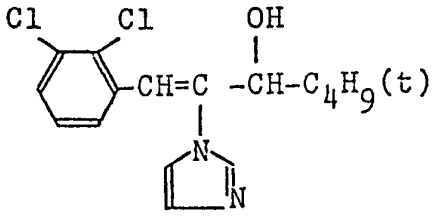
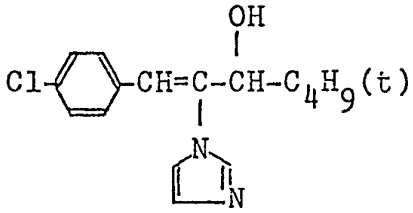
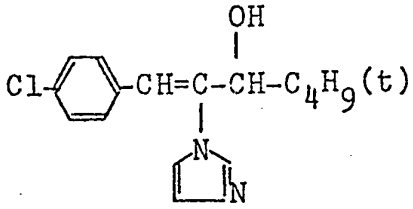
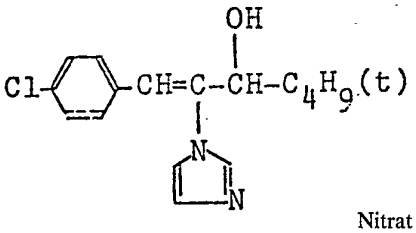
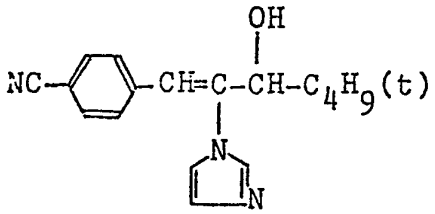
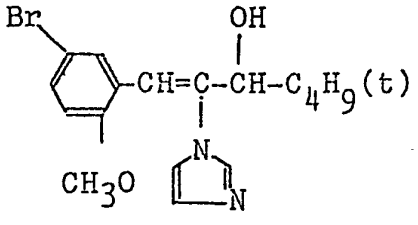
Verbindung Nr.	Strukturformel	Physikal. Konstanten
1		F. 201-203°C
2		F. 123-124°C
3	 Hydrochlorid	$n_D^{27,0}$ = 1,5550
4	 Nitrat	$n_D^{27,0}$ = 1,5540
5		F. 193-194°C
6		F. 203-204°C

Tabelle I (Fortsetzung)

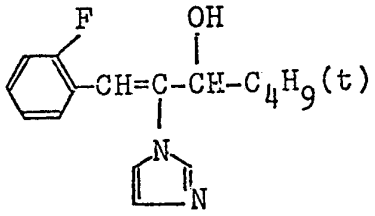
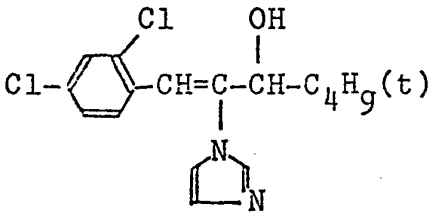
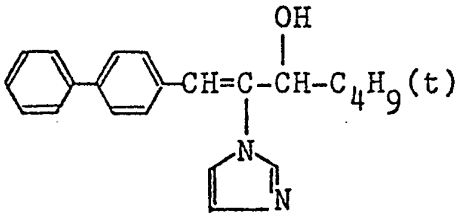
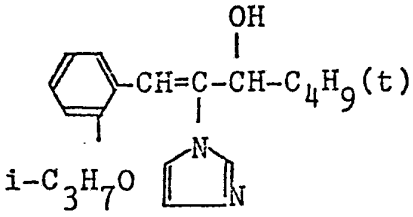
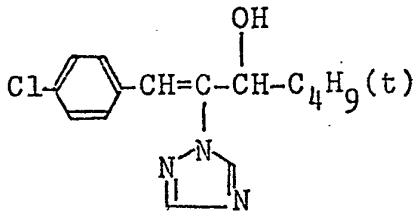
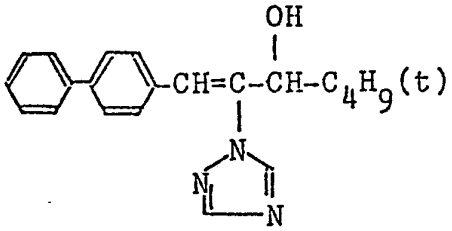
Verbindung Nr.	Strukturformel	Physikal. Konstanten
7		F. 190-191°C
8		F. 148-149°C
9		$n_D^{27,0} = 1,5854$
10		F. 172-173°C
11		F. 88-90°C
12		F. 172-173°C

