



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 764 A5

4(51) C 07 D 249/08 A 01 N 31/08
 C 07 D 233/60 A 01 N 41/10
 A 01 N 43/653
 A 01 N 43/50
 A 01 N 31/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

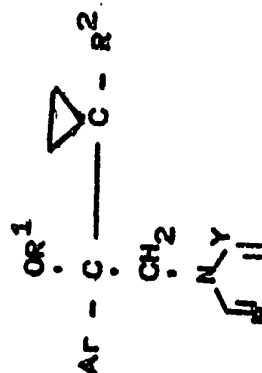
(21)	AP C 07 D / 282 373 7	(22)	01.11.85	(44)	11.01.89
(31)	P3440116.4	(32)	02.11.84	(33)	DE
	P3522440.1		22.06.85		
	P3534310.9		26.09.85		

- (71) siehe (73)
 (72) Böckmann, Klaus, Dr.; Regel, Erik, Dr.; Büchel, Karl H., Prof. Dr.; Lürsen, Klaus, Dr.; Konze, Jörg, Dr.; Brandes, Wilhelm, Dr., DE
 (73) Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivaten

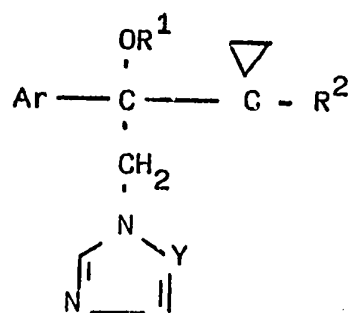
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivaten für die Anwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Fungizide. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen mit starker pflanzenwachstumsregulierender und starker fungizider Wirkung. Erfindungsgemäß werden neue substituierte

Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivate der Formel (I) hergestellt, in welcher beispielsweise bedeuten: Ar gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl, R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Trialkylsilyl u. a., R² Halogen, Cyano, Thiocyano, Alkylcarbonyloxy, Alkylcarbonylthio u. a., R² außerdem auch Wasserstoff, wenn Ar gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl bedeutet und Y Stickstoff oder eine CH-Gruppe sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe. Formel (I)



Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Azolyl-methyl-cyclopropyl-carbinol-Derivaten der Formel



(I)

in welcher

- Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder
gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht,
- 5 R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Tri-
alkylsilyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-
alkyl oder einen Acyl-Rest steht,
- R^2 für Halogen, Cyano, Thiocyano, Alkylcarbonyl-
oxy, Alkylcarbonylthio oder die Gruppierungen
-X- R^3 und -NR ^{4} R ^{5} steht, worin
- 10 R^3 für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl,
Hydroxyalkyl, Alkylthioalkyl, Carboxy-
alkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, gegebenen-
falls substituiertes Aryl, gegebenenfalls
substituiertes Aralkyl oder den Rest der
15 Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ steht,
- R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff
oder Alkyl stehen oder
- R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an
das sie gebunden sind, für einen gege-
20 benenfalls substituierten cycloaliphati-
schen Ring stehen, der weitere Heteroato-
me enthalten kann, und
- X für Sauerstoff, Schwefel, eine SO- oder
eine SO $_2$ -Gruppe steht, und

- 90 -

R^2 außerdem auch für Wasserstoff steht, wenn Ar für gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht, und

Y für Stickstoff oder eine CH-Gruppe steht,

sowie von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, gekennzeichnet dadurch, daß man

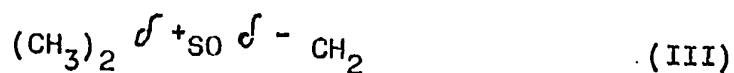
a) in einer ersten Stufe Aryl-cyclopropyl-ketone der Formel



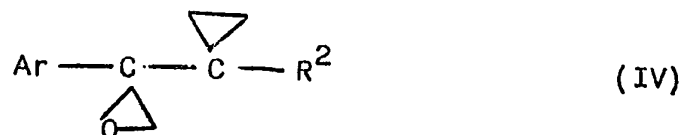
in welcher

Ar und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Dimethyloxosulfonium-methylid oder Formel



in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die dabei entstehenden Aryl-cyclopropyl-oxirane der Formel



in welcher

Ar und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

in einer zweiten Stufe mit Azolen der Formel



5

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

b) Azolyl-keto-Verbindungen der Formel

10



in welcher

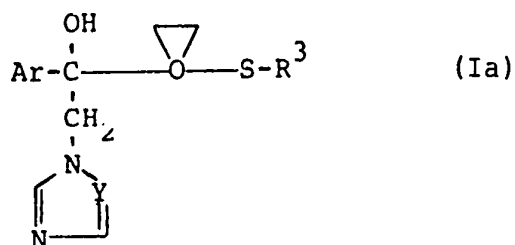
R², Ar und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Dimethyloxosulfonium-methyld der Formel



in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,
oder

- 5 c) Azolymethyl-thio-cyclopropyl-carbinol-Derivate der Formel



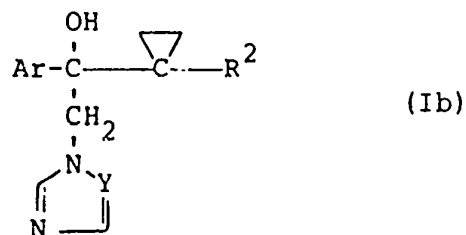
in welcher

Ar, R³ und Y die oben angegebene Bedeutung
haben,

10

mit Oxidationsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

- d) Hydroxy-Verbindungen der Formel

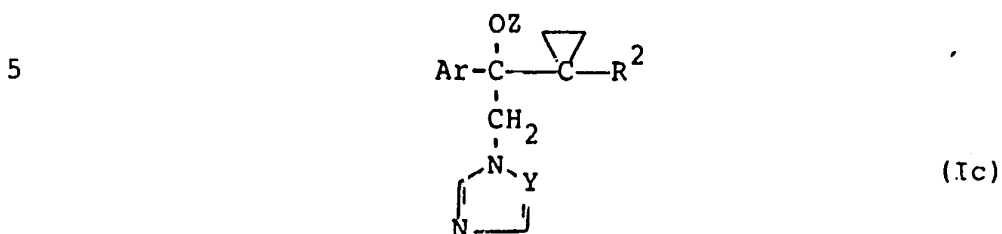


15

in welcher

Ar, R² und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

mit starken Basen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die dabei entstehenden Alkoholate der Formel



in welcher

Ar, R² und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für einen Baserest steht,

10 mit einer Halogenverbindung der Formel



in welcher

15 R für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Trialkylsilyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder einen Acyl-Rest steht und

Hal für Halogen steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;
und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen
der Formel (1) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

2. Pflanzenwachstumsregulierende und fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt zwischen 0,5 und 90 Gew.-% an mindestens einem substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivat der Formel (I) bzw. einem Säureadditions-Salz oder Metallsalz-Komplex eines substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivates der Formel(I).
3. Verwendung von substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivaten der Formel (I) bzw. von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Regulierung des Pflanzenwachstums und zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer substituiert Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivate sowie ihre Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Fungizide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte Diazolyl-Derivate fungizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften besitzen (vgl. EP-OS O 044 605). So lassen sich zum Beispiel 1,3-Di-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-chlorphenyl)-propan-2-ol, 1,3-Di-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-(3-chlorphenyl)-propan-2-ol, 1,3-Di-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-(4-chlorphenyl)-propan-2-ol und 1,3-Di-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-phenyl-propan-2-ol zur Regulierung des Pflanzenwachstums und zur Bekämpfung von Pilzen verwenden. Die Wirkung dieser Stoffe ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer ganz befriedigend.

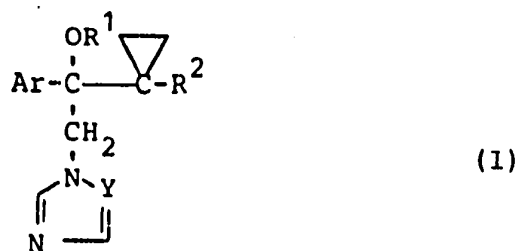
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen, die eine stärkere pflanzenwucheregulierende und fungizide Wirksamkeit aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.

Es wurden nun neue substituierte Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivate der Formel



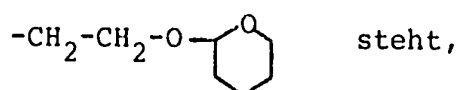
in welcher

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht,

5 R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Trialkylsilyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder einen Acyl-Rest steht,

10 R^2 für Halogen, Cyano, Thiocyano, Alkylcarbonyloxy, Alkylcarbonylthio oder die Gruppierungen $-\text{X}-\text{R}^3$ und $-\text{NR}^4\text{R}^5$ steht, worin

15 R^3 für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Hydroxyalkyl, Alkylthioalkyl, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder den Rest der Formel



R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen oder

20 R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten cycloaliphatischen Ring stehen, der weitere Heteroatome enthalten kann,

X für Sauerstoff, Schwefel, eine SO- oder eine SO₂-Gruppe steht,

und

5 R² außerdem auch für Wasserstoff steht, wenn Ar für gegebenenfalls substituiertes Heteroäryl steht,

und

Y für Stickstoff oder eine CH-Gruppe steht,

10 sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man substituierte Azolyl-methyl-cyclopropyl-carbinol-Derivate der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe erhält, wenn man

15 a) in einer ersten Stufe Aryl-cyclopropyl-Ketone der Formel



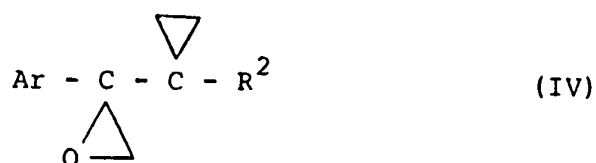
in welcher

Ar und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Dimethyloxosulfonium-methyld der Formel



