



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: A 01 N 43/82
A 01 N 43/50

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

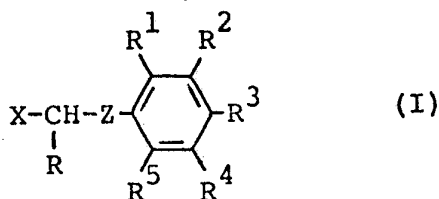
⑪

618 583

⑳ Gesuchsnummer:	2978/76	㉚ Inhaber:	Imperial Chemical Industries Limited, London SW1 (GB)
㉑ Anmeldungsdatum:	10.03.1976	㉛ Erfinder:	Margaret Claire Shephard, Maidenhead/Berks (GB) Paul Anthony Worthington, Maidenhead/Berks (GB)
㉓ Priorität(en):	10.03.1975 GB 9846/75 10.03.1975 GB 9847/75 28.05.1975 GB 23316/75 15.01.1976 GB 1615/76	㉜ Vertreter:	Bovard & Cie., Bern
㉕ Patent erteilt:	15.08.1980		
㉗ Patentschrift veröffentlicht:	15.08.1980		

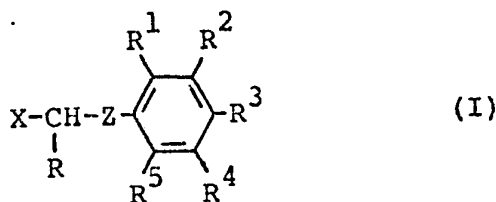
⑤④ **Fungizides Mittel.**

⑤⑦ Das Mittel enthält als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der nebenstehenden Formel I, worin R Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, Z >C=O oder ein Ketal, Hydrazone, Semicarbazone oder Oxime oder >C=S , $\text{R}^1 - \text{R}^5$ gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxygruppe, Nitro oder Amino, und X Imidazol-1-yl oder 1,2,4-Triazolyl-1-yl bedeuten, oder ein Salz einer solchen Verbindung. Die 1,2,4-Triazol- und Imidazol-Derivate der Formel I zeigen fungizide Wirkung und sind besonders geeignet als aktive Komponente in Mitteln zur Bekämpfung eines weiten Bereichs von Pilzkrankheiten von Pflanzen.

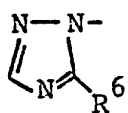


PATENTANSPRÜCHE

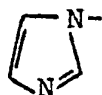
1. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel



worin R Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet, Z für $>C=O$ oder ein Ketal, Hydrazone, Semicarbazone oder Oxim oder für $>C=S$ steht, R^1-R^5 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxygruppe oder eine Nitro- oder Aminogruppe bedeutet, und X für eine Gruppe der Formel



oder



worin R^6 Wasserstoff, Halogen oder Alkyl bedeutet, steht, oder ein Salz einer solchen Verbindung enthält.

2. Verwendung von Mitteln gemäss Patentanspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzkrankungen von Pflanzen.

3. Mittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel I Z für $>C=S$ und X für eine Gruppe der Formel (A) stehen.

4. Mittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl bedeutet und X für eine Gruppe der Formel (A) steht.

5. Mittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R gegebenenfalls substituiertes Aryl bedeutet, insbesondere mit Halogen, vorzugsweise Chlor, oder einer Nitro-, Trifluormethyl-, Cyano- oder Methoxygruppe substituiertes Benzyl bedeutet und X für eine Gruppe der Formel (A) steht.

6. Mittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel I 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butylacetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-i-propyl-4'-chloracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-propyl-4'-chloracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-benzyl-4'-chloracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-t-butylacetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-fluoracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(4-chlorbenzyl)-acetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorbenzyl)-acetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(4-chlorbenzyl)-4'-chloracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorbenzyl)-4'-fluoracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2-fluorbenzyl)-4'-chloracetophenon, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorbenzyl)-4'-chloracetophenon oder ein Salz davon ist.

7. Mittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R Alkyl bedeutet und X für eine Gruppe der Formel (B) steht.

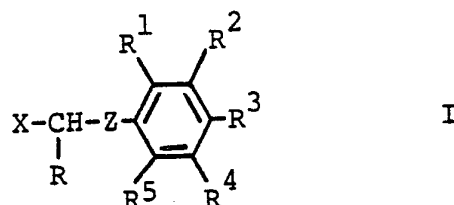
8. Mittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R gegebenenfalls substituiertes Aryl, insbesondere mit Halogen, vorzugsweise Chlor, oder einer Methoxygruppe substituiertes Phenyl, bedeutet und X für eine Gruppe der Formel (B) steht.

9. Mittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel I 2-Imidazol-1-yl-2-n-butyl-4'-chloracetophenon, 2-Imidazol-1-yl-2-n-butylacetophenon, 2-Imidazol-1-yl-2-(4-chlorbenzyl)-acetophenon, 2-Imidazol-1-yl-2-benzyl-4'-chloracetophenon oder ein Salz davon ist.

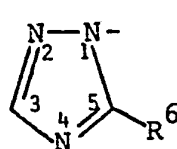
10 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein fungizides Mittel und auf dessen Verwendung zur Bekämpfung von Pilzkrankungen von Pflanzen.

Es sind bereits viele Verbindungen mit fungizider Wirkung bekannt, beispielsweise 1-(2-Halogen-2-phenyläthyl)-imidazole aus der US-PS 3 679 697, 1-substituierte 1,2,4-Triazole aus der US-PS 3 912 752, Triazolyl-O,N-acetale aus der US-PS 3 952 002 und Triazolyl-alkanone und -alkane aus der ZA-PS 754 111.

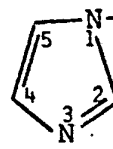
20 Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel, das als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel



30 worin R Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet, Z für $>C=O$ oder ein Ketal, Hydrazone, Semicarbazone oder Oxim für $>C=S$ steht, R^1-R^5 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxygruppe oder eine Nitro- oder Aminogruppe bedeutet und X für eine Gruppe der Formel



oder



worin R^6 Wasserstoff, Halogen oder Alkyl bedeutet, steht, oder ein Salz einer solchen Verbindung enthält.

50 Die hier verwendete Bezeichnung «Kohlenwasserstoffgruppe» bezieht sich auf einwertige organische Reste aus Wasserstoff und Kohlenstoff, die gesättigt oder ungesättigt, gerade- oder verzweigt oder als einfacher Ring vorliegen können. Beispiele dafür sind Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl. Die Kohlenwasserstoffgruppe kann substituiert sein, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatom(e) durch ein oder mehrere andere Atom(e), beispielsweise Halogen, oder eine oder mehrere Gruppe(n) ersetzt ist bzw. sind. Die hier verwendete Bezeichnung «Kohlenwasserstoffoxygruppe» bezieht sich auf eine wie vorstehend definierte Kohlenwasserstoffgruppe, die über ein Sauerstoffatom an das die Gruppe X tragende Kohlenstoffatom gebunden ist.

Ketale, Hydrazone, Semicarbazone und Oxime sind Derivate der Formel $>C=O$.

65 In der Formel I bedeutet R vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1-7 C-Atomen, wie Alkyl, z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, n- und i-Propyl, Butyl, n-, i-, t-Butyl, Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl; Alkenyl, z. B. Allyl; Alkynyl, z. B. Pro-

pnyl; Phenyl; Methylphenyl; Aralkyl. Beispiele für gegebenenfalls substituierte Aralkylgruppen sind gegebenenfalls mit Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Nitro, Trifluormethyl, Cyano oder Methoxy substituiertes Benzyl.

In der Formel I können R^1 – R^5 Halogen, z. B. Fluor, Chlor, Brom, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, wie vorstehend angeführt, Alkoxy, z. B. Methoxy, Äthoxy, Butoxy, Octyloxy, oder Phenyl bedeuten, und R^6 ist zweckmässig Wasserstoff, Brom oder Methyl.

Die Salze von Verbindungen der Formel I können Salze

mit organischen oder anorganischen Säuren, wie Salz-, Schwefel-, Essig- oder Oxalsäure sein.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, z. B. Benzyl, ist, wenn X für eine Gruppe der Formel (B) steht.

Verbindungen der Formel I, worin X für eine Gruppe der Formel (A) steht, werden im nachstehenden als «1,2,4-Triazololderivate», und solche, worin X für eine Gruppe der Formel (B) steht, als «Imidazololderivate» bezeichnet.

In Tabelle 1 sind nützliche 1,2,4-Triazololderivate angeführt.