Tabelle I (Fortzetzung)

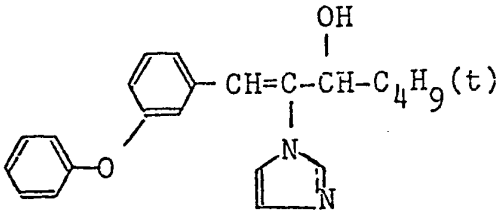
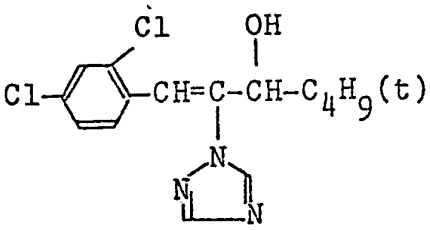
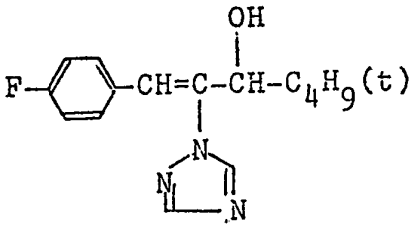
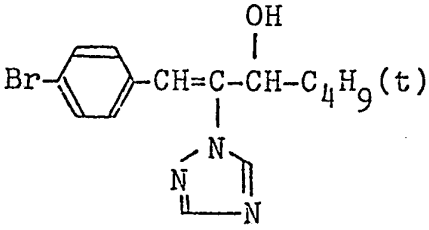
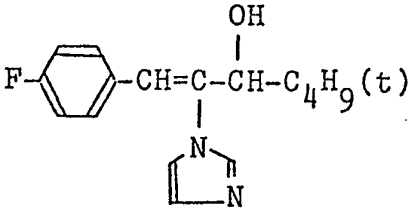
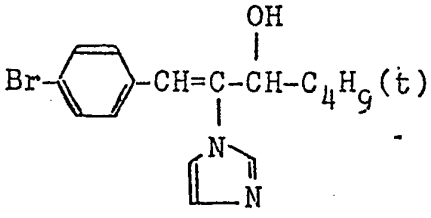
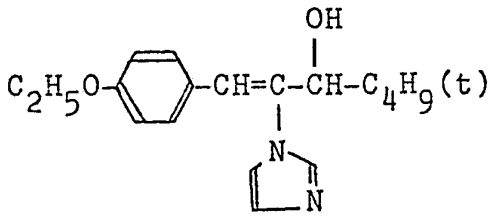
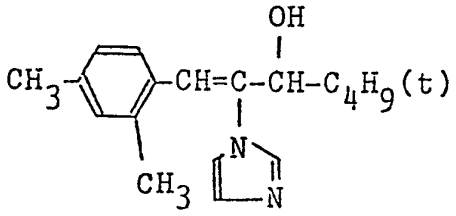
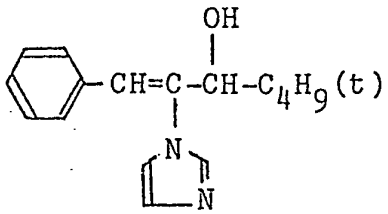
Verbindung Nr.	Strukturformel	Physikal. Konstanten
13		$n_D^{29,0} = 1,5780$
14		F. 146-147°C
15		F. 82-85°C
16		F. 127-128°C
17		$n_D^{21,0} = 1,5137$
18		F. 117-119°C

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Strukturformel	Physikal. Konstanten
19		harzige Substanz
20		F. 97-98° C
21		harzige Substanz

Die folgenden Anwendungsbeispiele erläutern die Herstellung von erfindungsgemässen fungiziden Mitteln. Die Art und die Mengenverhältnisse der Additive sind lediglich beispielhaft und können innerhalb breiter Bereiche variiert werden. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Anwendungsbeispiel 1 (Stäubemittel)

2 Teile der Verbindung 5, 88 Teile Tonerde und 10 Teile Talkum werden gründlich pulverisiert. Hierbei erhält man ein Stäubemittel mit einem Wirkstoffgehalt von 2%.