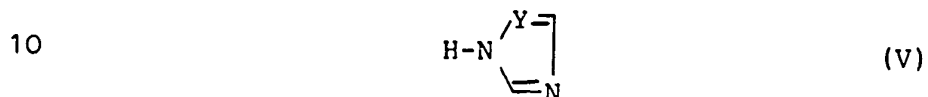
5 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die dabei entstehenden Aryl-cyclopropyl-oxirane der Formel



in welcher

Ar und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

in einer zweiten Stufe mit Azolen der Formel

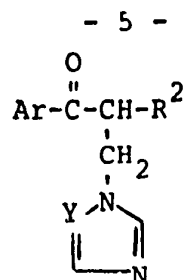


in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

15 b) Azolyl-keto-Verbindungen der Formel

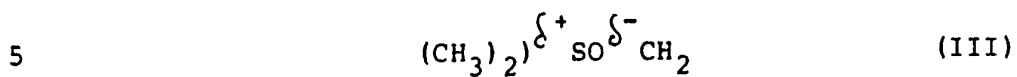


(VI)

in welcher

R^2 , Ar und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

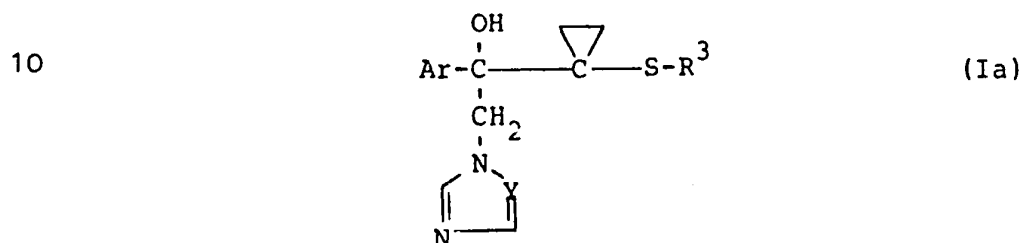
mit Dimethyloxosulfonium-methyld der Formel



in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

- c) Azolylmethyl-thio-cyclopropyl-carbinol-Derivate
der Formel

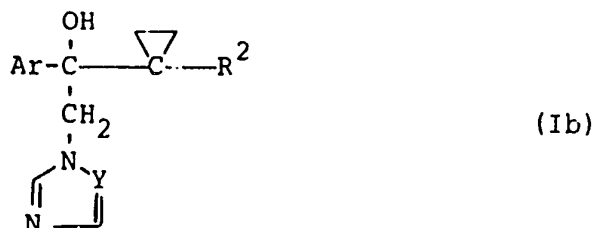


in welcher

Ar, R^3 und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

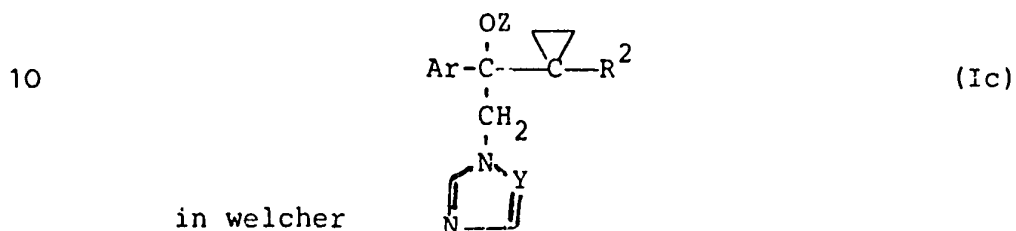
d) Hydroxyl-Verbindungen der Formel



5 in welcher

Ar, R² und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

mit starken Basen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die dabei entstehenden Alkoholate der Formel



Ar, R² und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für einen Baserest steht,

mit einer Halogenverbindung der Formel

R-Hal

(VII)

in welcher

5 R für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Trialalkylsilyl,
gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl
oder einen Acyl-Rest steht und

Hal für Halogen steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

10 und gegebenenfalls anschließend an die so erhaltenen
Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Me-
tallsalz addiert.

15 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten
Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivate der Formel (I)
sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe
starke pflanzenwuchsregulierende und fungizide Eigen-
schaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Stoffe
eine bessere pflanzenwuchsregulierende und fungizide
Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichen, aus dem
20 Stand der Technik vorbekannten Diazolyl-Derivate 1,3-Di-
(1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-chlorphenyl)-propan-2-ol,
1,3-Di-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-(3-chlorphenyl)-propan-
2-ol, 1,3-Di-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-(4-chlorphenyl)-pro-
pan-2-ol und 1,3-Di-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-phenyl-pro-

pan-2-ol, die für die gleichen Indikationen verwendbar sind.

Die erfindungsgemäßen substituierten Azolylmethyl-cyclopropan-carbinol-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel stehen vorzugsweise

Ar für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten vorzugsweise genannt seien: Halogen; Alkyl, Alkoxy und Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen; sowie jeweils gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder Phenoxy; weiterhin für Naphthyl sowie für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten 5- bis 6-gliedrigen Heteroaromaten mit Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel als Heteroatome, wobei als Substituenten vorzugsweise die oben genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen;

R¹ für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl und Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trialalkylsilyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie für gegebenenfalls einfach oder mehrfach,

- gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei Ar bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen,
- 5 R^2 für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Thiocyano, Alkyl-carbonyloxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für die Gruppierungen $-X-R^3$ und $-NR^4R^5$, worin
- 10 R^3 vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes
- 15 Alkinyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylthioalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylthiogruppe und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Carboxyalkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und
- 20 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten jeweils vorzugsweise die bei Ar vorzugsweise genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen, oder
- 25 R^3 für den Rest der Formel $-CH_2-CH_2-O-$  steht,
- 30 R^4 und R^5 unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweig-

tes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen
oder

5 R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das
sie gebunden sind, vorzugsweise für einen gege-
benenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen oder Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Koh-
lenstoffatomen im Alkylteil substituierten
5- oder 6-gliedrigen Ring stehen, der Sauer-
stoff, Schwefel und/oder Stickstoff als wei-
10 tere Heteroatome enthalten kann, und

X vorzugsweise für Sauerstoff, Schwefel, eine
SO- oder eine SO_2 -Gruppe steht, und

15 R^2 außerdem auch für Wasserstoff steht, wenn
Ar für einen gegebenenfalls substituierten
5- oder 6-gliedrigen Heteroaromaten steht, und

Y steht vorzugsweise für Stickstoff oder eine
CH-Gruppe.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der
Formel (I), in denen

20 Ar für gegebenenfalls einfach bis dreifach, insbeson-
dere einfach oder zweifach, gleich oder verschie-
den substituiertes Phenyl steht, wobei als Substi-
tuenten genannt seien: Fluor, Chlor, Methyl, Iso-
propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Methylthio, Trifluor-
25 methyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, sowie

- jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenyl oder Phenoxy; weiterhin für Naphthyl sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Furyl, Thienyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl steht, wobei als Substituenten die oben genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen;
- 5
- R^2 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Allyl, Propargyl, Trimethylsilyl, 10 Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propyl-carbonyl, Isopropylcarbonyl, n-Butylcarbonyl, Isobutylcarbonyl, sowie für gegebenenfalls einfach bis dreifach, insbesondere einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiertes Benzyl steht, wobei 15 als Substituenten vorzugsweise die bei Ar bereits vorzugsweise genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen,
- R^2 für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Thiocyano, Methylcarbonyloxy, Ethylcarbonyloxy, n-Propylcarbonyloxy, 20 Isopropylcarbonyloxy, n-Butylcarbonyloxy, Isobutylcarbonyloxy, Methylcarbonylthio, Ethylcarbonylthio, n-Propylcarbonylthio, Isopropylcarbonylthio, n-Butylcarbonylthio, Isobutylcarbonylthio oder für die Gruppierungen $-X-R^3$ oder $-NR^4R^5$ steht, worin
- 25 R^3 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes

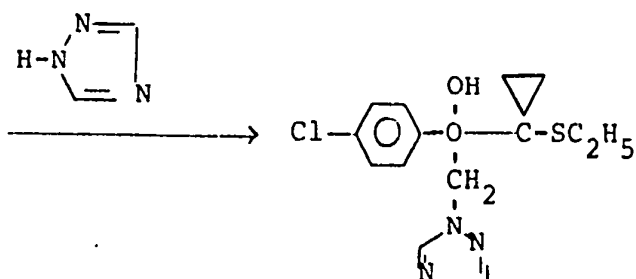
- Alkynyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylthioalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylthiogruppe und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Carboxyalkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkoxy-carbonyl-alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, insbesondere einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei als Substituenten die oben bei Ar bereits genannten besonders bevorzugten Phenylsubstituenten in Frage kommen, oder
- R^3 für den Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht,
- R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder Isobutyl stehen oder
- R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methylcarbonyl oder Ethylcarbonyl substituiertes Piperidinyl, Piperazinyl oder Morpholinyl stehen, und
- X für Sauerstoff, Schwefel, eine SO- oder eine SO₂-Gruppe steht, und außerdem
- R^2 auch für Wasserstoff steht, wenn Ar für einen der oben genannten gegebenenfalls substituierten Heteroaromaten steht, und
- Y für Stickstoff oder eine CH-Gruppe steht.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivaten der Formel (I), in denen Ar, R¹, R² und Y die Bedeutungen haben, die bereits vorzugsweise für diese Reste genannt wurden.

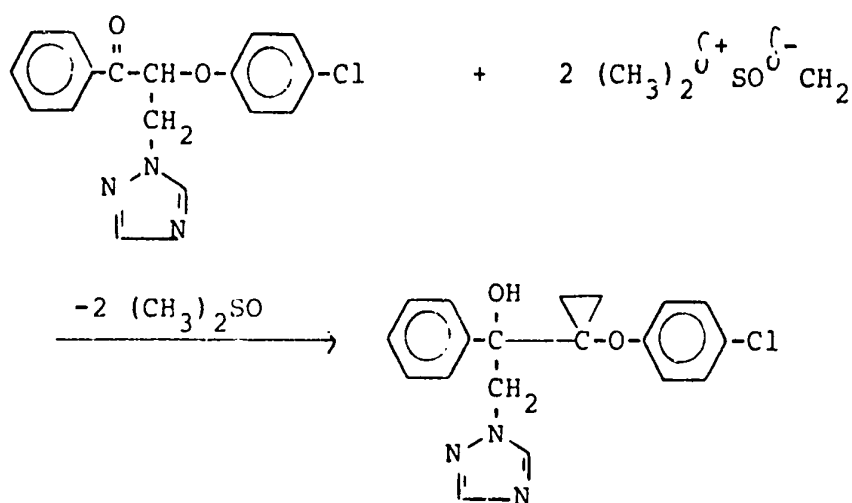
Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salizylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphalindisulfonsäure oder Camphersulfonsäure.

Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte aus Salze von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems und denjenigen substituierten Azolylmethyl-cyclopropyl-carbinol-Derivaten der Formel (I), in denen Ar, R¹, R² und Y diejenigen Bedeutungen haben, die bereits vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen. Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

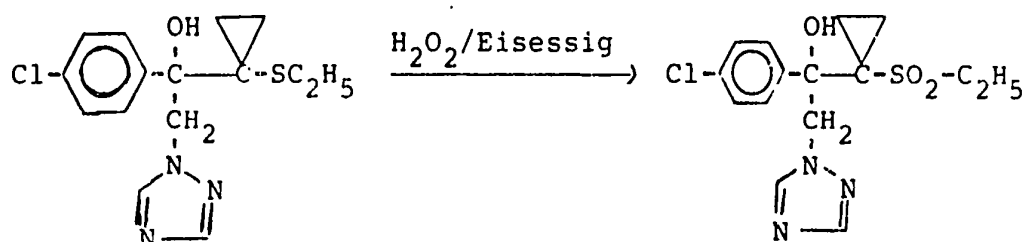
5 durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



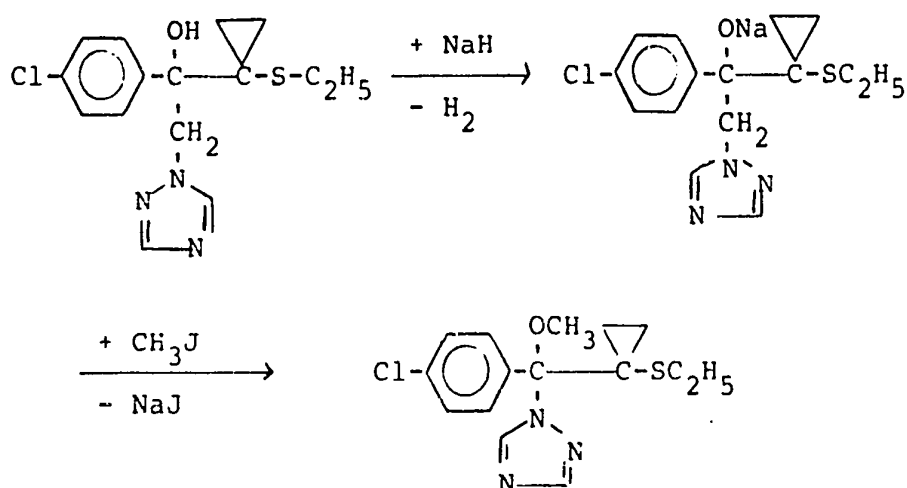
10 lid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise 1-(4-Chlorphenyl)-1-[1-(ethylthio)-1-cyclopropyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-ethanol und Wasserstoffperoxid in Eisessig als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

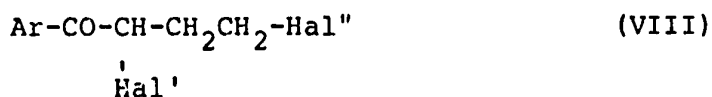


Verwendet man beispielsweise 1-(4-Chlorphenyl)-1-[1-(ethylthio)-1-cyclopropyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-ethanol und Natriumhydrid als Ausgangsstoffe und Iodmethan als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die für das erfindungsgemäße Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aryl-cyclopropyl-Ketone sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben Ar und R² vorzugsweise die Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden.

Die Aryl-cyclopropyl-Ketone der Formel (II) sind noch nicht bekannt. Sie lassen sich herstellen, indem man Arylhalogenpropyl-ketone der Formel



in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat,

Hal' für Halogen steht und

Hal'' für Brom oder Chlor steht,

d) mit Verbindungen der Formel



in welcher

R⁶ für Cyano, Thiocyano, Alkylcarbonyloxy,

- Alkylcarbonylthio oder die Gruppierungen
 $-XR^3$ und $-NR^4R^5$ steht, worin
 R^3 für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Al-
 kinyl, Hydroxyalkyl, Alkylthioalkyl,
 5 Carboxyalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl,
 gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 gegebenenfalls substituiertes Aral-
 kyl oder den Rest der Formel
 $-CH_2-CH_2-O-$  steht,
 10 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für
 Wasserstoff oder Alkyl steht oder

 R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom,
 an das sie gebunden sind, für einen
 gegebenenfalls substituierten cyclo-
 15 aliphatischen Ring stehen, der weitere
 Heteroatome enthalten kann,
 und
 X für Sauerstoff, Schwefel, eine SO-
 oder eine SO₂-Gruppe steht,
 20 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in
 Gegenwart einer Base umgesetzt, oder
 B) direkt in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
 und in Gegenwart einer Base erhitzt.

In den Verbindungen der Formel (VIII) steht Ar vorzugs-
 weise für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zu-
 25 sammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen
 Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für Ar genannt wur-
 den. Hal' steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom,
 und Hal'' steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

- Die Aryl-halogenpropyl-ketone der Formel (VIII) sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen (vgl. DE-OS 25 21 104, DE-OS 23 20 355 und DE-OS 23 51 948). So
- 5 können zum Beispiel die Aryl-halogenpropylketone der Formel (VIII), in denen Hal' für Fluor steht, hergestellt werden, indem man die entsprechenden Verbindungen der Formel (VIII), in denen Hal' für Brom steht, mit Alkalimetallfluoriden, wie Natrium- oder Kaliumfluorid, in Gegenwart
- 10 eines inerten organischen Verdünnungsmittels, wie zum Beispiel Benzol, und in Gegenwart eines makrocyclischen Ethers, wie zum Beispiel 18-Krone-6, umsetzt (vgl. Herstellungsbeispiele).

In den Verbindungen der Formel (IX) steht

- 15 R^6 vorzugsweise für Cyano, Thiocyano, Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für die Gruppierungen $-XR^3$ und $-NR^4R^5$, in denen R^3 , R^4 , R^5 und X vorzugsweise
- 20 diejenigen Bedeutungen haben, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden.

- Die Verbindungen der Formel (IX) sind bekannt oder
- 25 lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Verfährt man bei dem obigen Verfahren zur Herstellung von Aryl-cyclopropyl-ketonen der Formel (II) nach der Methode (B), so erhält man diejenigen Verbindungen der Formel (II), in denen R^2 für Halogen steht.

Bei dem obigen Verfahren zur Herstellung der Aryl-
cyclopropyl-ketone der Formel (II) kommen als Verdün-
nungsmittel sowohl beim Arbeiten nach der Variante (α)
als auch nach der Variante (β) alle unter den Reaktions-
5 bedingungen inerten organischen Solventien in Frage.
Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol,
Ethanol, Methoxyethanol, Propanol oder tert.-Butanol,
ferner Ketone, wie Aceton und 2-Butanon, außerdem Nitrile,
wie Acetonitril, weiterhin Ester, wie Essigester, darüber
10 hinaus Ether, wie Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe,
wie Benzol oder Toluol, und auch Amide, wie Dimethyl-
formamid.

Als Basen kommen bei der Herstellung von Arylcyclopro-
pyl-ketonen der Formel (II) sowohl beim Arbeiten nach
15 der Variante (α) als auch nach der Variante (β) alle
üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen
Basen in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkali-
carbonate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Alkali-
hydroxide, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Alkali-
20 alkoholate, wie Natrium- und Kalium-methylat, -ethylat
und -tert.-butylat; Alkalihydride, wie Natriumhydrid,
sowie niedere tertiäre Alkylamine, Cycloalkylamine und
Aralkylamine, wie insbesondere Triethylamin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des
25 obigen Verfahrens zur Herstellung der Arylcyclopropyl-
ketone der Formel (II) sowohl in der Variante (α) als
auch in der Variante (β) in einem größeren Bereich va-
riiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Tempera-

turen zwischen 0° und 200°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 150°C.

Bei der Herstellung von Aryl-cyclopropyl-ketonen der Formel (II) nach der obigen Verfahrensvariante (α)

- 5 setzt man vorzugsweise auf 1 Mol Aryl-halogenpropyl-keton der Formel (VIII) 1 bis 2 Mol an Verbindung der Formel (IX) und 1 bis 2 Mol an Base ein. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (II) erfolgt in üblicher Weise.

Die Aryl-cyclopropyl-ketone der Formel (II) sind

- 10 nicht nur als Ausgangsstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) von Interesse, sondern stellen darüber hinaus auch wertvolle Zwischenprodukte zur Synthese anderer Substanzen dar.

- Das bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) jeweils als Reaktionskomponente benötigte Dimethyloxosulfonium-methylid der Formel (III) ist bekannt (vgl. J. Am. Chem. Soc. 87, 1363-1364 (1965)). Es wird bei der obigen Umsetzung in frisch zubereitetem Zustand verarbeitet, indem man es in situ durch Umsetzung von Trimethyloxosulfoniumjodid mit Natriumhydrid oder Natriumamid, insbesondere mit Kalium-tert.-butylat oder Natriummethylat, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erzeugt.
- 15
20

- Die außerdem für die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Azole der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.
- 25

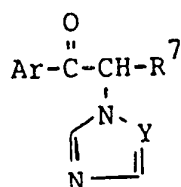
Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Zwischenprodukte auftretenden Aryl-cyclopropyl-oxirane der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie stellen allgemein interessante Zwischenprodukte dar.

- 5 Die für das erfindungsgemäße Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Azolyl-keto-Verbindungen sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen R^2 , Ar und Y vorzugsweise für diejenigen Reste die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der
- 10 erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Azolyl-keto-Verbindungen der Formel (VI) sind bisher nur teilweise bekannt (vgl. DE-OS 23 48 663).

Die Azolyl-keto-Verbindungen der Formel

15



(VIa)

in welcher

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder
gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht,

Y für Stickstoff oder eine CH-Gruppe steht und

R^7 für Halogen, Cyano, Thiocyanato, Alkylcarbonyl-
oxy, Alkylcarbonylthio oder die Gruppierungen
 $-X-R^8$ und $-NR^4R^5$ steht,

worin

5 X für Sauerstoff, Schwefel, eine SO- oder
SO₂-Gruppe steht,

10 R^8 für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl,
Hydroxyalkyl, Alkylthioalkyl, Carboxy-
alkyl, Alkoxycarbonylalkyl, gegebenen-
falls substituiertes Aralkyl oder den
Rest der Formel $-CH_2-CH_2-O$  steht,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff
oder Alkyl stehen, oder

15 R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom,
an das sie gebunden sind, für einen gege-
benenfalls substituierten cycloaliphati-
schen Ring stehen, der weitere Heteroatome
enthalten kann,

und

20 R^7 auch für Wasserstoff steht, wenn Ar für gege-
benenfalls substituiertes Heteroaryl steht,

sind neu.

Die Azolyl-keto-Verbindungen der Formel (VIa) lassen
sich herstellen, indem man Ketone der Formel

$$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}^7 \quad (\text{X})$$

5

$$\text{HO-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{Y} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \quad (\text{XI})$$

- 10 In den Azolyl-keto-Verbindungen der Formel (VIa) haben Ar und Y vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. R⁷ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, 15 Brom, Cyano, Thiocyano, Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für die Gruppierungen -XR⁸ und -NR⁴R⁵, in welchen
- X vorzugsweise für Sauerstoff, Schwefel, eine SO- oder eine SO₂-Gruppe steht,
- R⁸ vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder ver-

- zweigtes Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Carboxyalkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylthioalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylthiogruppe und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei Ar vorzugsweise genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen, oder
- R^8 für den Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht, und
- R^4 und R^5 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen haben, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden, und außerdem steht
- R^7 auch vorzugsweise für Wasserstoff, wenn Ar für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen Heteroaromaten steht.
- Die bei der Herstellung der Arylketo-Verbindungen der Formel (VIa) als Ausgangsstoffe benötigten Ketone der Formel (X) sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Die außerdem bei der Herstellung der Aryl-keto-Verbindungen der Formel (VIa) nach dem obigen Verfahren als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxymethylazole der Formel (XI) sind bekannt (vgl. EP-OS 0 006 102 und Chem.