Tabelle 1

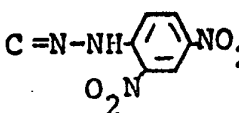
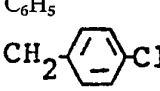
Verbindung, Nr.	R	Z	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Schmelzpunkt °C
1	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	Cl	H	H	H	81–83
2	H	C=O	H	H	Cl	H	H	H	148–150
3	n-C ₆ H ₁₃	C=O	H	H	Cl	H	H	H	70–73
4	n-C ₈ H ₁₇	C=O	H	H	Cl	H	H	H	90–91
5	t-C ₄ H ₉	C=O	H	H	Cl	H	H	H	110–112
6	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	H	H	H	H	113–115
7	C ₂ H ₅	C=O	H	H	H	H	H	H	105–107
8	C ₂ H ₅	C=O	H	H	Cl	H	H	H	84–85
9	CH ₃	C=O	H	H	OCH ₃	H	H	H	103–104
10	i-C ₃ H ₇	C=O	H	H	Cl	H	H	H	65–66
11	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	OCH ₃	H	H	H	116–118
12	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	CH ₃	H	H	H	99–101
13	n-C ₃ H ₇	C=O	H	H	Cl	H	H	H	81–83
14	n-C ₄ H ₉	C=O	Cl	H	Cl	H	H	H	Öl
15	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	H	Cl	H	H	H	120–121
16	CH ₃	C=O	H	H	Cl	H	H	H	84–85
17	n-C ₄ H ₉	C=O	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H	H	57–60
18	t-C ₄ H ₉	C=O	H	H	H	H	H	H	110–112
19	n-C ₄ H ₉	C=O	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	90–98
20	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	F	H	H	H	44–45
21	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	OC ₂ H ₅	H	H	H	114–115
22	H	C=O	OCH ₃	H	H	H	H	H	105–107
23	C ₂ H ₅	C=NOH	H	H	H	H	H	H	141–143
24	n-C ₄ H ₉	C=NOH	H	H	OC ₂ H ₅	H	H	H	166
25	n-C ₄ H ₉	C=NOH	H	H	OCH ₃	H	H	H	135–137
26	n-C ₃ H ₇	C=O	H	H	H	H	H	H	110–112
27	n-C ₃ H ₇	C=O	H	H	OCH ₃	H	H	H	103–105
28	CH ₂ -CH=CH ₂	C=O	H	H	Cl	H	H	H	61–63
29	CH ₂ -C≡CH	C=O	H	H	Cl	H	H	H	105–108
30	H	C=O	H	H	H	H	H	H	115–116
31	n-C ₃ H ₇	C=O	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Öl
32	CH ₃	C=O	H	H	H	H	H	H	94–95
33	n-C ₄ H ₉	C=O	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Öl
34	n-C ₅ H ₁₁	C=O	H	H	H	H	H	H	106–107
35	n-C ₅ H ₁₁	C=O	H	H	Cl	H	H	H	80–81
36	n-C ₃ H ₇	C=NOH	H	H	OCH ₃	H	H	H	144–146
37	n-C ₄ H ₉	C=NOH	H	H	Cl	H	H	H	182–185
38	n-C ₄ H ₉		H	H	Cl	H	H	H	117–119
39	CH ₃	C=O	H	H	n-OC ₄ H ₉	H	H	H	54–56
40	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	n-OC ₄ H ₉	H	H	H	57–59
41	H	C=O	H	H	Br	H	H	H	176–179
42	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	Br	H	H	H	104–107
43	H	C=O	H	NO ₂	H	H	H	H	166–168
44	C ₆ H ₅	C=O	H	H	H	H	H	H	144–145
45		C=O	H	H	H	H	H	H	125–127

Tabelle 1 (Fortsetzung)

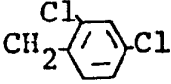
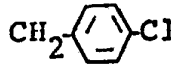
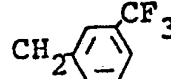
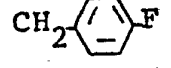
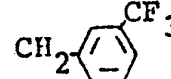
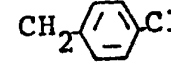
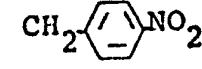
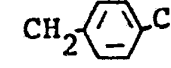
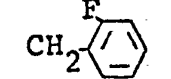
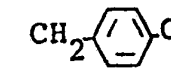
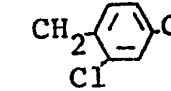
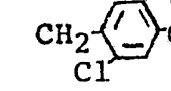
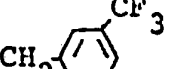
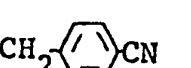
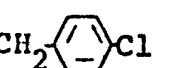
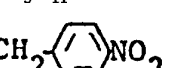
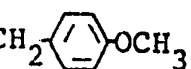
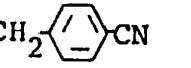
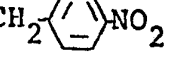
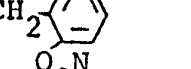
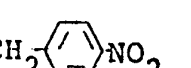
Ver- bindung, Nr.	R	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt °C
46	n-C ₄ H ₉	C=O	H	Cl	Cl	H	H	H	Öl
47		C=O	H	H	H	H	H	H	134–135
48	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	H	H	H	H	H	144–145
49		C=O	H	H	H	H	H	H	125–127
50	n-C ₄ H ₉	C=NNHCONH ₂ · HCl	H	H	Cl	H	H	H	149–151
51	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	H	H	H	Br	73–74
52	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	Cl	H	H	Br	Öl
53	H	C=NNHCONH ₂	H	H	Cl	H	H	H	184–188
54	H	C=O	H	H	H	H	H	Br	125–130
55	H	C=O	H	H	Cl	H	H	Br	171–173
56	H	C=O	Cl	H	H	H	H	H	68
57	H	C=O	F	H	H	H	H	H	102–103
58	n-C ₄ H ₉	C=O	F	H	H	H	H	H	94–96
59	H	C=N-OH	Cl	H	H	H	H	H	163–165
60		C=O	H	H	Cl	H	H	H	99–100
61	H	C=O	H	H	F	H	H	H	121–123
62	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	144–146
63		C=O	H	H	F	H	H	H	80–82
64		C=O	H	H	H	H	H	H	108–110
65		C=O	H	H	H	H	H	H	114–116
66	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	NO ₂	H	H	H	H	135–137
67	C ₂ H ₅	C=O	n-OC ₄ H ₉	H	H	H	H	H	57–61
68		C=O	H	NO ₂	H	H	H	H	135–137
69	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	H	F	H	H	H	82–84
70		C=O	H	H	F	H	H	H	127–129
71		C=O	H	H	F	H	H	H	136–138
72		C=O	H	H	F	H	H	H	90–92
73	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	Cl	H	H	CH ₃	
74		C=O	H	H	F	H	H	H	118,5–120,5
75		C=O	H	H	F	H	H	H	112–114
76		C=O	H	H	Cl	H	H	H	112–113,5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ver- bindung, Nr.	R	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt °C
77		C=O	H	H	Cl	H	H	H	158–160
78		C=O	H	H	Cl	H	H	H	146–148
79		C=O	H	H	Cl	H	H	H	110–112
80		C=O	H	H	Cl	H	H	H	97–98
81		C=O	H	H	Cl	H	H	H	84,5–86,5
82		C=O	H	H	H	H	H	H	152–154
83		C=O	H	H	H	H	H	H	126–128
84	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	OC ₈ H ₁₇	H	H	H	47–49
85		C=O	OCH ₃	H	H	H	H	H	109–111
86	n-C ₄ H ₉	C=O	CH ₃	H	H	H	H	H	Öl
87	n-C ₄ H ₉	C=O	H	OCH ₃	H	H	H	H	Öl
88	i-C ₅ H ₁₁	C=O	H	H	H	H	H	H	64
89	i-C ₅ H ₁₁	C=O	H	H	Cl	H	H	H	73–74
90		C=O	H	H	Br	H	H	H	168–170
91		C=O	H	H	Br	H	H	H	150–152
92	n-C ₄ H ₉	C=O	Cl	H	H	H	H	H	79–81
93		C=O	H	H	Br	H	H	H	113–115
94	n-C ₄ H ₉	C=O	H	CH ₃	H	H	H	H	Öl
95		C=O	Cl	H	H	H	H	H	144–145
96		C=O	F	H	H	H	H	H	147–149
97		C=O	Cl	H	H	H	H	H	110–113
98		C=O	Cl	H	H	H	H	H	164–166

Die chemischen Analysenresultate der vorstehend angeführten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