Anwendungsbeispiel 2 (Stäubemittel)

3 Teile der Verbindung 4, 67 Teile Tonerde und 30 Teile Talkum werden gut pulverisiert. Hierbei erhält man ein Stäubemittel mit einem Wirkstoffgehalt von 3%.

Anwendungsbeispiel 3 (Spritzpulver)

30 Teile der Verbindung 2, 30 Teile Diatomeenerde, 35 Teile Weisskohle, 3 Teile eines Netzmittels (Natriumlaurylsulfat) und 2 Teile eines Dispergiermittels (Calciumlignosulfonat) werden gründlich pulverisiert. Hierbei erhält man ein Spritzpulver mit einem Wirkstoffgehalt von 30%.

Anwendungsbeispiel 4 (Spritzpulver)

50 Teile der Verbindung 7, 45 Teile Diatomeenerde, 2,5 Teile eines Netzmittels (Calciumalkylbenzolsulfonat) und 2,5 Teile eines Dispergiermittels (Calciumlignosulfonat) werden gründlich pulverisiert. Hierbei erhält man ein Spritzpulver mit einem Wirkstoffgehalt von 50%.

Anwendungsbeispiel 5 (Emulsionskonzentrat)

10 Teile der Verbindung 8, 80 Teile Xylol und 10 Teile eines Emulgators (Polyoxyäthylenalkylallyläther) werden zu einem Emulsionskonzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 10% vermischt.

Anwendungsbeispiel 6 (Emulsionskonzentrat)

30 Teile der Verbindung 14, 60 Teile Xylol und 10 Teile eines Emulgators (Polyoxyäthylenalkylallyläther) werden zu einem Emulsionskonzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 30% vermischt.

Anwendungsbeispiel 7 (Granulat)

10 Teile der Verbindung 11, 85 Teile Quarzpulver, 4,95 Teile Calciumligninsulfat und 0,05 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat werden gründlich pulverisiert, mit Wasser geknetet, granuliert und hierauf getrocknet, so dass ein Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10% entsteht.

In den folgenden Versuchsbeispielen wird die fungizide Aktivität der erfindungsgemässen Verbindungen erläutert.

Versuchsbeispiel 1

Protektive Wirkung bei der Schwarzfleckenkrankheit des Chinakohls (Alternaria brassicicola)

Verdünnte wässerige Lösungen der Testverbindungen in Form von Emulsionskonzentraten werden auf Chinakohl (Var. Nozaki Nr. 2) gesprüht, der in Töpfen von 9 cm Durchmesser gezogen wird und fast bis zum zweiblättrigen Stadium gewachsen ist. Die Behandlungsmenge beträgt 7 ml/Topf. Nach 1 d wird die Oberfläche der Blätter mit einer Sporensuspension von *Alternaria brassicicola* besprüht. Die Pflanzen werden 1 d in einer dunklen und feuchten Kammer und dann 2 d unter Beleuchtung inkubiert. Hierauf bestimmt man den Krankheitsgrad auf folgende Weise. Die infizierte Blattfläche wird ermittelt und entsprechend den nachstehenden Kri-

terien nach einem der Erkrankungsindices 0, 1, 2, 4, oder 8 klassifiziert. Der Krankheitsgrad wird dann nach folgender Gleichung berechnet.

Erkrankungsindex	*Infectionsstadium*
0	kein infizierter Bereich auf der Blattoberfläche
1	infizierte Fläche beträgt weniger als 5% der Blattoberfläche
2	infizierte Fläche beträgt weniger als 30% der Blattoberfläche
4	infizierte Fläche beträgt weniger als 60% der Blattoberfläche
8	infizierte Fläche beträgt nicht weniger als 80% der Blattoberfläche

$$\text{Krankheitsgrad (\%)} = \frac{\Sigma\,(\text{Erkrankungsindex} \times \text{Anzahl der Blätter})}{5 \times (\text{Gesamtzahl der untersuchten Blätter})} \times 100$$

Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Verbindungen bessere protektive Wirkung besitzen als bekannte analoge Verbindungen.