5 Heterocycl. Comp. 1980, 189).

Als Verdünnungsmittel kommen für das obige Verfahren zur Herstellung der Azolyl-keto-Derivaten der Formel (VIa) vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel in Frage.

(10 Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Methanol und Phenol, ferner Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan, weiterhin aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, und außerdem halogenierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und Dichlorbenzol.

15 Das Verfahren zur Herstellung der Azolyl-keto-Derivate der Formel (VIa) wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Man kann dabei alle üblicherweise verwendbaren sauren und insbesondere basischen Katalysatoren sowie deren Puffergemische einsetzen. Hierzu ge-
20 hören vorzugsweise Lewis-Säuren, wie z.B. Bortrifluorid, Bortrichlorid, Zinntetrachlorid oder Titantetrachlorid; organische Basen wie Pyridin und Piperidin, sowie insbesondere Piperidinacetat.

25 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung dieses Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 20 und 160°C, vorzugsweise bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens setzt man auf 1 Mol Keton der Formel (X) 1 bis 1,5 Mol Hydroxymethyl-azol der Formel (XI) und katalytische bis 0,2 molare Mengen an Katalysator ein.

- 5 Die Azolyl-keto-Derivate der Formel (VI) stellen interessante Zwischenprodukte dar und zeigen in entsprechenden Aufwandmengen bzw. -konzentrationen auch fungizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften.

- (
10 Die für das erfindungsgemäße Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Azolylmethyl-thiocyclopropylcarbinol-Derivate der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

- Als Reaktionskomponenten kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) alle für derartige Umsetzungen üblichen Oxidationsmittel in Betracht. Vorzugsweise ver-
15 wenbar sind Wasserstoffperoxid und Persäuren, wie m-Chlorperbenzoesäure und Peressigsäure.

- Die für das erfindungsgemäße Verfahren (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxy-Verbindungen der Formel
20 (Ib) sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen. Ihre Überführung in die entsprechenden Alkoholate erfolgt in allgemein bekannter Art und Weise, indem man mit geeigneten starken Basen, wie Alkalimetall-amiden oder -hydriden, quarternären Ammoniumhydroxiden oder Phosphonium-
25 hydroxiden in einem indifferenten Lösungsmittel, wie beispielsweise Dioxan, bei Raumtemperatur umsetzt.

Demgemäß steht Z in den Verbindungen der Formel (Ic)

vorzugsweise für ein Alkalimetallatom, wie Natrium und Kalium, oder für quartäres Ammonium- oder Phosphoniumion.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (d) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Halogenverbindungen sind
5 durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel steht R vorzugsweise für die Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für den Substituenten R^1 genannt wurden, mit Ausnahme der Bedeutung von Wasserstoff.
10 Hal steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Halogenverbindungen der Formel (VII) sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Als Verdünnungsmittel kommen für die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Benzol, Toluol oder Xylol; sowie Dimethylsulfoxid.
15

20 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 60°C.

25 Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 Mol Aryl-cyclopropyl-keton der Formel (II) vorzugsweise 1 bis 3 Mol

Dimethyloxosulfonium-methylid der Formel (III) ein,
in-situ erzeugt aus Trimethyloxosulfoniumjodid in Dimethylsulfoxid und Kalium-tert.-butylat. Die Isolierung der Zwischenprodukte der Formel (IV) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel kommen für die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Nitrile, wie insbesondere Acetonitril; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Dichlorbenzol; Formamide, wie insbesondere Dimethylformamid; sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Dabei kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalicarbonat, wie z.B. Natrium- und Kaliumcarbonat; Alkalihydroxide, wie z.B. Natriumhydroxid; Alkalialkoholate, wie z.B. Natrium- und Kalium-methylat und -ethylat; Alkalihydride, wie z.B. Natriumhydrid; sowie niedere tertiäre Alkylamine, Cycloalkylamine und Aralkylamine, wie insbesondere Triethylamin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 60°C und 150°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man vorzugsweise auf 1 Mol Oxiran der Formel (IV) 1 bis 2 Mol Azol und 1 bis 2 Mol Base ein. Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in all-
5 gemein üblicher Weise.

Die Reaktionsbedingungen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) entsprechen denen für die Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (a).

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 (c) setzt man auf 1 Mol der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ia) etwa 1 bis 5 Mol Oxidationsmittel ein. Bei der Anwendung von 1 Mol Oxidationsmittel, wie m-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid oder Wasserstoffperoxid in Essigsäure oder Acetanhydrid bei Tem-
15 peraturen zwischen -30°C bis $+30^{\circ}\text{C}$, entstehen vorzugsweise die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) mit der $-\text{SO}-$ Gruppierung. Bei Überschuß an Oxidationsmittel und höheren Temperaturen (10 bis 80°C) entstehen vorzugsweise die erfindungsgemäßen Verbindungen der
20 Formel (I) mit der $-\text{SO}_2-$ Gruppierung. Die Isolierung der Oxidationsprodukte erfolgt in üblicher Weise.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Ether,
25 wie Diethylether oder Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol; in einzelnen Fällen auch chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Methylenchlorid

oder Tetrachlorkohlenstoff; sowie Hexamethylphosphorsäure-triamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren
5 Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 120°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man zunächst Hydroxy-Verbindungen der Formel (Ib) mit starken Basen zu den entsprechenden Alkoholaten
10 der Formel (Ic) um. In der danach folgenden Stufe setzt man auf 1 Mol eines Alkoholates der Formel (Ic) vorzugsweise 1 bis 2 Mol Halogenverbindung der Formel (VII) ein.

Zur Isolierung der Endprodukte wird das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit
15 Wasser 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 einer Hydroxy-Verbindung der Formel (Ib) ausgeht, letztere in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mittels Alkalimetall-hydrid oder Alkalimetall-amid in das Alkalimetallalkoholat überführt und letzteres ohne Isolierung sofort mit
20 einer Halogenverbindung der Formel (VII) umsetzt, wobei unter Austritt von Alkalihalogenid die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in einem Arbeitsgang erhalten werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zweckmäßigerweise die Herstellung der Alkoholate sowie die Umsetzung mit einer Halogenverbindung der Formel (VII) in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise wäßrige
5 Natron- oder Kalilauge/Toluol oder Methylenchlorid, unter Zusatz von 0,01-1 Mol eines Phasen-Transfer-Katalysators, wie beispielsweise Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, durchgeführt, wobei in der organischen Phase oder an der Grenzfläche die Alkoholate mit den
10 in der organischen Phase befindlichen Halogeniden umgesetzt werden.

Die Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I)
15 in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

20 Die Metallsalz-Komplexe der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigen.
25

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe greifen in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf
5 das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in be-
10 stimmter gewünschter Weise beeinflussen.

Pflanzenwuchsregulierende Stoffe können zum Beispiel zur Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen eingesetzt werden. Eine derartige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem Interesse, denn
15 dadurch kann die Häufigkeit der Grasschnitte in Ziergärten, Park- und Sportanlagen, an Straßenrändern, auf Flughäfen oder in Obstanlagen reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und holzigen Pflanzen an Straßenrändern und in der Nähe
20 von Pipelines oder Überlandleitungen oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Zuwachs der Pflanzen unerwünscht ist.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums von Getreide. Hierdurch
25 wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt. Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine

Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt. Die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Halmverkürzung und Halmverstärkung erlaubt es, höhere Düngermengen auszubringen, um den Ertrag zu steigern, 5 ohne daß die Gefahr besteht, daß das Getreide lagert.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung, so daß Mehrerträge bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden können. Ein Vorteil der so erzielten kleineren 10 Pflanzen ist auch, daß die Kultur leichter bearbeitet und beerntet werden kann.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen kann auch dadurch zu Ertragssteigerungen führen, daß die Nährstoffe und Assimilate in stärkerem Maße der 15 Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen als den vegetativen Pflanzenteilen.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich häufig auch eine Förderung des vegetativen Wachstums erzielen. Dies ist von großem Nutzen, wenn die vegetativen Pflanzenteile 20 geerntet werden. Eine Förderung des vegetativen Wachstums kann aber auch gleichzeitig zu einer Förderung des generativen Wachstums führen, dadurch daß mehr Assimilate gebildet werden, so daß mehr oder größere Früchte entstehen.

25 Ertragssteigerungen können in manchen Fällen durch einen Eingriff in den pflanzlichen Stoffwechsel erreicht werden, ohne daß sich Änderungen des vegetativen Wachstums

bemerkbar machen. Ferner kann mit Wachstumsregulatoren eine Veränderung der Zusammensetzung der Pflanzen erreicht werden, was wiederum zu einer Qualitätsverbesserung der Ernteprodukte führen kann. So ist es beispielsweise möglich, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr, Ananas sowie in Zitrusfrüchten zu erhöhen oder den Proteingehalt in Soja oder Getreide zu steigern. Auch ist es beispielsweise möglich, den Abbau erwünschter Inhaltsstoffe, wie z.B. Zucker in Zuckerrüben oder Zuckerrohr, mit Wachstumsregulatoren vor oder nach der Ernte zu hemmen. Außerdem läßt sich die Produktion oder der Abfluß von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen positiv beeinflussen. Als Beispiel sei die Stimulierung des Latexflusses bei Gummibäumen genannt.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zur Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflusst werden. Auch kann eine Sterilität des Pollens erzeugt werden, was bei der Züchtung und Herstellung von Hybridsaatgut eine große Bedeutung hat.

Durch den Einsatz von Wachstumsregulatoren läßt sich die Verzweigung der Pflanzen steuern. Einerseits kann durch Brechen der Apikaldominanz die Entwicklung von Seitentrieben gefördert werden, was besonders im Zierpflanzenbau auch in Verbindung mit einer Wuchshemmung sehr erwünscht sein kann. Andererseits ist es aber auch möglich, das Wachstum der Seitentriebe zu hemmen. Für diese Wirkung besteht z.B. großes Interesse im Tabakanbau oder bei der Anpflanzung von Tomaten.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei
5 der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen
10 herabzusetzen.

Ebenso läßt sich mit Wachstumsregulatoren der Fruchtfall steuern. Einerseits kann ein vorzeitiger Fruchtfall verhindert werden. Andererseits kann aber auch der Fruchtfall oder sogar das Abfallen der Blüten bis
15 zu einem gewünschten Maße gefördert werden ("Ausdünnung"), um die Alternanz zu brechen. Unter Alternanz versteht man die Eigenart einiger Obstarten, endogen bedingt von Jahr zu Jahr sehr unterschiedliche Erträge zu bringen. Schließlich ist es möglich, mit
20 Wachstumsregulatoren zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderlichen Kräfte zu reduzieren, um eine mechanische Beerntung zu ermöglichen oder eine manuelle Beerntung zu erleichtern.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich ferner eine Beschleunigung oder auch Verzögerung der Reife des Erntegutes vor
25 oder nach der Ernte erreichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen läßt. Weiterhin

können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Frucht-
ausfärbung verbessern. Darüber hinaus kann mit Wachs-
tumsregulatoren auch eine zeitliche Konzentrierung der
Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen
5 dafür geschaffen, daß z.B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee
eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in
einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann ferner die
Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen beeinflußt werden,
10 so daß die Pflanzen, wie z. B. Ananas oder Zierpflanzen
in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben
oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Be-
reitschaft zeigen. Eine Verzögerung des Austriebes von
Knospen oder der Keimung von Samen mit Hilfe von Wachs-
15 tumsregulatoren kann in frostgefährdeten Gebieten er-
wünscht sein, um Schädigungen durch Spätfröste zu ver-
meiden.