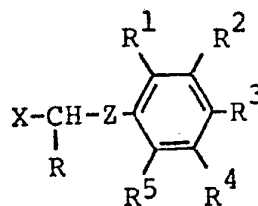
Verbindung Nr.	Analysenresultate					
	C	gefunden H	N	C	Theorie H	N
1	59,5	5,6	15,5	60,5	5,8	15,1
2	54,2	3,7	19,1	54,2	3,6	19,0
3	62,8	6,6	13,5	62,9	6,6	13,8
4	64,9	7,2	12,5	64,8	7,2	12,6
5	60,9	5,8	15,2	60,5	5,8	15,1
6	67,1	6,7	16,5	69,1	7,0	17,3
7	66,8	6,2	19,7	67,0	6,1	19,5
8	57,5	4,9	16,8	57,7	4,9	16,8
9	61,6	5,6	18,2	62,3	5,7	18,2
10	59,0	5,2	15,8	59,2	5,3	15,9
11	66,0	7,0	15,9	65,9	7,0	15,4
12	69,5	7,5	16,4	70,0	7,4	16,3
13	59,1	5,3	15,9	59,2	5,3	15,9
14	53,6	4,8	13,4	53,9	4,8	13,5
15	65,1	4,7	13,4	65,4	4,5	13,4
16	56,2	4,2	17,7	56,1	4,3	17,8
17	60,8	6,5	13,2	63,4	7,0	13,9
18	68,5	7,1	17,2	69,1	7,0	17,3
19	61,1	6,9	12,6	61,2	7,0	12,6
20	64,1	6,2	15,5	64,4	6,1	16,1
21	66,6	7,2	14,7	66,9	7,4	14,6
22	60,4	4,8	19,3	60,8	5,1	19,4
23	62,7	6,1	24,7	62,6	6,1	24,3
24	63,3	7,3	18,7	63,7	7,3	18,5
25	61,8	6,6	19,6	62,5	7,0	19,4
26	68,1	6,6	18,3	68,1	6,6	18,3
27	64,8	6,5	16,5	64,8	6,6	16,2
28	59,8	4,5	16,1	59,7	4,6	16,1
29	60,1	4,0	16,3	60,1	3,9	16,2
30	63,3	4,9	21,3	64,2	4,8	21,4
31	69,4	7,4	16,0	70,0	7,4	16,3
32	65,3	5,4	20,9	65,7	5,5	20,9
33	70,6	7,8	15,4	70,8	7,8	15,5
34	69,9	7,4	16,1	70,0	7,4	16,3
35	60,2	5,7	14,0	61,7	6,2	14,4
36	61,5	6,7	20,4	61,3	6,6	20,4
37	57,4	5,8	19,2	57,4	5,9	19,1
38	52,7	4,5	21,6	52,5	4,4	21,4
39	65,5	6,7	14,8	65,9	7,0	15,4
40	68,8	8,0	13,4	68,5	8,0	13,3
41	44,8	3,0	16,0	45,1	3,0	15,8
42	52,2	5,0	12,9	52,2	5,0	13,0
43	51,2	3,6	24,1	51,7	3,5	24,1
44	73,0	5,2	15,6	73,0	5,0	16,0
45	65,9	4,6	13,7	65,5	4,5	13,5
46	53,9	5,0	13,1	53,9	4,8	13,5
47	59,1	3,7	12,1	59,0	3,8	12,1
48	74,1	5,5	15,2	73,6	5,4	15,2
49	63,3	4,2	17,2	63,4	4,4	17,4
50	48,6	5,1	22,3	48,5	5,4	22,6
51	51,4	4,9	12,8	52,2	5,0	13,0
52	—	—	—	—	—	—
53	47,3	4,1	30,3	47,4	4,0	30,2
54	45,6	3,0	15,8	45,1	3,0	15,8
55	40,1	2,3	14,0	40,0	2,4	14,0
56	54,4	3,6	18,8	54,2	3,6	19,0
57	58,1	3,8	19,9	58,5	3,9	20,5
58	64,8	6,2	16,2	64,4	6,2	16,1
59	50,6	3,9	23,4	50,8	3,8	23,7
60	58,7	3,8	12,1	59,0	3,8	12,1
61	58,0	3,9	20,4	58,5	3,9	20,5
62	74,7	6,8	12,9	75,2	6,6	13,2

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Analysenresultate					
	C	gefunden H	N	C	Theorie H	N
63	59,1	3,68	11,6	59,5	3,58	11,6
64	69,2	4,79	14,2	68,7	4,3	15,0
65	62,8	4,09	12,2	62,6	4,06	12,2
66	62,1	4,4	16,9	63,4	4,4	17,4
67	65,5	7,2	14,2	66,9	7,4	14,6
68	57,2	3,8	15,8	57,2	3,7	15,7
69	68,2	4,9	14,2	69,2	4,8	14,2
70	59,7	4,03	16,4	60,0	3,12	16,5
71	67,0	4,28	17,4	67,5	4,06	17,5
72	64,9	4,19	13,4	65,2	4,15	13,4
73	—	—	—	—	—	—
74	61,8	4,07	12,7	61,9	3,94	12,7
75	56,0	3,29	11,6	56,0	3,30	11,5
76	53,4	3,22	11,0	53,6	3,15	11,0
77	57,0	3,73	15,4	57,2	3,64	15,7
78	63,9	3,91	16,6	64,2	3,86	16,6
79	61,7	3,90	12,6	61,9	3,94	12,7
80	63,9	6,0	14,0	63,2	5,9	13,8
81	56,9	3,49	11,2	56,9	3,43	11,1
82	71,3	4,70	18,1	71,5	4,64	18,5
83	68,7	4,78	14,2	69,2	4,78	14,2
84	71,1	8,9	11,2	71,1	9,0	11,3
85	62,4	4,7	12,2	63,3	4,7	12,3
86	69,3	7,5	15,0	70,0	7,4	16,3
87	65,7	7,1	12,4	65,9	7,0	15,4
88	70,3	7,4	16,4	70,0	7,4	16,3
89	61,8	6,2	14,3	61,8	6,2	14,4
90	51,0	3,3	14,0	50,9	3,3	14,0
91	50,9	3,4	13,8	50,9	3,3	14,0
92	60,7	5,9	15,2	60,5	5,8	15,1
93	55,6	4,3	10,8	56,0	4,2	10,9
94	70,1	7,6	16,4	70,0	7,4	16,4
95	63,7	4,0	16,3	64,2	3,9	16,6
96	60,2	4,0	16,4	60,0	3,9	16,5
97	57,3	3,8	15,1	57,2	3,7	15,7
98	57,1	3,7	15,7	57,2	3,7	15,7

Besonders nützliche 1,2,4-Triazololderivate sind 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon (I), 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon (II), 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-benzyl-4'-chloracetophenon (III).

Die Triazololderivate sind erhältlich durch Reaktion von gegebenenfalls entsprechend substituiertem 1,2,4-Triazol mit einem entsprechenden α -Halogenketon nach einem beliebigen der literaturbekannten Verfahren. Somit kann 1,2,4-Triazol zur Reaktion gebracht werden mit einem α -Halogenketon der Formel



worin X Halogen, vorzugsweise Brom oder Chlor bedeutet.

Die Herstellung kann in gewissen Fällen unter Erhitzung der Reaktanten in Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels erfolgen, wird jedoch vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind nichthydroxyle Lösungsmittel, wie das bevorzugte Acetonitril

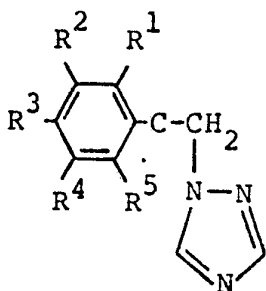
sowie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Tetrahydrofuran.

Hydroxylierte Lösungsmittel, wie Methanol und Äthanol, können unter bestimmten Umständen verwendet werden, wenn die Hydroxylgruppe das Fortschreiten der Reaktion nicht beeinträchtigt. Das Verfahren kann auch in Gegenwart einer Base ausgeführt werden, vorzugsweise jedoch in Gegenwart von überschüssigem Triazol, um freigesetztes HX aus der Reaktion zu entfernen. Andere geeignete Basen sind beispielsweise Natriumhydrid, nicht jedoch bei Verwendung eines hydroxylierten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, Alkalimetallcarbonate, wie Kaliumcarbonat und Alkalimetallhydroxide, wie Kaliumhydroxid. Die Temperatur, bei welcher die Reaktion ausgeführt wird, hängt von den jeweils verwendeten Reaktanten, Lösungsmitteln und Basen ab, wobei jedoch das Reaktionsgemisch im allgemeinen auf Rückflusstemperatur erhitzt wird.

Im allgemeinen umfasst das Herstellungsverfahren Lösen der Reaktanten in einem Lösungsmittel und nach erfolgter Reaktion Abtrennung des erhaltenen Produktes durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Unreagiertes Triazol kann dann durch Lösungsmittelextraktion und Auswaschen des Lösungsmittels mit Wasser entfernt werden. Gewünschtenfalls kann das erhaltene Produkt umkristallisiert oder nach einem anderen Verfahren gereinigt werden.

Das als Ausgangsmaterial verwendete α -Halogenketon kann nach jedem beliebigen der literaturbekannten Verfahren hergestellt werden.