Tabelle II

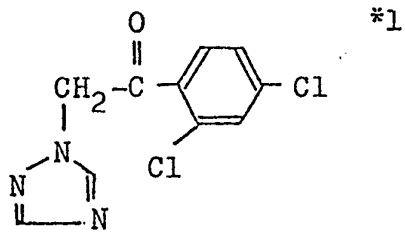
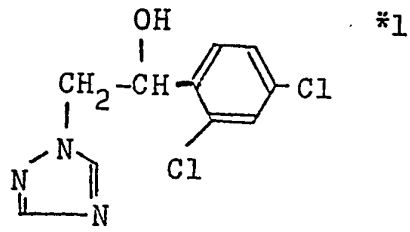
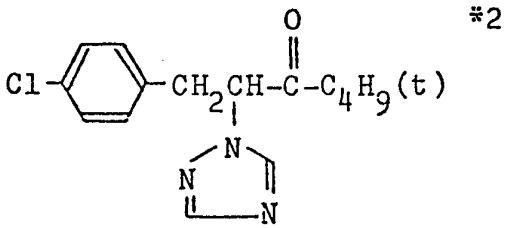
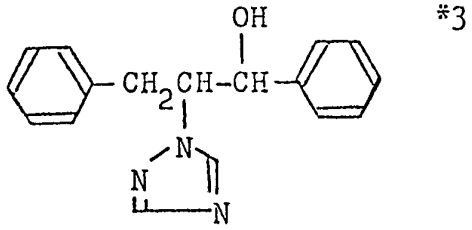
Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
7	500	27
8	500	25
9	500	19
18	500	23
19	500	3
 *1	500	100
 *1	500	100
 *2	500	94
 *3	500	59

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
keine Behandlung	—	100

Anmerkung:

*1 BE-PS Nr. 830733
*2 BE-PS Nr. 845433
*3 DE-PS Nr. 2654890

Versuchsbeispiel 2

Protektive Wirkung bei der Blattfleckenkrankheit des Reises (Piricularia oryzae)

Verdünnte wässerige Lösungen der Testverbindungen in Form von Emulsionskonzentrationen werden auf Reissämlinge (Var. Kinki Nr. 33) gesprüht, die in Töpfen von 6,5 cm Durchmesser gezogen und fast bis zum 3. Blattstadium gewachsen sind. Die Behandlungsmenge beträgt 10 ml/Topf. Nach 1 d besprüht man die Oberfläche der Blätter mit einer Sporensuspension von *Piricularia oryzae*. Die Pflanzen werden dann in einer dunklen und feuchten Kammer inkubiert. Bei der Bestimmung des Krankheitsgrades gemäss Versuchsbeispiel 1 werden die in Tabelle III genannten Ergebnisse erzielt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Verbindungen eine höhere protektive Wirkung haben als bekannte analoge Verbindungen.