Schließlich kann mit Wachstumsregulatoren eine Resistenz
der Pflanzen gegen Frost, Trockenheit oder hohen Salz-
20 gehalt des Bodens induziert werden. Hierdurch wird die
Kultivierung von Pflanzen in Gebieten möglich, die
hierzu normalerweise ungeeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine star-
ke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung
25 von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt
werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Pflan-
zenschutzmittel geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

- (
- 5 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.
- 10 Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreide- und Reiskrankheiten sowie von Venturia-Arten, wie Venturia inaequalis, eingesetzt werden. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Stoffe ein breites
- 15 und gutes fungizides in-vitro-Wirkungsspektrum.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüll-
- 20 massen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Träger-
- 25 stoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von 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 oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid 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 Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-

Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und

5 Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

(

10 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink

15 verwendet werden.

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

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate,

- Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.
- 5
- 10 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Pflanzenwachstumsregulatoren können die Aufwandmengen in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg.
- 15 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Stoffe als Pflanzenwachstumsregulatoren gilt, daß die Anwendung in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.
- 20 Auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen Stoffe als Fungizide kann die Aufwandmenge je nach Art der Applikation in einem größeren Bereich variiert werden. So liegen die Wirkstoffkonzentrationen bei der Behandlung von Pflanzenteilen in den Anwendungsformen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%. Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt. Bei Be-
- 25

handlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

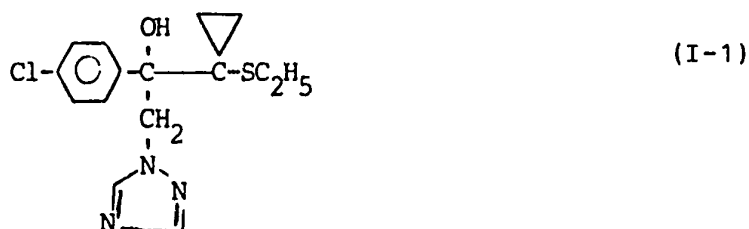
Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

(Aus den folgenden Beispielen geht die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen hervor.

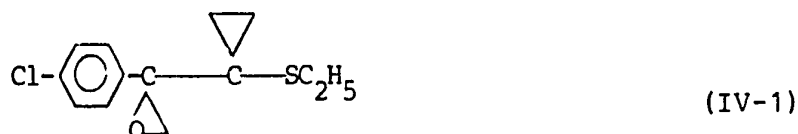
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



(Verfahren a)

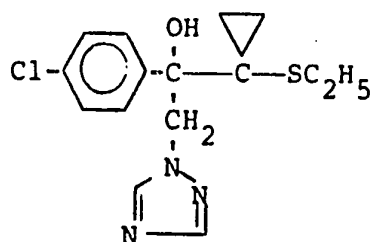
5 1. Stufe



Zu einer Mischung aus 6,4 g Natriumhydrid (80 %ig) und 44,2 g Trimethylsulfoxoniumjodid tropft man bei 10°C 170 ml trockenes Dimethylsulfoxid zu und läßt eine Stunde bei Raumtemperatur nachrühren. Anschließend versetzt man tropfenweise mit 40 g (0,167 Mol) 1-(4-Chlorbenzoyl)-1-ethylthio-cyclopropan in 50 ml Dimethylsulfoxid. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach gießt man auf 500 g Eis, extrahiert mehr-

mals mit Essigester, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Man erhält 40,5 g (95,5 % der Theorie) 1-[1-(4-Chlorphenyl)-oxiranyl]-1-ethylthio-cyclopropan als Öl,
5 das direkt weiter umgesetzt wird.

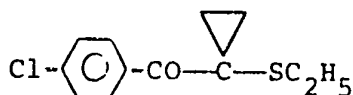
2. Stufe



(I-1)

Zu einer siedenden Mischung aus 33,5 g 1,2,4-Triazol und 22 g Kaliumcarbonat in 150 ml Acetonitril tropft
10 man eine Lösung von 40,5 g (0,16 Mol) 1-[1-(4-Chlorphenyl)-oxiranyl]-1-ethylthio-cyclopropan (vgl. Bsp.IV-1) in 50 ml Acetonitril und erhitzt das Reaktionsgemisch acht Stunden unter Rückfluß. Man läßt abkühlen, versetzt mit 400 ml Wasser und saugt das kristalline Produkt
15 ab. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser erhält man 26,5 g (51 % der Theorie) 1-(4-Chlorphenyl)-1-[1-(ethylthio)-1-cyclopropyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-ethanol vom Schmelzpunkt 165°C.

Herstellung des Ausgangsproduktes

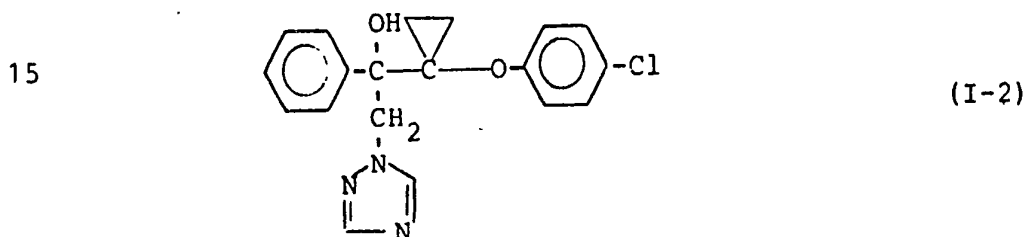


(II-1)

20

Zu einer Lösung von 100 g (0,338 Mol) 4-Chlorphenyl-
 (1-brom-3-chlorpropyl)-keton und 21 g Ethylthioin 200 ml
 Dimethylformamid tropft man bei 0°C bis 10°C eine Lö-
 sung von 38 g Kaliumhydroxid in 250 ml Methanol. Man
 5 läßt eine Stunde bei Raumtemperatur und eine Stunde unter
 Rückfluß nachrühren. Anschließend wird im Vakuum einge-
 engt und der Rückstand in einem Gemisch von Wasser
 und Methylenchlorid aufgenommen. Die organische Phase
 wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natrium-
 10 sulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rück-
 stand wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 70,1 g
 (86 % d.Th.) 1-(4-Chlorbenzoyl)-1-ethylthio-cyclopro-
 panon vom Siedepunkt $Kp_{0,15} = 127^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 2

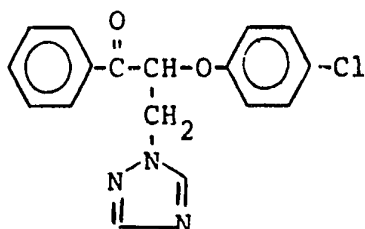


(Verfahren b)

19,7 g (0,06 Mol) 1-(4-Chlorphenoxy)-2-(1,2,4-triazol-
 1-yl)-propiophenon werden portionsweise eingetragen in
 eine Lösung von Dimethylsulfoxoniummethyld in 70 ml
 20 Dimethylsulfoxid [hergestellt aus 27,6 g (0,125 Mol)
 Trimethylsulfoxoniumjodid und 14,03 g (0,125 Mol) Ka-
 lium-tert.-butylat].

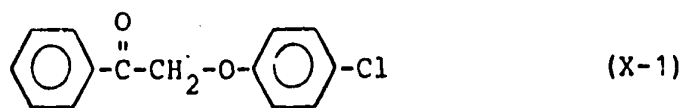
Das Gemisch wird 6 Stunden bei 60°C gerührt, danach mit 1000 ml Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl in Chloroform aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und chromatographisch (Kieselgel F 60 Merck/Laufmittel: Chloroform) gereinigt. Das verbleibende Öl kristallisiert beim Verrühren mit Acetonitril. Man erhält 1,7 g (8 % der Theorie) an 1-(4-Chlorphenoxy)-1-[1-hydroxy-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)]-cyclopropan vom Schmelzpunkt 170°C.

10 Herstellung des Vorproduktes



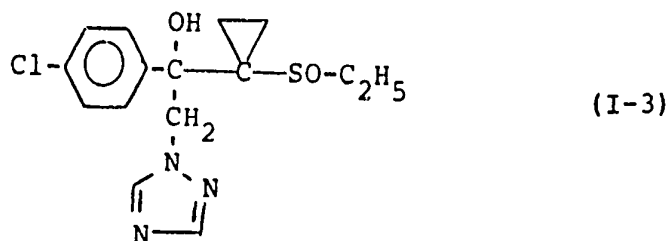
(VI-1)

- 29,4 g (0,12 Mol) ω -(4-Chlorphenoxy)-acetophenon und 11,9 g (0,12 Mol) 1,2,4-Triazol-1-yl-methyl-alkohol in 200 ml Toluol werden nacheinander mit 10,8 g (0,18 Mol) Essigsäure und 1,8 ml (0,018 Mol) Piperidin versetzt und am Wasserabscheider gekocht, bis die abgeschiedene Wassermenge konstant bleibt. Die Toluollösung wird anschließend mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der ölige Rückstand wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel F 60 Merck/Laufmittel Chloroform). Man erhält 20,8 g (53 % der Theorie) an 1-(Chlorophenoxy)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-propiophenon vom Schmelzpunkt 126°C.



Eine Lösung von 154,6 g (1 Mol) ω -Chloracetophenon in 250 ml Butanon wird in eine siedende Lösung von 129 g (1 Mol) 4-Chlorphenol, 140 g (1 Mol) Kaliumcarbonat und 2 g Kaliumjodid in 800 ml Butanon getropft, und das Gemisch wird nach beendeter Zugabe weitere 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die erhaltene Reaktionsmischung wird filtriert und eingedampft. Man erhält 179 g (73 % der Theorie) an ω -(4-Chlorphenoxy)-acetophenon vom Schmelzpunkt 97°C.