1,2,4-Triazole der Formel I, worin R eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet, können auch durch Behandlung des entsprechenden Triazol-1-yl-acetophenons der Formel



zwecks Einführung der Kohlenwasserstoffgruppe beispielsweise zuerst mit einem Alkalimetallhydrid, wie Natriumhydrid, in einem Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran, unter Bildung des Natriumsalzes und dieses danach beispielsweise mit einem Alkyl- oder Aralkylhalogenid, vorzugsweise einem Bromid oder einem Chlorid, zur Reaktion gebracht werden.

Im allgemeinen umfasst ein solches Herstellungsverfahren Lösen des Triazol-1-yl-acetophenons im Lösungsmittel und Zusatz einer äquivalenten Menge des Alkalimetallhydrids und nach erfolgter Reaktion tropfenweise Zugabe des Alkyl- oder Aralkylhalogenids. Nach der Reaktion kann das Endprodukt durch Einschütten in Wasser abgetrennt und durch Umkristallisation des gebildeten Festkörpers aus einem Lösungsmittel oder des erhaltenen Öls mittels Säulenchromatographie oder einer anderen zweckentsprechenden Methode gereinigt werden.

Das Triazol-1-yl-acetophenon kann hergestellt werden durch Reaktion des entsprechend substituierten Phenacylhalogenids mit einem 1,2,4-Triazol nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren.

2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-1-benzyl-3'-nitroacetophenon (IV) ist erhältlich durch Reaktion von 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-3'-nitroacetophenon mit Benzylchlorid nach einem der vorstehend beschriebene Verfahren.

2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-3'-nitroacetophenon ist erhältlich durch Nitrierung von 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-acetophenon nach einem der literaturbekannten Verfahren.

Die Carbonylderivate können nach jedem beliebigen der literaturbekannten Verfahren hergestellt werden. So können 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon-oxim (V), 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon-2,4-di-nitrophenyl-hydrazone (VI) und 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon-semicarbazone-hydrochlorid (VII) hergestellt werden durch Reaktion von 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon (II) mit den üblichen Carbonyladditionsmitteln.

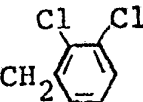
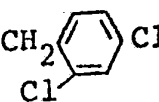
Verbindungen der Formel I, worin R⁶ Brom bedeutet, sind erhältlich durch Bromierung des entsprechenden 1,2,4-Triazol-1-yl-ketons mit den üblichen Bromierungsmitteln, wie Brom oder N-Bromsuccinimid. 2-(5-Brom-2,3,4-triazol-1-yl)-2-n-butyl-acetophenon (VIII) ist somit erhältlich durch Bromierung von 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butylacetophenon mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart eines polyhalogenierten Lösungsmittels, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid. Üblicherweise wird die Reaktion bei Rückflusstemperatur ausgeführt und verläuft besser in Gegenwart eines Initiators, wie Benzoylperoxid.

Nützliche Imidazolderivate sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Verbindung, Nr.	R	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt °C
99	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	H	H	H	H	H	Öl
100		C=O	H	H	F	H	H	H	59-61
101		C=O	H	H	H	H	H	H	Öl
102	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	H	Cl	H	H	H	Öl
103		C=O	H	H	H	H	H	H	Öl
104		C=O	H	H	H	H	H	H	Öl

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung, Nr.	R	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt °C
105	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	H	Br	H	H	H	Öl
106	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	H	H	F	H	H	H	Öl
107		C=O	H	H	F	H	H	H	125–126
108		C=O	H	H	H	H	H	H	97–98
109	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	Cl	H	H	H	Öl
110	n-C ₅ H ₁₁	C=O	H	H	Cl	H	H	H	Öl
111	t-C ₄ H ₉	C=O	H	H	Cl	H	H	H	127–128
112	n-C ₈ H ₁₇	C=O	H	H	Cl	H	H	H	Öl
113	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	H	H	H	H	Öl
114	C ₂ H ₅	C=O	H	H	Cl	H	H	H	Öl
115	H	C=O	H	H	Cl	H	H	H	158–160
116	H	C=O	Cl	H	Cl	H	H	H	Öl
117	H	C=O	H	H	H	H	H	H	115–117
118	n-C ₄ H ₉	C=O	H	H	OCH ₃	H	H	H	Öl
119	CH ₂ C ₆ H ₅	C=O	Cl	H	Cl	H	H	H	Öl

Die chemischen Analysenresultate der vorstehend angeführten Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Verbindung Nr.	Analysenresultate					
	C	H	N	C	H	N
111	65,5	6,1	10,2	65,1	6,2	10,1
115	59,5	4,2	12,6	59,9	4,1	12,7
117	71,1	5,4	14,9	71,0	5,4	15,0
118	67,6	7,1	9,8	70,5	7,4	10,3

Besonders nützliche Imidazolderivate sind 2-Imidazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon (IX), 2-Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon (X) und 2-(Imidazol-1-yl)-2-benzyl-4'-chloracetophenon (XI).

Die Imidazolderivate sind durch Reaktion von Imidazol mit dem entsprechenden α -Halogenketon nach jedem beliebigen der literaturbekannten Verfahren erhältlich, so dass also Imidazol wie vorstehend beschrieben mit einem α -Halogenketon zur Reaktion gebracht werden kann.

Imidazolderivate der Formel I, worin R eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, können ebenfalls durch Behandlung des entsprechenden Imidazolyl-acetophenons, wie vorstehend in bezug auf 1,2,4-Triazolyl-derivate beschrieben, hergestellt werden, beispielsweise durch Alkylierung.

Die Herstellungsmöglichkeiten umfassen somit:

- Reaktion von gegebenenfalls entsprechend substituiertem Imidazol oder 1,2,4-Triazol oder einem Salz davon mit einer Verbindung der Formel I, worin X Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet;
- Einführung einer Kohlenwasserstoffgruppe in eine Verbindung der Formel I, worin R Wasserstoff bedeutet, oder in ein Salz davon, wobei eine Verbindung der Formel I erhalten wird, worin R eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet, oder ein Salz einer solchen Verbindung;

c) Nitrierung einer Verbindung der Formel I, worin R

Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe, nämlich Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl bedeutet, oder ein Salz davon, wobei eine Verbindung der Formel I erhalten wird, worin R Wasserstoff oder Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl und R² eine Nitrogruppe bedeuten;

d) Halogenierung eines unsubstituierten Triazolderivats der Formel I oder eines Salzes davon, wobei eine Verbindung der Formel I erhalten wird, worin X für eine Gruppe der Formel (A) steht, in welcher R⁶ Halogen bedeutet, oder ein Salz davon; wobei gewünschtenfalls, falls nach einem der vorstehenden Verfahren a)–d) eine Verbindung der Formel I erhalten wird, worin Z für C=O steht, oder ein Salz davon, diese Verbindung auf bekannte Art zu einer Verbindung der Formel I umgesetzt werden kann, worin Z ein Derivat von C=O ist, oder zu einem Salz davon.

Die 1,2,4-Triazol- und Imidazolderivate und Ausführungsformen des erfindungsgemässen Mittels, die solche Derivate als aktive Komponente enthalten, sind in einem weiten Bereich gegen Pilzkrankungen von Pflanzen wirksam, beispielsweise gegen:

- Puccinia recondita und andere Verrottungspilze
- Rhizoctonia solani auf verschiedenen Wirtspflanzen
- Tilletia caries von Weizen
- Pyrenophora avenae und P. graminea
- Fusarium spp. und Botrytis cinerea
- auch die meisten pulverigen Mehltauarten, einschliesslich Erysiphe graminis auf Getreide
- Sphaerotheca fuliginea
- Podosphaera leucotricha
- und Uncinula necator
- und andere Pilzkrankungen von wirtschaftlicher Bedeutung.

Ein besonders wertvolles Merkmal der Wirksamkeit der beschriebenen Derivate ist deren systemische Wirkung, d. h.

deren Fähigkeit, sich in einer Pflanze fortzubewegen, um eine Infektion oder Ansteckung an Stellen zu bekämpfen, die von der ursprünglichen Anwendungsstelle des Mittels entfernt sind. Das erfindungsgemässe Mittel kann somit auf den Pflanzgrund, der die Wurzeln einer Pflanze umgibt, auf das Saatgut oder auf andere Stellen der Pflanze, beispielsweise deren Blätter, aufgetragen werden, und wird dann von der Pflanze durch die Wurzeln oder andere Stellen aufgenommen zur Bekämpfung von Pilzen an dieser oder anderen Stellen der Pflanze.

Die beschriebenen Derivate könnten als reine Substanz für die Bekämpfung von Pilzkrankungen verwendet werden, gelangen jedoch im erfindungsgemässen Mittel als aktive Komponente in einer Zubereitung im Gemisch mit einem Träger zum Einsatz.

Verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemässen Mittels können zur Bekämpfung von Pilzkrankungen von Pflanzen durch Behandlung der Pflanzen oder von deren Saatgut auf verschiedene Arten zum Einsatz gelangen, beispielsweise durch direktes Aufbringen auf das Blattwerk einer bereits infizierten oder der Infektion ausgesetzten Pflanze oder auf Sträucher und Bäume, oder auf Pflanzgrund oder andere Wachstumsmedien für bereits vorhandene Pflanzen, Stäucher und Bäume oder vor der Bepflanzung durch Spritzen, Bestäuben oder Aufbringen in Form einer Creme oder Paste. Das Auftragen kann an jeder beliebigen Stelle von Pflanzen, Sträuchern oder Bäumen erfolgen, beispielsweise auf Blattwerk, Stengel, Zweige, Saatgut oder Wurzelwerk, oder auf den die Wurzeln umgebenden Pflanzgrund.

Die hier verwendete Bezeichnung «Behandlung» umfasst alle vorstehend genannten Anwendungsarten, und die hier verwendete Bezeichnung «Pflanze» umfasst ausser Pflanzen Saatgut, Gebüsch und Bäume. Die Verwendung des erfindungsgemässen Mittels umfasst verhindernde, schützende, vorsorgliche und vertilgende Behandlung.

Das erfindungsgemässe Mittel ist für die Verwendung in Landwirtschaft und Gartenbau geeignet, wobei die jeweilige Ausführungsform der Zubereitung vom jeweiligen Verwendungszweck abhängig ist.

Ausführungsformen des erfindungsgemässen Mittels sind zerstäubbares Pulver oder Körner, beispielsweise gewöhnliche oder langsam wirkende Körner, wobei die aktive Komponente mit einem festen Träger vermischt ist, wie Kaolin, Bentonit, Kieselgur, Dolomit, Calciumcarbonat, Talk, pulverisiertes Magnesiumoxid, Walkerde, Gips, Hwitt's Erde, Diatomeenerde, Chinaclay. Zubereitungen für die Behandlung von Saatgut können beispielsweise ein die Haftung der Zubereitung am Saatgut unterstützendes Mittel, wie Mineralöl, enthalten.

Weitere Ausführungsformen umfassen dispergierbare Pulver oder Körner, die zu Unterstützung der Dispergierung in Flüssigkeiten ein Netzmittel enthalten und auch Füll- und Suspendiermittel enthalten können.

Wässrige Dispersionen oder Emulsionen sind erhältlich durch Lösen der aktiven Komponente in einem organischen Lösungsmittel, das Netz-, Dispergier- und/oder Emulgiermittel enthalten kann, und Einarbeitung des erhaltenen Gemischs in Wasser, das ebenfalls Netz-, Dispergier- und/oder Emulgiermittel enthalten kann. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Äthylen-dichlorid, Isopropylalkohol, Propylenglykol, Diacetonalkohol, Toluol, Kerosin, Methyl-naphthalin, Xylole und Trichloräthylen.

Spritzzubereitungen können auch in Form von Aerosolen hergestellt werden, wobei die Zubereitung zusammen mit einem Treibmittel, beispielsweise Fluortrichlormethan oder Dichlordifluormethan, unter Druck in einem Druckbehälter gehalten wird.

Durch Zusatz entsprechender Hilfsmittel, beispielsweise zur Verbesserung der Verteilung, der Haftung und der Regenwasserbeständigkeit auf behandelten Oberflächen, können die

verschiedenen Zubereitungen dem jeweiligen Verwendungszweck besser angepasst werden.

Die Zubereitungen können auch im Gemisch mit Düngemitteln, beispielsweise Stickstoff- oder Phosphordünger, hergestellt werden, vorzugsweise in Form eines gekörnten Düngemittels, wobei die Körner mit der aktiven Komponente beschichtet sind.

Das erfindungsgemäss Mittel kann auch in flüssiger Zubereitung für Tauch- oder Spritzbehandlungen hergestellt werden, im allgemeinen als wässrige Dispersion oder Emulsion, die die aktive Komponente in Gegenwart von Netz-, Dispergier-, Emulgier- und/oder Suspendiermittel enthält. Solche Hilfsmittel können kationaktiv, anionaktiv oder nichtionogen sein. Geeignete kationaktive Mittel sind beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, wie Cetyltrimethylammoniumbromid. Geeignete anionaktive Mittel sind beispielsweise Seifen, Salze von aliphatischen Monoestern von Schwefelsäure, wie Natrium-laurylsulfat, Salze von sulfonierten aromatischen Verbindungen, wie Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-, Calcium- oder Ammonium-lignosulfonat, Butyl-naphthalinsulfonat, Gemische von Natrium-diisopropyl- und -triisopropyl-naphthalinsulfonaten. Geeignete nichtionogene Mittel sind beispielsweise Kondensationsprodukte von Äthylenoxid und Fettalkoholen, wie Oleyl- oder Cetylalkohol, oder Alkylphenolen, wie Octyl- oder Nonylphenol und Octylcresol. Andere geeignete, nichtionogene Mittel sind beispielsweise von langkettigen Fettsäuren und Hexitolanhydriden abgeleitete Teilester und deren Kondensationsprodukte mit Äthylenoxid sowie Lecithine. Geeignete Suspendiermittel sind beispielsweise hydrophile Kolloide, wie Polyvinylpyrrolidon und Natrium-carboxymethylcellulose, sowie Pflanzengummis, wie Akazien- und Tragantgummi.

Zubereitungen für die Verwendung als wässrige Dispersion oder Emulsion werden im allgemeinen in Form eines Konzentrats mit hohem Mengenanteil der aktiven Komponente hergestellt, das vor der Verwendung mit Wasser verdünnt wird. Derartige Konzentrate sollen meist während längerer Zeitdauer lagerbeständig und danach mit Wasser zu wässrigen Zubereitungen verdünnbar sein, die während genügend langer Zeitdauer homogen bleiben, um die Verteilung mittels konventioneller Spritzeinrichtungen zu ermöglichen. Derartige Konzentrate enthalten zweckmässig 10–85 Gew. %, im allgemeinen 25–60 Gew. %, der aktiven Komponente, bezogen auf das Gewicht des Konzentrates. Nach Verdünnung zu einer gebrauchsfertigen wässrigen Zubereitung kann diese je nach dem jeweiligen Verwendungszweck die aktive Komponente in verschiedenen Konzentrationen enthalten, wobei Anwendungskonzentrationen der aktiven Komponente von beispielsweise 0,0005 Gew. % oder 0,01–10 Gew. % zum Einsatz gelangen können.

Das erfindungsgemässe Mittel kann zusätzlich eine oder mehrere andere biologisch wirksame Verbindung(en) wie auch Stabilisierungsmittel, beispielsweise Epoxide, wie Epichlorhydrin, enthalten.

Nachstehend werden beispielsweise Methoden A–N für die Herstellung von Verbindungen der Formel I erläutert. (Analysenresultate = Gew. %.)

Methode A

In einer ersten Stufe wurden 0,02 Mol Brom tropfenweise in 1 h in eine Lösung von 0,02 Mol 4'-Chlorhexanphenon in 20 ml wasserfreiem Diäthyläther von 10–20°C eingerührt. Danach wurde der Äther im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei nach Destillation 2-Brom-4'-chlorhexanphenon mit Siedepunkt 124–126°C/0,04 mm Hg in Form einer hellgelben Flüssigkeit erhalten wurde, wovon 0,02 Mol in einer zweiten Stufe zusammen mit 0,1 Mol 1,2,4-Triazol und 50 ml Acetonitril während 48 h auf Rückflusstemperatur

erhitzt wurden. Das Acetonitril wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 150 ml Chloroform extrahiert, mit 5×100 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei ein Öl erhalten wurde, das beim Verreiben mit 5×50 ml Petroleumäther kristallisierte. Umkristallisation aus Petroläther ergab 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt $81-83^\circ\text{C}$.

Methode B

In einer ersten Stufe wurden in eine Lösung von je 0,03 Mol 1,2,4-Triazol und Triäthylamin in 40 ml Acetonitril bei -15 bis -20°C portionenweise 0,03 Mol 2,4'-Dichloracetophenon mit solcher Geschwindigkeit eingerührt, dass die Temperatur von -20°C eingehalten wurde. Nach Rühren des Reaktionsgemischs bei -20°C während 2 h wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmen gelassen und das Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Nach Entfernung des Acetonitrils und Umkristallisation des festen Rückstandes aus einem Wasser/Äthanol-Gemisch wurde 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt $148-150^\circ\text{C}$ in Form von hellgelben Nadeln erhalten.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3\text{Cl}$

theor.:	C 54,2	H 3,6	N 19,0%
gef.:	C 54,2	H 3,7	N 19,1%

In einer zweiten Stufe wurden 0,5 g Natriumhydrid in 50%iger Suspension in Öl mehrmals mit Petroläther gewaschen, in 5 ml Dimethylformamid suspendiert und dann unter Rühren 0,01 Mol 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-4'-chloracetophenon aus Stufe 1 portionenweise zugegeben und bei Zimmertemperatur während mehreren Stunden gerührt, bis das Aufschäumen aufhörte, wonach 0,01 Mol n-Butylbromid bei Zimmertemperatur tropfenweise in die Lösung eingerührt und die Lösung dann zur Vervollständigung der Reaktion auf $50-60^\circ\text{C}$ erwärmt wurde. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die Lösung in Wasser geschüttet und der gebildete Festkörper abfiltriert, wobei nach Umkristallisation aus Petroläther bei $60-80^\circ\text{C}$ 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt $81-83^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Kristallen erhalten wurde.