Tabelle III

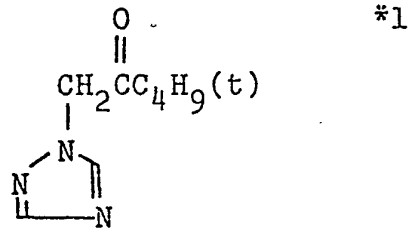
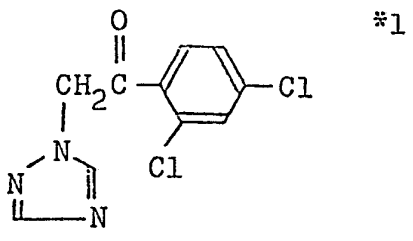
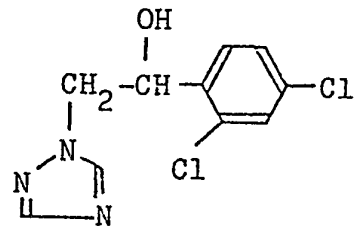
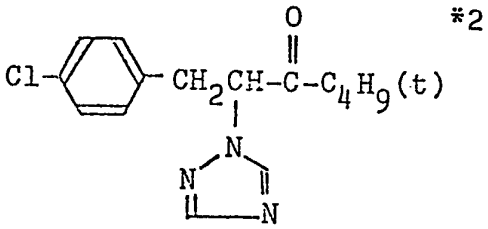
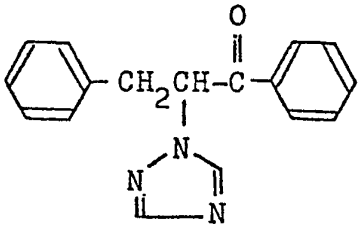
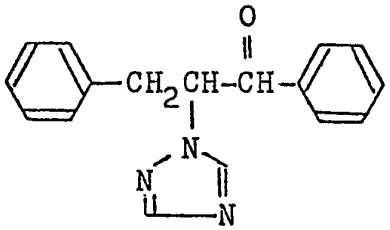
Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
2	500	19
4	500	17
8	500	23
9	500	25
12	500	20
13	500	15
17	500	3
18	500	17
19	500	12
20	500	19
 *1	500	100
 *1	500	100

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
 *1	500	100
 *2	500	67
 *3	500	92
 *4	500	100
keine Behandlung	—	100

Anmerkung:

*1 BE-PS Nr. 830733
*2 BE-PS Nr. 845433
*3 DE-PS Nr. 2654890
*4 DE-PS Nr. 2654890

Versuchsbeispiel 3

Protektive Wirkung beim Gurkenmehltau (Sphaerotheca fuliginea)

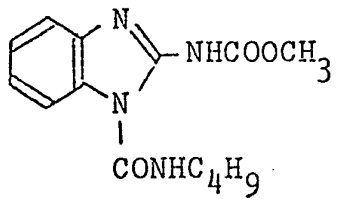
Eine Gurkenpflanze (Var. Sagami-hanjiro) wird in einem Topf von 9 cm Durchmesser gezogen. Bei Öffnung des Keimblattes werden mit Wasser auf eine bestimmte Konzentration verdünnte Emulsionskonzentrate der erfindungsgemässen Verbindungen in einer Menge von 15 ml/Topf auf die Gurkenpflanzen gesprüht. Nach dem Trocknen der Testflüssigkeit besprüht man die Gurken mit einer Suspension von *Sphaerotheca fuliginea* und kultiviert sie 10 d bei 27 C im Licht von Leuchtstoffröhren. Anschliessend bestimmt man das Infektisonsstadium. Der Krankheitsgrad wird folgendermassen bestimmt: Die Blätter werden auf den Prozentsatz der infizierten Fläche untersucht und entsprechend den nachstehenden Erkrankungsindices 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 klassifiziert. Der Krankheitsgrad errechnet sich dann nach folgender Gleichung.

Erkrankungsindex	*Infectionsstadium*
0	kein infizierter Bereich auf der Blattoberfläche
1	infizierte Fläche beträgt weniger als 10% der Blattoberfläche
2	infizierte Fläche beträgt weniger als 30% der Blattoberfläche
3	infizierte Fläche beträgt weniger als 60% der Blattoberfläche
4	infizierte Fläche beträgt weniger als 80%
5	infizierte Fläche beträgt nicht weniger als 80% der Blattoberfläche

$$\text{Krankheitsgrad (\%)} = \frac{\Sigma\,(\text{Erkrankungsindex} \times \text{Anzahl der Blätter})}{5 \times (\text{Gesamtzahl der untersuchten Blätter})} \times 100$$

Die in Tabelle IV genannten Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Verbindungen höhere protektive Wirkung als die Vergleichsverbindung besitzen.