Beispiel 3

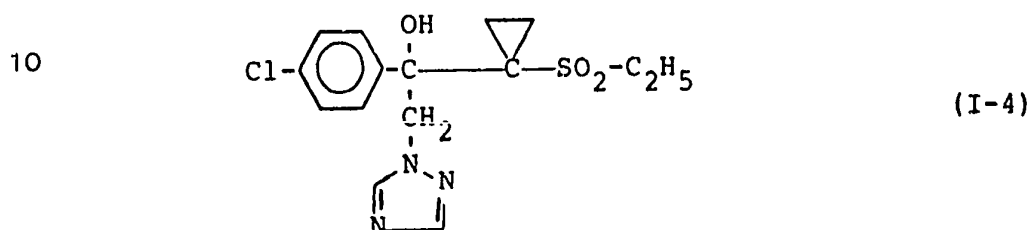


(Verfahren c)

5 g (0,0155 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-1-[1-(ethylthio)-1-cyclopropyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-ethanol (vgl. Beispiel 1) werden mit 3,3 g m-Chlorperbenzoesäure (80-90 %ig) in 40 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur über Nacht und anschließend eine Stunde unter Rück-

fluß gerührt. Anschließend wird zweimal mit je 20 ml 5 %iger wäßriger Natronlauge und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird aus Glykolmonomethylether-acetat umkristallisiert. Man erhält 3 g (57 % der Theorie) 1-(4-Chlorphenyl)-1-[1-(ethylsulfinyl)-1-cyclopropyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-ethanol vom Siedepunkt 185°C.

Beispiel 4



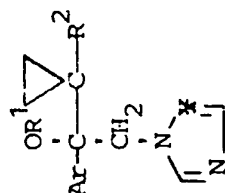
(Verfahren c)

3,2 g (0,01 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-1-[1-(ethylthio)-1-cyclopropyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-ethanol (vgl. Beispiel 1) werden in 20 ml Eisessig gelöst und mit 4 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid sechs Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend versetzt man mit 100 ml Eiswasser, neutralisiert mit konzentrierter wäßriger Natronlauge und saugt den kristallinen Feststoff ab. Man erhält 3,4 g (96 % der Theorie) 1-(4-Chlorphenyl)-[1-(ethylsulfonyl)-1-cyclopropyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-ethanol vom Schmelzpunkt 215°C.

Nach den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Methoden und den Angaben zu den erfindungsgemäßen Verfahren werden auch die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Stoffe der Formel (I) hergestellt.

Tabelle 1

Le A 23 363



Verb. Nr.	Ar	R¹	Y	R²	Schmelzpunkt (°C)
I-5		H	N		139
I-6	"	"	"		129
I-7	"	"	"		136
I-8	"	"	"	F	128
I-9	"	"	"		167
I-10	"	"	CH		211
I-11	"	"	N		137
I-12		"	"		151
I-13		"	"		183

Tabelle 1 (Fortsetzung)

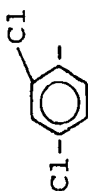
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt
I-14		H	N	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	
I-15		"	"	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	121
I-16		"	"	$-\text{SCH}_3$	124
I-17	"	"	CH	$-\text{SCH}_3$	159
I-18	"	"	N	$-\text{SO}_2-\text{CH}_3$	193
I-19	"	"	"	$-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$	185
I-20	"	"	CH	$-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	158
I-21	"	"	N	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	131
I-22	"	"	CH	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	133
I-23	"	"	N	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	134
I-24	"	"	N	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	141-143
I-25	"	"	CH	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	145

Tabelle 1 (Fortsetzung)

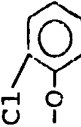
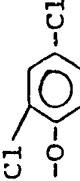
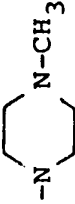
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt
I-26		H	N		94
I-27	"	"	CH		208
I-28	"	"	N		265
I-29	"	"	"		119
I-30	"	"	"		181
I-31	"	"	CH		213
I-32	"	"	N		122
I-33		H	N	F	148
I-34	"	"	"	-SCH ₃	113
I-35	"	"	CH	"	156

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Le A 23 363

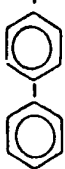
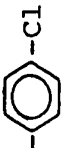
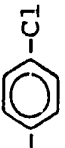
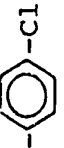
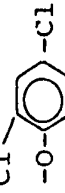
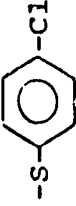
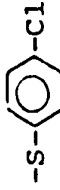
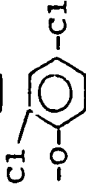
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt
I-36		H	N	-SC ₂ H ₅	126
I-37	"	"	CH	"	161
I-38		H	N	-S-(CH ₂) ₃ CH ₃	130
I-39	"	"	CH	-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	140
I-40		"	N	-O- 	
I-41		"	"	-O- 	171
I-42	"	"	"	-O- 	144
I-43	"	"	CH	-O- 	184
I-44	"	"	N	Cl- 	141
I-45	"	"	CH	Cl- 	227

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt
I-46		H	N		122
I-47		"	"	-SC ₂ H ₅	137
I-48	"	"	CH	"	179
I-49	"	"	N		144
I-50	"	"	CH		168
I-51	"	"	"		177
I-52	"	"	"		245
I-53		"	N	F	123
I-54	"	"	"	-SCH ₃	163

Le A 23 363

Tabelle 1 (Fortsetzung)

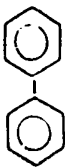
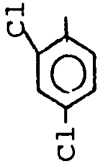
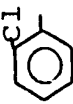
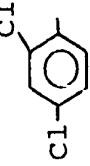
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt / °C / bzw. Brechungsindex $\bar{n}_D^{20}$
I-55		H	CH	-SCH ₃	160
I-56	"	"	N	-SC ₂ H ₅	159
I-57	"	"	CH	"	
I-58	"	"	N	-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	136
I-59		H	N	-S-C ₂ H ₅	1,5420
I-60		H	N	-S-C ₃ -H ₇ -n	1,5102
I-61		H	N	-S-C ₃ -H ₇ -n	1,5610

Tabelle 1 (Fortsetzung)

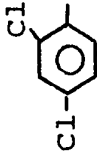
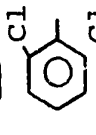
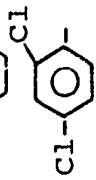
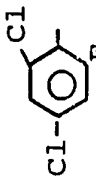
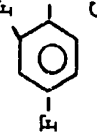
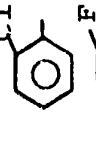
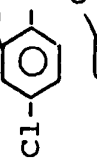
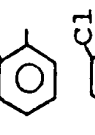
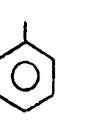
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $[\alpha]_D^{20}$ Brechungsindex n_D^{20}
I-62		H	N	-S-C ₄ H ₉ -n	86
I-63		H	N	-S-C ₄ H ₉ -n	1,5790
I-64		H	N	-S-CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂	1,5698
I-65		H	N	-S-C ₃ H ₇ -iso	128
I-66		H	N	-S-C ₂ H ₅ -	110
I-67		H	N	-S-CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂	1,5598
I-68		H	N	-S-C ₃ H ₇	112
I-69		H	N	-S-C ₂ H ₅	1,5563
I-70		H	N	-S-CH ₂ -C ₃ H ₇ -iso	1,5700

Tabelle 1 (Fortsetzung)

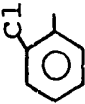
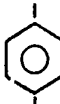
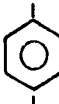
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex $\bar{n}_{\text{D}}^{20}$
I-71		H	N	-S-(CH ₂) ₅ -CH ₃	1,5430
I-72		H	CH	F	176
I-73		H	N	-SO ₂ -  -Cl	166
I-74		H	N	-CH-CH ₂ -CH ₃	104
I-75		H	N	-CH(CH ₃) ₂	137
I-76		H	N	-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	147
I-77		H	N	-(CH ₂) ₅ -CH ₃	130
I-78		H	N	-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	141
I-79		H	N	-SO-C ₄ H ₉ -n	öl

Tabelle 1 (Fortsetzung)

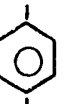
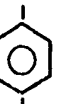
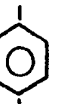
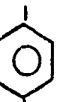
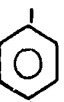
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\angle^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex $\angle n_D^{20}$
I-80		H	N	$-\text{SO}-\text{C}_3\text{H}_7-n$	146
I-81		H	N	$-\text{SO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	113
I-82		H	N	$-\text{O}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{F}$	147
I-83		H	N	$-\text{N}-\langle \text{C}_4\text{H}_8 \rangle$	130
I-84		H	N	$-\text{Cl}$	149
I-85		H	N	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	111
I-86		H	N	$-\text{SO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	153
I-87		H	CH	$-\text{S}-\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \rangle$	191
I-88		H	N	$-\text{S}-\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \rangle$	142

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Le A 23 363

Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\bar{\alpha}_C$ bzw. Brechungsindex $\bar{n}_D^{20}$
I-89		H	N	-SO-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	Öl
I-90		H	N	-SO ₂ -(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	91
I-91		H	N	-S-CH ₂ -CH ₂ -O- 	75
I-92		H	N	-SO-CH ₃	189 (1 Diastereomeres)
I-93		H	N	-SO-CH ₃	172 (Diastereomeren-Gemisch)
I-94		H	N	-SO ₂ -C ₃ H ₇ -n	128
I-95		H	N	-SO ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	117
I-96		H	N	-SO ₂ -CH(CH ₃) ₂	159
I-97		H	N	-SO ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
I-98		H	N	-SO ₂ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	140

263764

Tabelle 1 (Fortsetzung)

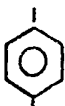
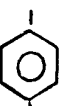
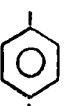
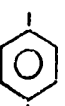
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt / °C / bzw. Brechungsindex / n _D ²⁰
I-99		H	N	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	165
I-100		H	N	-SO ₂ - 	176
I-101		H	N	-S-CH ₂ -CH ₂ -S-C ₂ H ₅	95
I-102		H	N	-S-CH ₂ -COOCH ₃	118
I-103		H	N	-S-CH ₂ -CH ₂ -OH	138
I-104		H	N	-SO-(CH ₂) ₃ -CH ₃	81
I-105		H	CH	-S-CH(CH ₃) ₂	191
I-106		H	N	-S-CH(CH ₃) ₂	155
I-107		H	N	-Cl	121

Tabelle 1 (Fortsetzung)

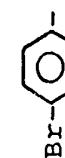
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\angle^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex $\angle^{\circ}\text{D}_{20}$
I-108		H	N	-SO ₂ CH ₃	162
I-109		H	N	-S-CH(CH ₃) ₂	136
I-110		H	CH	-F	162
I-111		H	N	-F	105
I-112		H	N	-SCH ₃	108
I-113		H	CH	-SCH ₃	167
I-114		H	CH	-S-C ₄ H ₉ -n	134
I-115		H	N	-S-C ₄ H ₉ -n	125
I-116		H	N	-F	123

Tabelle 1 (Fortsetzung)

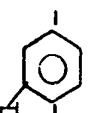
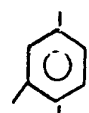
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\angle^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex $\angle_{\text{D}}^{207}$
I-117		H	N	-SC ₂ H ₅	168
I-118		H	N	-Cl	127
I-119		H	N	-SCH ₃	127
I-120		H	N	-F	111
I-121		H	N	-SC ₂ H ₅	119
I-122		H	N		139
I-123		H	N	-S-C ₄ H ₉ -n	170
I-124		H	N	-SO-C ₄ H ₉ -n	Harz