Methode C

In einer ersten Stufe wurde in eine Lösung von 0,02 Mol 2-Benzyl-4'-chloracetophenon in 20 Mol wasserfreiem Diäthyläther von $10-20^\circ\text{C}$ innert 1 h tropfenweise 0,02 Mol Brom eingerührt, danach der Äther im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Äther gelöst, mit 2×100 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat und danach 4×100 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation des erhaltenen Festkörpers aus Petroläther bei $60-80^\circ\text{C}$ ergab 2-Brom-2-benzyl-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt $88-90^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Kristallen, wovon in einer zweiten Stufe 0,02 Mol mit 0,1 Mol 1,2,4-Triazol in 50 ml Acetonitril während 48 h auf Rückflusstemperatur erhitzt wurden. Dann wurde das Acetonitril im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 150 ml Chloroform extrahiert, 4×100 ml mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation des Ölrückstandes aus einem Methylenchlorid/Petroläther-Gemisch bei $60-80^\circ\text{C}$ wurde 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-benzyl-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt $120-121^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Methode D

0,5 g 100%iges Natriumhydrid wurden bei Zimmertemperatur in 13 ml wasserfreiem Dimethylformamid suspendiert und

tropfenweise eine Lösung von 0,015 Mol 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-4'-chloracetophenon in 15 ml wasserfreiem Dimethylformamid eingerührt und das Rühren bis zum Aufhören des Aufschäumens fortgesetzt. Dann wurde die Lösung von überschüssigem Natriumhydrid dekantiert und tropfenweise bei -5 bis 0°C eine Lösung von 0,015 Mol Benzylchlorid in 15 ml Dimethylformamid eingerührt. Nach Rühren während 2 h bei Zimmertemperatur wurde die Lösung in Wasser geschüttet und der gebildete Festkörper abfiltriert. Umkristallisation des Festkörpers aus einem Methylenchlorid/Petroläther-Gemisch bei $60-80^\circ\text{C}$ ergab 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-benzyl-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt $120-121^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Kristallen.

Methode E

In einer ersten Stufe wurden 0,45 Mol 1,2,4-Triazol und 0,4 Mol Phenacylchlorid bei Zimmertemperatur in 100 ml Acetonitril gerührt und unter gelindem Kühlen tropfenweise 0,45 Mol Triäthylamin eingerührt, wonach das Reaktionsgemisch während weiteren 4 h bei Zimmertemperatur gerührt wurde. Das ausgefällte Triäthylamin-hydrochlorid wurde abfiltriert und das Acetonitril im Vakuum entfernt, wobei nach Umkristallisation des festen Rückstandes aus einem Äthanol/Wasser-Gemisch 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-acetophenon mit Schmelzpunkt $115-116^\circ\text{C}$ in Form von hellgelben Nadeln erhalten wurde.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3$

theor.:	C 64,2	H 4,8	N 21,4%
gef.:	C 63,3	H 4,9	N 21,3%

In einer zweiten Stufe wurden 0,02 Mol des 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-acetophenons aus Stufe 1 zu einem Gemisch von je 7,5 ml Schwefelsäure konz. und Salpetersäure bei höchstens 10°C gegeben und das Gemisch dann während 1 h auf 50°C und danach während 10 min auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde das Gemisch in 400 l Wasser gegossen, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und der gebildete gelbe Festkörper abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Nach Umkristallisation aus einem Chloroform/Petroläther-Gemisch bei $60-80^\circ\text{C}$ wurde 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-3'-nitroacetophenon mit Schmelzpunkt $166-168^\circ\text{C}$ in Form eines kristallinen Festkörpers erhalten.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$

theor.:	C 51,7	H 3,5	N 24,1%
gef.:	C 51,2	H 3,6	N 24,1%

In einer dritten Stufe wurden 0,24 g Natriumhydrid in 50%iger Suspension in Öl bei $40-60^\circ\text{C}$ mit Petroläther gewaschen und in 150 ml Dimethylformamid suspendiert. Dann wurden in die gekühlte Suspension 0,005 Mol des 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-3'-nitroacetophenons aus Stufe 2 portionenweise eingerührt und das Rühren bis zum Aufhören des Aufschäumens fortgesetzt. In die erhaltene Lösung wurden 0,005 Mol Benzylchlorid bei Zimmertemperatur tropfenweise eingerührt und die Lösung dann nach 2 h Rühren in 50 ml Wasser geschüttet und der gebildete Festkörper abfiltriert. Nach Umkristallisation aus einem Chloroform/Petroläther-Gemisch bei $40-60^\circ\text{C}$ wurde 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-benzyl-3'-nitroacetophenon mit Schmelzpunkt $135-137^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Methode F

Je 0,1 Mol 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon und Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 10 ml Pyridin und 100 ml Methanol während 3 h auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach Entfernung des Methanols im Vakuum wurden 200 ml Wasser zugegeben, wobei nach Umkristallisation des ausgefällten kristallinen Festkörpers aus Toluol 2-

(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon-oxim mit Schmelzpunkt 182–185°C erhalten wurde.

Methode G

Je 0,001 Mol 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon und 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin wurden in 12 ml Methanol während 10 min auf Rückflusstemperatur erhitzt, nach Abkühlung auf Zimmertemperatur mit 0,25 ml Salzsäure konz. versetzt und die Lösung danach auf einem Dampfbad erhitzt. Nach Abkühlung wurde 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon-2,4-dinitrophenyl-hydrazon-hydrochlorid mit Schmelzpunkt 126–128°C in Form gelber Kristalle erhalten, die in 10 ml einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat suspendiert mit 10 ml Äther versetzt und bis zur vollständigen Lösung des Festkörpers stehengelassen wurden. Dann wurde die Ätherschicht mit 2 × 10 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum wurde ein Schaum und nach dessen Umkristallisation aus einem Chloroform/Petroläther-Gemisch bei 60–80°C 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon-2,4-dinitrophenyl-hydrazon mit Schmelzpunkt 117–119°C in Form von gelben Kristallen erhalten.

Methode H

Je 0,005 Mol Semicarbazid-hydrochlorid und 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon und 2 Tropfen Pyridin wurden in einem Gemisch von je 5 ml Wasser und Methanol während einem Tag auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach Abkühlung schied sich ein Öl ab, das nach Umkristallisation aus einem Chloroform/Petroläther-Gemisch bei 60–80°C 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon-semicarbazon-hydrochlorid mit Schmelzpunkt 149–151°C ergab.

Methode I

In einer ersten Stufe wurden in eine Lösung von 0,063 Mol 3,3-Dimethyl-4'-chlorbutanphenon in 50 ml wasserfreiem Diäthyläther bei 10–20°C tropfenweise 0,063 Mol Brom eingerührt und danach der Äther im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei nach Umkristallisation des gebildeten gelben Festkörpers aus Petroläther bei 60–80°C 2-Brom-3,3-dimethyl-4'-chlorbutanphenon mit Schmelzpunkt 77–78°C erhalten wurde, wovon in einer zweiten Stufe 0,0086 Mol und 0,043 Mol 1,2,4-Triazol während 4 h auf 160°C erhitzt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, zu 200 ml Wasser gegeben und mit Methylenchlorid extrahiert, wonach der Extrakt mit 2 × 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid im Vakuum entfernt wurde. Umkristallisation des erhaltenen Festkörpers aus Petroläther bei 60–80°C ergab 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt 110–112°C.