Tabelle IV

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
1	500	0,0
2	500	0,0
3	500	0,0
4	500	0,0
5	500	0,0
6	500	0,0
7	500	0,0
8	500	0,0
9	500	0,0
10	500	0,0
11	500	0,0
12	500	0,0
13	500	0,0
14	500	0,0
15	500	0,0
16	500	0,0
17	500	0,0
18	500	0,0
19	500	0,0
20	500	0,0
21	500	0,0
*1 	500	2,5
keine Behandlung	—	100,0

Anmerkung:

*1 Methyl-1-(butylcarbamoyl)benzimidazol-2-ylcarbamat (Fungizid)

Versuchsbeispiel 4

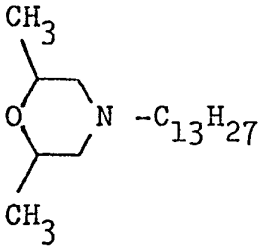
Protektive Wirkung beim Gerstenmehltau (Erysiphe graminis)

Gerste (Var. Goseshikoku) wird in einem Topf von 9 cm Durchmesser gezogen. Sobald das erste Blattstadium erreicht ist, sprüht man mit Wasser auf eine bestimmte Konzentration verdünnte Emulsionskonzentrate der erfindungsgemässen Verbindungen in einer Menge von 15 ml/Topf auf die Gerste. Nachdem die Testflüssigkeit an der Luft getrocknet ist, beimpft man die Gerste mit *Erysiphe graminis* und kultiviert sie 10 d bei einer konstanten Temperatur von 23° C im Licht einer Leuchtstoffröhre. Anschliessend bestimmt man das Infektionsstadium. Bei der Berechnung des Krankheitsgrades gemäss Versuchsbeispiel 3 werden die in Tabelle V genannten Ergebnisse erzielt. Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Verbindungen höhere protektive Wirkung als die Vergleichsverbindung besitzt.

Tabelle V

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
1	200	0,0
2	200	0,0
3	200	0,0
4	200	0,0
5	200	0,0
6	200	0,0
7	200	0,0
8	200	0,0
9	200	0,0
10	200	0,0

Tabelle V (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
11	200	0,0
12	200	0,0
13	200	0,0
14	200	0,0
15	200	0,0
16	200	0,0
17	200	0,0
18	200	0,0
19	200	0,0
20	200	0,0
21	200	0,0
 *1	200	0,0
keine Behandlung	—	100,0

Anmerkung:

*1 2,6-Dimethyl-4-tridecylmorpholin (Fungizid)

Versuchsbeispiel 5

Protektive Wirkung beim Kronenrost des Hafers (Puccinia coronata)

Hafer (Var. Zenshin) wird in einem Topf von 9 cm Durchmesser gezogen. Sobald das erste Blattstadium erreicht ist, beimpft man den Hafer mit *Puccinia coronata* und bringt ihn 16 d in eine feuchte Kammer ein. Hierauf besprüht man den Hafer mit 15 ml/Topf von Emulsionskonzentraten der erfindungsgemässen Verbindungen, die mit Wasser auf eine bestimmte Konzentration verdünnt worden sind. Der Hafer wird dann 10 d bei einer konstanten Temperatur von 23 °C im Licht einer Leuchtstoffröhre kultiviert. Anschliessend bestimmt man das Infektionsstadium. Bei der Bestimmung des Krankheitsgrades gemäss Versuchsbeispiel 3 werden die in Tabelle VI genannten Ergebnisse erzielt. Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Verbindungen höhere protektive Wirkung als die Vergleichsverbindung besitzen.

Tabelle VI

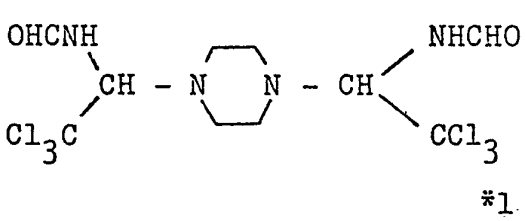
Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
2	500	0,0
3	500	0,0
4	500	0,0
5	500	0,0
6	500	0,0
7	500	0,0
8	500	0,0
10	500	0,0
11	500	0,0
14	500	0,0
15	500	0,0
16	500	0,0
17	500	0,0
 *1	500	7,0

Tabelle VI (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
keine Behandlung	—	100,0

Anmerkung:

*1 N,N'-Bis-(1-formamido-2,2,2-trichloräthyl)piperazin

Versuchsbeispiel 6

Systemische Wirkung beim Kronenrost des Hafers (Puccinia coranata)

Hafer (Var. Zenshin) wird in Töpfen von 6,5 cm Durchmesser bis zum ersten Blattstadium gezogen. Die Topferde wird mit 20 ml/Topf einer verdünnten wässerigen Lösung der Testverbindungen in Form von Emulsionskonzentraten behandelt. Die Hafersämlinge, die in die mit den Testverbindungen behandelten Erde eingepflanzt sind, werden 3 d in einem Gewächshaus gezogen und dann gemäss Versuchsbeispiel 5 mit *Puccinia coronata* beimpft. Nach 10tägigem Kultivieren der Pflanzen bei 23°C bestimmt man den Krankheitsgrad gemäss Versuchsbeispiel 3.

Aus den in Tabelle VII genannten Ergebnissen ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässen Verbindungen höhere systemische Wirkung als bekannte analoge Verbindungen besitzen.

Tabelle VII

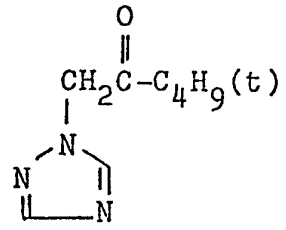
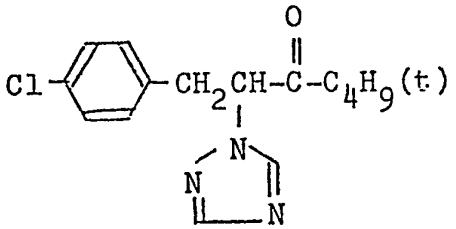
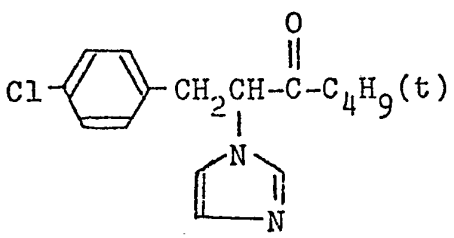
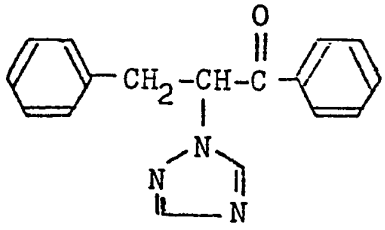
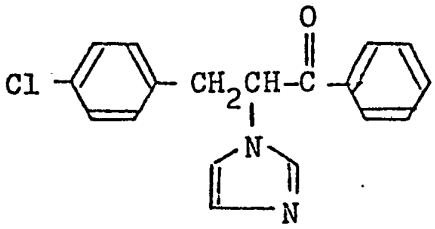
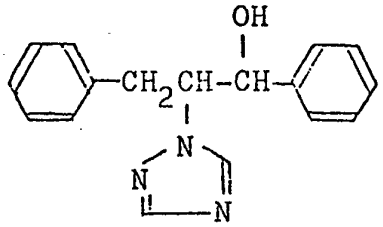
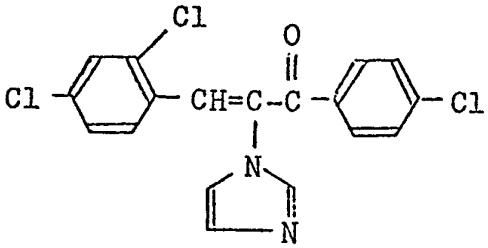
Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
2	200 100	0 0
11	200 100	0 0
14	200 100	0 0
15	200 100	0 0
16	200 100	0 0
 *1	200	100
 *2	200	31
 *2	200	44

Tabelle VII (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Krankheitsgrad (%)
 *3	200	100
 *3	200	64
 *4	200	100
 *5	200	80
keine Behandlung	—	100

Anmerkungen:

*1 BE-PS Nr. 830733
*2 BE-PS Nr. 845433
*3 DE-PS Nr. 2610022
*4 DE-PS Nr. 2654890
*5 BE-PS Nr. 847001