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Le A 23 363

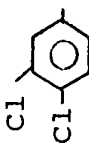
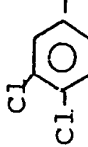
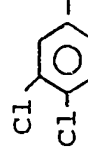
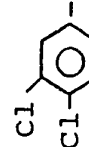
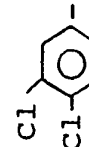
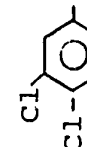
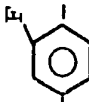
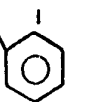
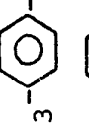
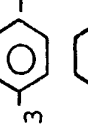
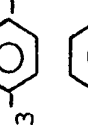
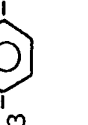
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\angle^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex $\angle n_{\text{D}}^{20}$
I-125		H	N	$-\text{SO}_2-\text{C}_4\text{H}_9-n$	159
I-126		H	N	$-\text{SCH}_3$	142
I-127		H	N	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	
I-128		H	N	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	
I-129		H	N	$-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	
I-130		H	N	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\angle^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex $\angle\bar{n}_{\text{D}}^{20}$
I-131		H	N	-S-CH ₃	83
I-132		H	N	-SO ₂ CH ₃	
I-133		H	N	-Cl	
I-134		H	N	-O- 	
I-135		H	N	-F	127
I-136		H	N	-SC ₂ H ₅	125
I-137		H	N	-O- 	146
I-138		H	N	-SCH ₃	

Le A 23 363
Tabelle 1 (Fortsetzung)

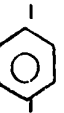
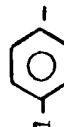
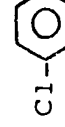
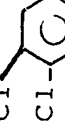
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\angle^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex $\angle n_{\text{D}}^{20}$
I-139	 CH ₃	H	N	-S-CH(CH ₃) ₂	
I-140	 CH ₃	H	N	-S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	
I-141	 CH ₃	H	N	-S-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
I-142	 CH ₃	H	N	-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $^{\circ}\text{C}/\text{bzw.}$ Brechungsindex n_{D}^{20}
I-143		H	N	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	189
I-144		H	N	$-\text{SO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	177
I-145		H	N	$-\text{SO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	141
I-146		H	CH	-F	176
I-147		H	N	$-\text{SO}-\text{CH}_3$	189
I-148		H	N	-Cl	109
I-149		H	N		133
I-150		H	N	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	104

- 65 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

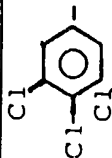
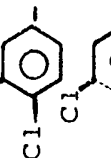
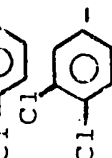
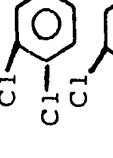
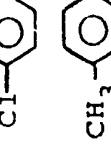
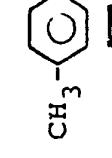
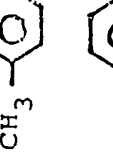
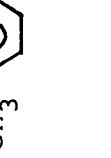
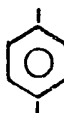
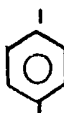
Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt /°C/
I-151		H	N	-SO-(CH ₂) ₂ -CH ₃	140
I-152		H	N	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₃	135
I-153		H	N	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₃	112
I-154		H	N	-SO ₂ -CH(CH ₃) ₂	137
I-155		H	N	-SO-CH(CH ₃) ₂	131
I-156		H	N	-SO ₂ -CH ₃	160
I-157		H	N	-F	127
I-158		H	N	-S-CH ₂ -CH ₃	125
I-159		H	N	-S-CH ₃	116
I-160		H	N	-SO ₂ -CH(CH ₃) ₂	149

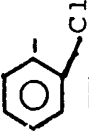
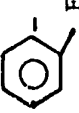
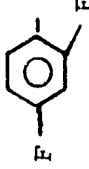
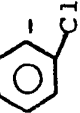
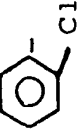
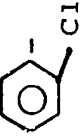
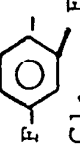
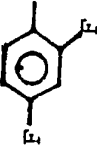
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt / °C/
I-161		H	N	-SO-CH(CH ₃) ₂	127
I-162		H	N	-S-(CH ₂) ₂ -CH ₃	115
I-163		H	N	-S-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	123
I-164		H	N	-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	107
I-165		H	N	-F	111
I-166		H	N	-S-CH ₂ -CH ₃	119

- 67 -

263764

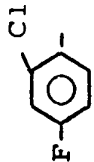
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt $\bar{\alpha}_D^{20}$ bzw. Brechungsindex $\bar{n}_D^{20}$
I-167		H	N	-S- 	1,5630
I-168		H	N	-SC ₃ H ₇	75
I-169		H	N	-SC ₄ H ₉	75
I-170		H	N	-S-CH(CH ₃) ₂	1,5630
I-171		H	N	-S-C(CH ₃) ₃	1,5660
I-172		H	N	-S-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	1,5582
I-173		H	N	-S-CH(CH ₃) ₂	106
I-174		H	N	-S-C ₃ H ₇	110
I-175		H	N	-S-C ₃ H ₇	1,5420

- 68 -

263764

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Ar	R ¹	Y	R ²	Schmelzpunkt / °C
I-176		H	N	-S-CH(CH ₃) ₂	118
I-177		H	N	-S-CH(CH ₃) ₂	80

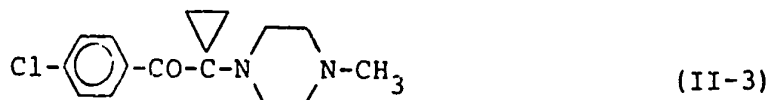
Weitere Beispiele für die Herstellung von Ausgangsstoffen
der Formel (II)

Beispiel (II-2)



- 5 Zu einer Lösung von 29,6 g (0,1 Mol) 4-Chlorphenyl-(1-brom-3-chlorpropyl)-keton und 9,4 g Phenol in 60 ml Dimethylformamid gibt man 14 g Kaliumcarbonat hinzu und erwärmt drei Stunden auf 50°C. Danach tropft man bei Raumtemperatur 8,4 g Kaliumhydroxid in 40 ml Methanol
- 10 und erwärmt drei Stunden auf 60°C. Man engt im Vakuum ein und nimmt in einem Wasser/Methylenchlorid-Gemisch auf. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert.
- 15 Man erhält 20,7 g (76,1 % der Theorie) 1-(4-Chlorbenzoyl)-1-phenoxy-cyclopropan vom Siedepunkt $K_p_{0,15} = 170-80^\circ\text{C}$.

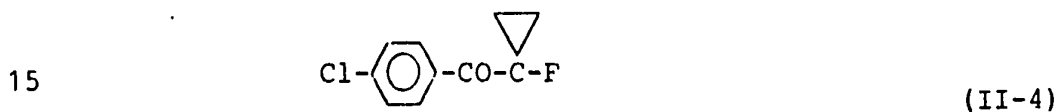
Beispiel (II-3)



- 20 Zu einer Mischung aus 10,4 g N-Methylpiperazin und 14 g Kaliumcarbonat in 30 ml Dimethylformamid tropft man eine Lösung von 29,6 g (0,1 Mol) 4-Chlorphenyl-(1-

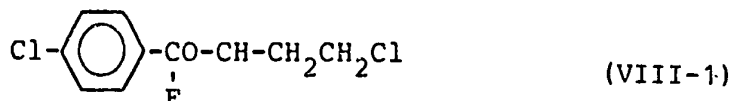
brom-3-chlorpropyl)-keton in 30 ml Dimethylformamid bei Raumtemperatur ein. Man läßt drei Stunden nachrühren und tropft dann eine Lösung von 9 g Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol zu. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde
 5 bei 50°C nachgerührt und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird in Essigester/Wasser aufgenommen, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol
 10 (97:3) chromatographiert. Man erhält 14 g (50,3 % der Theorie) 1-(4-Chlorbenzoyl)-1-(4-methyl-piperazin-1-yl)-cyclopropan als rötliches Öl, das direkt weiter eingesetzt werden kann.

Beispiel (II-4)

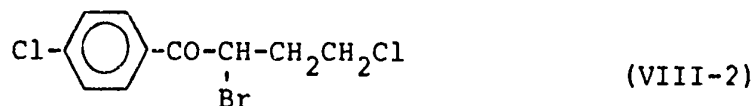


Man löst 20 g (0,085 Mol) 4-Chlorphenyl-(1-fluor-3-chlor-propyl)-keton in 150 ml tert.-Butanol und versetzt portionsweise mit 15 g Kalium-tert.-butylat. Man läßt 2 Stunden bei 40°C nachrühren und engt im Vakuum ein.
 20 Der Rückstand wird in Methylenchlorid und Wasser aufgenommen. Man trennt die organische Phase ab, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 14,4 g (85 % der Theorie) 1-(4-Chlorbenzoyl)-1-fluor-cyclopropan vom Siedepunkt $Kp_{0,1} = 75^{\circ}\text{C}$.
 25

Herstellung von Ausgangsprodukten der Formel (VIII)



- Eine Mischung aus 68 g 4-Chlorphenyl-(1-brom-3-chlorpropyl)-keton, 27,5 g getrocknetem Kaliumfluorid, 11 g
- 5 18-Krone-6 und 200 ml trockenem Benzol wird 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach gibt man 200 ml Wasser hinzu, trennt die organische Phase ab, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt im
- 10 Vakuum ein. Der Rückstand wird mit Leichtbenzin unter Zusatz von wenig Toluol verrührt. Nach Absaugen des anfallenden Feststoffes und Trocknen erhält man 28,5 g (53 % der Theorie) 4-Chlorphenyl-(1-fluor-3-chlorpropyl)-keton vom Schmelzpunkt 53°C.



- 15 Eine Lösung von 483 g (2,23 Mol) 4-Chlorphenyl-3-chlorpropyl-keton in 1200 ml Methylenchlorid wird bei 20°C tropfenweise mit einer Lösung von 358 g Brom in 350 ml Methylenchlorid versetzt. Man läßt eine Stunde nach-

rühren und engt dann im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 300 ml Petrolether versetzt und bis zur Vollständigkeit der Kristallisation gerührt. Man kühlt auf 10°C ab und saugt den Niederschlag ab. Man erhält 582 g (88,3 %
5 der Theorie) 4-Chlorphenyl-(1-brom-3-chlorpropyl)-keton vom Schmelzpunkt 73°C.