Methode J

0,01 Mol 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-acetophenon wurde in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in einem Zug mit 0,01 Mol N-Bromsuccinimid versetzt. Die Lösung wurde dann unter Zusatz eines geringen Mengenanteils Benzoylperoxid als freie Radikale bildender Katalysator während 15 h auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das Succinimid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedickt. Der Rückstand wurde in 100 ml Petroläther aufgenommen, mit 4 × 70 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Petroläthers und Umkristallisation des halbfesten Rückstands aus Petroläther bei 60–80°C wurde 2-(5-Brom-1,2,4-triazol-1-yl)-2-n-butyl-acetophenon mit Schmelzpunkt 73–74°C in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Methode K

In eine Lösung von 0,02 Mol 4'-Chlorhexanphenon in 20 ml wasserfreiem Diäthyläther wurden bei 10–20°C innert 1 h 0,02 Mol Brom tropfenweise eingerührt. Danach wurde der Petroläther im Vakuum entfernt und die rückständige, hellgelbe Flüssigkeit destilliert, wobei 2-Brom-4'-chlorhexanphenon mit Siedepunkt 124–126°C/0,04 mm Hg erhalten wurde, wovon in einer zweiten Stufe 0,02 Mol und 0,1 Mol Imidazol in 50 ml Acetonitril während 48 h Rückflusstemperatur erhitzt wurde. Das Acetonitril wurde dann im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 150 ml Chloroform extrahiert, der Extrakt mit 5 × 100 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde 2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon in Form eines Öls erhalten.

Methode L

In einer ersten Stufe wurden in eine Lösung von 0,063 Mol 3,3-Dimethyl-4'-chlorbutanphenon in 50 ml wasserfreiem Diäthyläther bei 10–20°C innert 1 h tropfenweise 0,063 Mol Brom eingerührt. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum wurde ein gelber Festkörper und nach dessen Umkristallisation aus Petroläther bei 60–80°C 2-Brom-3,3-dimethyl-4'-chlorbutanphenon mit Schmelzpunkt 77–78°C erhalten, wovon in einer zweiten Stufe 0,0086 Mol und 0,043 Mol Imidazol während 4 h auf 160°C erhitzt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, zu 200 ml Wasser gegeben und mit Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wurde mit 2 × 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid im Vakuum entfernt, wobei nach Umkristallisation des erhaltenen Festkörpers aus Petroläther bei 60–80°C 2-(Imidazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt 127–128°C erhalten wurde.

Methode M

0,02 Mol 2-Brom-2-benzyl-4'-chloracetophenon und 0,1 Mol Imidazol wurden in 50 ml Methanol während 6 h auf Rückflusstemperatur erhitzt. Danach wurde das Methanol im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Diäthyläther aufgenommen, mit 4 × 100 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels ergab ein orangefarbenes Öl, aus welchem nach Reinigung durch Säulenchromatographie auf Siliciumdioxid und Eluierung mit Äthylacetat 2-(Imidazol-1-yl)-2-benzyl-4'-chloracetophenon in Form eines hellgelben Öls erhalten wurde.

Methode N

In einer ersten Stufe wurden 0,5 Mol 4'-Chlorphenacylbromid und 2 Mol Imidazol in 200 ml Methanol bei 0°C während 3 h gerührt. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt, der Rückstand in 500 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit 6 × 250 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation des erhaltenen Festkörpers aus Methanol wurde 2-(Imidazol-1-yl)-4'-chloracetophenon mit Schmelzpunkt 158–160°C in Form von hellbraunen Nadeln erhalten.

In einer zweiten Stufe wurden 0,5 g 100%iges Natriumhydrid bei Zimmertemperatur in 15 ml wasserfreiem Dimethylformamid suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0,015 Mol des 2-(Imidazol-1-yl)-4'-chloracetophenons aus Stufe 1 in 15 ml wasserfreiem Dimethylformamid versetzt und das Rühren bis zum Aufhören des Aufschäumens fortgesetzt. Dann wurde die Lösung von überschüssigem Natriumhydrid dekantiert und unter Rühren bei -5 bis 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 0,015 Mol Benzylchlorid in 15 ml Dimethylformamid versetzt. Nach Rühren wäh-

rend weiteren 2 h bei Zimmertemperatur wurde die Lösung in Wasser gegossen und das ausgefällte Öl in Petroläther aufgenommen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Petroläthers durch Säulenchromatographie auf Siliciumdioxid gereinigt und mit Äthylacetat eluiert, wobei 2-(Imidazol-1-yl)-2-benzyl-4'-chloracetophenon in Form eines hellgelben Öls erhalten wurde.

Beispiel 1

Ein emulgierbares Konzentrat wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehenden Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Rühren bis zur vollständigen Lösung sämtlicher Komponenten.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon	10
Äthylen-dichlorid	40
Calcium-dodecylbenzosulfat	5
«Lubrol» L	10
«Aromasol» H	35

Beispiel 2

Eine Zubereitung in Form von in einer Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, leicht dispergierbaren Körnern wurde durch Vermahlen der nachstehend erstgenannten drei Komponenten in Gegenwart von Wasser und anschließende Beimischung des Natriumacetats hergestellt, wobei das erhaltene Gemisch getrocknet und zur Erzielung der erwünschten Korngröße durch ein Sieb einer Maschenweite von 0,152–0,353 mm getrieben wurde.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon	50
«Dispersol» T	25
«Lubrol» APN 5	1,5
Natriumacetat	23,5

Beispiel 3

Zur Bildung einer pulverförmigen, in Flüssigkeiten leicht dispergierbaren Zubereitung wurden die nachstehenden Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen miteinander vermahlen.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon	45
«Dispersol» T	5
«Lissapol» NX	0,5
«Cellofas» B600	2
Natriumacetat	47,5

Beispiel 4

Die nachstehend angeführte aktive Komponente wurde zur Herstellung einer körnigen Zubereitung in einem Lösungsmittel gelöst und die erhaltene Flüssigkeit auf gekörnten China-Clay gespritzt, wonach das Lösungsmittel verdampfen gelassen wurde, so dass eine Zubereitung der nachstehenden gewichtsmässigen Zusammensetzung resultierte.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon	5
Chinaclay Granulat	95

Beispiel 5

Eine für die Behandlung von Saatgut geeignete Zubereitung wurde durch Vermischen der nachstehenden Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen hergestellt.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon	50
Mineralöl	2
Chinaclay	48

Beispiel 6

Eine zum Zerstäuben geeignete pulverförmige Zubereitung wurde durch Vermischen der nachstehend angegebenen aktiven Komponente mit Talk in den angegebenen Mengenanteilen hergestellt.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon	5
Talk	95

Beispiel 7

Eine an Oberflächen haftende flüssige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermahlen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen in einer Kugelmühle und Suspendierung des erhaltenen Gemischs in Wasser.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon	40
«Dispersol» T	10
«Lubrol» APN 5	1

Beispiel 8

Eine dispergierbare, pulverförmige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Vermahlen des Gemischs bis zur gründlichen Vermischung.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon	25
«Aerosol» OT/B	2
«Dispersol» A.C.	5
Chinaclay	28
Siliciumdioxid	40

Beispiel 9

Eine dispergierbare, pulverförmige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehend angeführten

Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Vermahlen des Gemischs bis zur gründlichen Vermischung.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	25
«PERMINAL» BX	1
«Dispersol» T	5
Polyvinylpyrrolidon	10
Siliciumdioxid	25
Chinaclay	34

Beispiel 10

Eine dispergierbare, pulverförmige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Vermahlen des Gemischs bis zur gründlichen Vermischung.

	Gew. %
2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	25
«Aerosol» OT/B	2
«Dispersol» A	5
Chinaclay	68

Beispiel 11

Ein emulgierbares Konzentrat wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Rühren des Gemischs bis zur vollständigen Lösung sämtlicher Komponenten.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	10
Äthylen-dichlorid	40
Calcium-dodecylbenzolsulfonat	5
«Lubrol» L	10
«Aromasol» H	35

Beispiel 12

Eine Zubereitung in Form von in einer Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, leicht dispergierbaren Körnern wurde durch Vermahlen der nachstehend erstgenannten drei Komponenten in Gegenwart von Wasser und anschliessende Beimischung des Natriumacetats hergestellt, wobei das erhaltene Gemisch getrocknet und zur Erzielung der erwünschten Korngrösse durch ein Sieb einer Maschenweite von 0,152 bis 0,353 mm getrieben wurde.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	50
«Dispersol» T	5
«Lissapol» NX	0,5
«Cellofas» B600	2
Natriumacetat	47,5

Beispiel 13

Die nachstehend angeführte aktive Komponente wurde zur Herstellung einer körnigen Zubereitung in einem Lösungsmit-

tel gelöst und die erhaltene Flüssigkeit auf gekörnten China-Clay gespritzt, wonach das Lösungsmittel verdampfen gelassen wurde, so dass eine Zubereitung der nachstehenden gewichtsmässigen Zusammensetzung resultierte.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	5
Chinaclay Granulat	95

Beispiel 14

Eine für die Behandlung von Saatgut geeignete Zubereitung wurde durch Vermischen der nachstehenden Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen hergestellt.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chlor-acetophenon	50
Mineralöl	2
Chinaclay	48

Beispiel 15

Eine zum Zerstäuben geeignete pulverförmige Zubereitung wurde durch Vermischen der nachstehend angegebenen aktiven Komponente mit Talk in den angegebenen Mengenanteilen hergestellt.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	5
Talk	95

Beispiel 16

Eine an Oberflächen haftende flüssige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermahlen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen in einer Kugelmühle und Suspendierung des erhaltenen Gemischs in Wasser.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	40
«Dispersol»	10
«Lubrol»	1

Beispiel 17

Eine dispergierbare, pulverförmige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Vermahlen des Gemischs bis zur gründlichen Vermischung.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	25
«Aerosol» OT/B	2
«Dispersol» A.C.	5
Chinaclay	28
Siliciumdioxid	40

Beispiel 18

Eine dispergierbare, pulverförmige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Vermahlen des Gemischs bis zur gründlichen Vermischung.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chlor-acetophenon	25
«PERMINAL» BX	1
«Dispersol» T	5
Polyvinylpyrrolidon	10
Siliciumdioxid	25
Chinaclay	34

Beispiel 19

Eine dispergierbare, pulverförmige Zubereitung wurde hergestellt durch Vermischen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen und Vermahlen des Gemischs bis zur gründlichen Vermischung.