Analog zu den in den Beispielen (II-1) bis (II-4) beschriebenen Methoden und nach den angegebenen Verfahrensbedingungen werden auch die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Vorprodukte der Formel (II) hergestellt.
10

Tabelle 2

Le A 23 363

Ar-CO-C(R²)₂			(II)
Bsp.Nr.	Ar	R ²	Physikal. Konstante
II-5		-S-(CH ₂) ₃ CH ₃	Kp. _{0,1} = 133°C
II-6		-S-CH ₃	Kp. _{0,01} = 120°C
II-7		-C(CH ₃) ₃	zähfl. Öl
II-8		-O- 	Kp. _{0,1} = 160°C
II-9		-O- 	Kp. _{0,1} = 173°C
II-10		-O- 	Kp. _{0,01} = 143°C
II-11		-O- 	Kp. _{0,01} = 146°C
II-12		-S- 	Fp. = 86°C
II-13		-SCH ₃	Fp. = 98°C

Tabelle 2 (Fortsetzung)

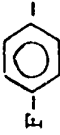
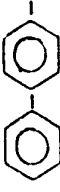
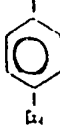
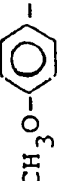
Bsp.Nr.	Ar	R ²	Physikal. Konstante
II-14		-SCH ₃	Kp-0,1 = 102°C
II-15		-O- 	Kp-0,1 = 125-130°C
II-16		-O- 	Kp-0,1 = 145-150°C
II-17		Cl- 	Kp-0,1 = 165-173°C
II-18		-S-C ₂ H ₅	Kp-0,07 = 95°C
II-19		-S-(CH ₂) ₃ CH ₃	Kp-0,1 = 113-116°C
II-20		-S-C ₂ H ₅	Fp. = 86°C
II-21		-O- 	Fp. = 77°C
II-22		Cl- 	Kp-0,1 = 147-155°C
II-23		-O- 	Kp-0,07 = 154°C

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	Ar	R ²	Physikal. Konstante
II-24		-S- 	Kp-0,1 = 163-170°C
II-25		-S- 	Fp. 104°C
II-26		-S-Cl ₂ -CH=CH ₂	Kp-0,06 = 122°C
II-27		-C ₃ H ₇ -n	Kp-0,15 = 118°C
II-28		F	Kp-0,07 = 55°C
II-29		F	Kp-0,15 = 138°C/Fp. 73°C
II-30		F	Kp-0,1 = 69°C
II-31		F	Kp-0,1 = 98°C
II-32		F	Kp-0,1 = 88°C

Lb A 23 363

Nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode und nach den angegebenen Verfahrensbedingungen werden auch die in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Zwischenprodukte der Formel (IV) hergestellt.

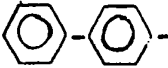
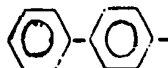
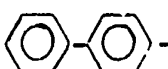
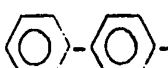
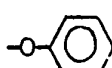
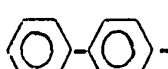
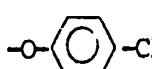
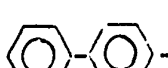
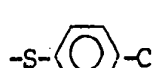
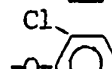
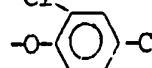
5 Tabelle 3

Bsp.Nr.	Ar	R ²	Physikal. Konstante
IV-2	Cl-  -	-O- 	zähfl. Öl
IV-3	Cl-  -	-S-(CH ₂) ₃ CH ₃	"
IV-4	Cl-  -	F	Kp. _{0,2} = 83°C
IV-5	Cl-  -	-SCH ₃	Öl
IV-6	Cl-  -	-SC ₂ H ₅	Öl
IV-7	Cl-  -	-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	Öl
IV-8	Cl-  -	-S-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
IV-9	Cl-  -	-S-(CH ₂) ₂ -CH ₃	Öl
IV-10	Cl-  -	-S- 	Öl

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	Ar	R ²	Physikal. Konstante
IV-11	Cl-  -	-S-  -Cl	Öl
IV-12	Cl-  -	-O- 	Öl
IV-13	Cl-  -	-O-  -Cl	Öl
IV-14	Cl-  -	Cl-  -Cl	Fp. 81°C
IV-15	Cl-  -	Cl- 	Fp. 97°C
IV-16	Cl-  -	F	Kp _{0,2} = 83°C
IV-17	Cl-  -	-N-  -CH ₃	Öl
IV-18	F-  -	-SCH ₃	Öl
IV-19	F-  -	-SC ₂ H ₅	Öl
IV-20	F-  -	-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	Öl
IV-21	F-  -	-O- 	Öl
IV-22	F-  -	-O-  -Cl	Öl
IV-23	F-  -	Cl-  -Cl	Fp 72°C
IV-24	F-  -	Cl- 	Öl
IV-25	F-  -	F	Öl

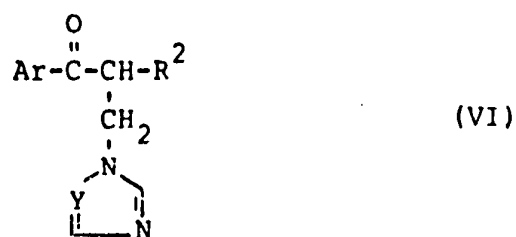
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	Ar	R ²	physikal. Konstante
IV-26		-SCH ₃	öl
IV-27		-SC ₂ H ₅	öl
IV-28		-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	öl
IV-29		-O- 	Fp. 94°C
IV-30		-O- 	Fp. 91°C
IV-31		F	öl
IV-32		-SC ₂ H ₅	öl
IV-33		-S- 	öl
IV-34		-O- 	öl
IV-35		 -O- 	Fp. 62°C

Entsprechend Beispiel 2 und gemäß den angegebenen Verfahrensbedingungen werden die in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgeführten Zwischenprodukte der Formel (VI) erhalten:

5

Tabelle 4



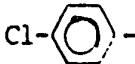
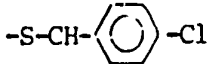
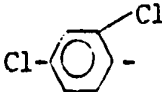
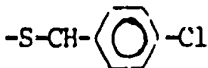
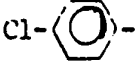
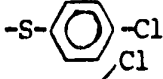
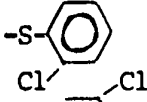
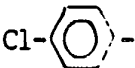
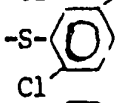
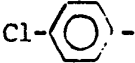
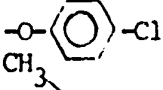
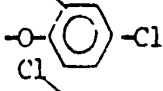
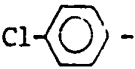
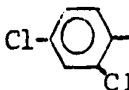
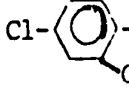
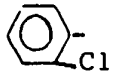
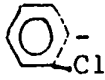
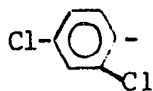
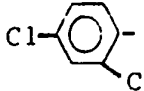
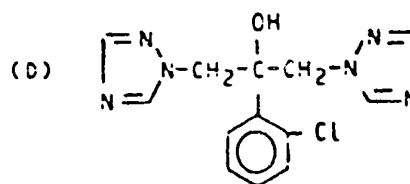
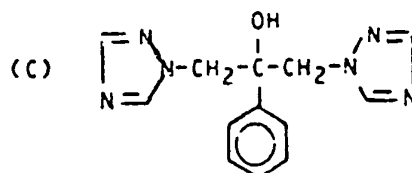
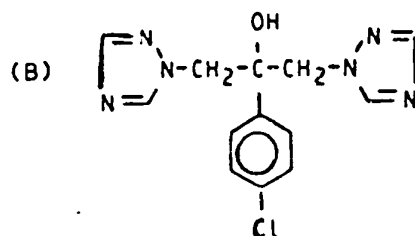
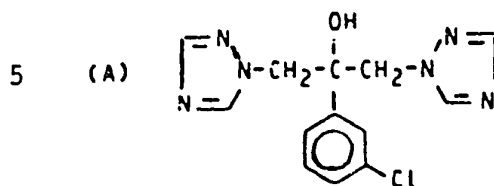
Bsp.Nr.	Ar	Y	R ²	physikalische Konstante
VI-2		N		Fp. 102°C
VI-3		N		Fp. 69°C
VI-4		N		Fp. 102°C
VI-5		N		Fp. 117°C
VI-6		N		Fp. 149°C
VI-7		CH		Fp. 153°C
VI-8		N		Fp. 139°C
VI-9		N		Fp. 156°C
VI-10		N		Fp. 128°C

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	Ar.	Y	R ²	Schmelzpunkt (°C) ₂₀ Brechungsindex (n _D)
VI-11		N	-S- 	102
VI-12		N	-S-C ₂ H ₅	50
VI-13		N	-S-C ₃ H ₇	1,5632
VI-14		N	-S-C ₂ H ₅	62
VI-15		N	-S-C ₃ H ₇	58
VI-16		N	-S-C ₄ H ₉	1,5742
VI-17		N	-S-CH(CH ₃) ₂	1,5762

Verwendungsbeispiele

In den nachfolgenden Verwendungsbeispielen werden die nachstehend angegebenen Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:



(bekannt aus EP-OS 0 044 605)

Beispiel AWuchshemmung bei Reis

Lösungsmittel: 30 Gew.-Teile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gew.-Teil Polyoxyethylen-Sorbitan-
Monolaurat

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Reis wird in Klimakammern in kleinen Töpfen mit Vermiculit bis zu einer Größe des 1. Blattes von 1 - 2 cm angezogen. In diesem Stadium werden die Töpfe bis zu einer Höhe, die der halben Höhe des Topfes entspricht, in die zubereiteten Wirkstofflösungen gestellt.
- 15 Nach der Entwicklung des 3. Blattes wird die Länge aller Pflanzen bestimmt und in Prozent der Länge der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % ein Wachstum wie bei den Kontrollpflanzen, Werte unter 100 % eine Wachshemmung und Werte über 100 % eine Wachsförderung.
- 20 In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (I-1), (I-6), (I-3) und (I-5) eine starke Wachshemmung.

Beispiel BWuchshemmung bei Baumwolle

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-
5 Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des 5. Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird der Zuwachs der Pflanzen gemessen und die Wuchshemmung in Prozent
15 des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

- In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (I-4), (I-3) und (I-5) eine stärkere Wuchshemmung als
20 die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung (A).

Beispiel CWuchshemmung bei Sojabohnen

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-
5 Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Sojabohnenpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des ersten Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in
- 15 Prozent des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

- 20 In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (I-4) und (I-3) eine stärkere Wuchshemmung als die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung (D).

Beispiel DWuchshemmung bei Gerste

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-
Monolaurat

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Gerstepflanzen werden im Gewächshaus bis zum 2-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in Prozent des Zuwachses
- 15 der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

- In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (I-4), (I-3) und (I-5) eine stärkere Wuchshemmung als
- 20 die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen (A), (B), (C) und (D).

Beispiel E

Venturia-Test (Apfel) / protektiv /

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-
ether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers (*Venturia inaequalis*) inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

15

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

20

12 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

In diesem Test zeigt die erfindungsgemäße Verbindung (I-1) eine bessere Wirksamkeit als die bekannte Vergleichssubstanz (C).