	Gew. %
2-(Imidazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chlor-acetophenon	25
«Aerosol» OT/B	2
«Dispersol» A	5
Chinaclay	68

Nachstehend sind erläuternde Hinweise in bezug auf die in den Beispielen unter Ihren Handelsmarken angeführten Hilfsmittel zusammengefasst:

«Lubrol» L	ein Kondensat von 1 Mol Nonylphenol und 13 Mol Äthylenoxid
«Aromasol» H	ein Lösungsmittelgemisch von Alkylbenzolen
«Dispersol» T und AC	ein Gemisch von Natriumsulfat und einem Kondensat von Formaldehyd und Natriumnaphthalinsulfonat
«Lubrol» APN 5	ein Kondensat von 1 Mol Nonylphenol und 5,5 Mol Naphthalinoxid
«Cellofas» B600	ein Natrium-carboxymethylcellulose-Verdickungsmittel
«Lissapol» NX	ein Kondensat von 1 Mol Nonylphenol und 8 Mol Äthylenoxid
«Aerosol» OT/B	Dioctyl-natrium-sulfosuccinat
«Perminal» BX	ein Natrium-alkylnaphthalin-sulfonat

Beispiel 20

Die Wirkung der Triazolderivate als aktive Komponente des erfindungsgemässen Mittels wurde gegen eine Anzahl verschiedener Pilzkrankungen des Blattwerks von Pflanzen geprüft. Für die Prüfung wurde das Blattwerk von infizierten bzw. nicht infizierten Pflanzen mit einer Lösung gespritzt, die 100 ppm (Gewichtsteile/Mio Gewichtsteile) des zu prüfenden Derivats enthielt, wobei auch der Pflanzgrund dieser Pflanzen mit einer gleichen Lösung getränkt wurde.

Je nach der jeweiligen Prüfung wurden die Pflanzen vor oder nach der Behandlung mit der zu prüfenden Lösung mit der jeweiligen Erkrankungsart infiziert und danach in Abhängigkeit der jeweiligen Krankheitsart nach einer Anzahl von Tagen beurteilt, wobei das Ausmass der Erkrankung visuell

festgestellt und mit einer Note entsprechend der nachstehenden Graduierung bezeichnet wurde.

Die verschiedenen Krankheitsarten und die damit als Prüfpflanze verwendeten Pflanzen, die Zeitdauer in Tagen zwischen der Behandlung und der visuellen Beurteilung sowie Codebuchstaben der Krankheiten sind in Tabelle 5 und die geprüften Verbindungen gemäss der Numerierung in Tabelle 1 sowie die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 6 angeführt.

Graduierung

Prüfnote	Ausmass der Erkrankung %
0	61–100
1	26–60
2	6–25
3	0–5
4	0

Tabelle 5

Krankheitsart und Prüfpflanze	Prüfdauer Tage	Codebuchstabe der Krankheitsart
1. Puccinia recondita Weizen	10	A
2. Phytophthora infestans Tomaten	3	B
3. Plasmopara biticola Reben	7	C
4. Piricularia oryzae Reis	7	D
5. Botrytis cinerea Tomaten	5	E
6. Erysiphe graminis Gerste	7	F
7. Podosphaera leucotricha Apfelbaum	7	G

Tabelle 6

Verbindung Nr.	A	B	C	D	E	F	G
1	2	0	—	2	3	4	4
2	0	0	—	1	0	0	2–3
3	0	0	—	0	P	0	1
4	0	0	—	0	0	3–4	0–2
5	2–3	0	—	1–3	4	4	4
6	3	0	—	0	1	3	—
7	0	0	—	0	0	3	—
8	3	0	—	2	0	4	—
9	0	0	—	0	0	3	—
10	2	1	—	0	3	4	—
11	1–3	1	—	1	0	3	—
12	0	2–3	—	0	0–2	4	—
13	2	0	—	1	0	4	—
14	1	0	—	0–1	2	3	—
15	3	0	—	0	0	4	—
16	3	0	—	0	0	4	—
17	0	0	—	0	0–1	3–4	—
18	3	4	—	—	3–4	3	—
19	2	0	0	—	0	2–3	—
20	4	3	—	—	1–3	3	—

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	A	B	C	Krankheitsart		F	G
				D	E		
21	0	—	—	2	1	4	—
22	1	—	—	0	1	3	—
23	0	—	—	0	0	2–3	—
24	0	0	—	0	0	3	—
25	2	0	—	0	0	4	—
26	3	2	2	0	0	4	—
27	2	4	3	2	1	4	—
28	2	0	4	0	0	4	—
29	3	0	4	—	0	4	—
30	0	1	0	3	0	2	—
31	0	0	0	3	0	3	—
32	0	3	1	3	0	2	—
33	0	0	0	0	2	3	—
34	2	2	0	1	3	4	—
35	1	2	3	1	1	4	—
36	1	0	0	3	2	0	—
37	0	1	0	3	1	4	—
38	0	0	0	2	3	4	—
39	0	3	0	3	1	1	—
40	2	2	0	2	2	4	—
41	0	3	—	0	—	4	—
42	0	0	—	3	—	4	—
43	0	0	—	2	0	3	—
44	0	3	0	3	3	3	—
45	2	0	0	0	0	4	—
46	0	0	0	0	0	4	—
47	0	1	0	0	0	4	—
48	3	0	0	0	0	4	—
49	4	1	0	0	0	4	—
50	0	1	—	0	1	3	—
51	0	0	—	1	—	0	—
52	0	1	—	2	—	4	—
53	0	0	—	0	0	4	—
54	0	1	—	1	0	1	—
55	0	0	—	1	0	1	—
56	0	0	1	3	0	4	—
57	0	2	3	0	0	4	—
58	4	0	—	1	0	4	—
59	1	1	—	2	0	4	—
60	3	1	2	0	0	4	—
61	2	1	3	0	0	4	—
62	3	1	0	0	0	4	—
63	1	0	—	0	0	4	—
64	4	0	—	0	0	4	—
65	0	0	—	0	0	3	—
66	0	3	—	1	0	3	—
67	0	3	—	1	3	4	—
68	1	—	—	0	1	4	—
69	4	3	2	0	0	4	—
70	4	1	0	—	0	4	—
71	4	4	0	—	0	4	—
72	3	1	0	—	2	4	—
73	—	2	—	0–2	2–3	4	—
74	4	1	2	3	1	4	—
75	4	1	0	0	0	4	—
76	3	0	0	0	2	4	—
77	4	0	1	0	0	4	—
78	3	0	0	1	1	4	—
79	4	0	0	0	3	4	—
80	3	0	0	0	4	4	—
81	2	0	0	0	0	4	—
82	4	1	3	0	0	4	—

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	A	B	C	Krankheitsart		F	G
				D	E		
83	2	1	0	0	0	4	—
84	0	0	0	0	0	3	—
85	4	1	0	0	0	4	—
86	3	0	3	0	0	4	—
87	0	0	3	0	0	4	—
88	4	3	0	0	0	4	—
89	3	0	0	1	1	4	—
90	3	1	0	1	—	—	—
91	1	0	0	2	0	—	—
92	3	3	1	3	3	4	—
93							
94					2	4	
95	1	0	0	1	0	4	—
96	1	0	1	1	0	4	—
97	0	0	0	1	0	4	—
98					1	4	

Tabelle 7

25 Wirkung des Tränkens des Wurzelbereichs im Vergleich zur Spritzbehandlung gegen verschiedene Arten von pulverigem Mehltau bei einem Intervall von 2 Tagen zwischen Behandlung und Infizierung der Prüfpflanzen

30 Krankheitsart und Art der Behandlung	Beurteilungsnote als Durchschnitt von 3 Prüftöpfen bei Verwendung von 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon als aktive Komponente			
	Konzentration der aktiven Komponente in ppm			
	50	25	10	5
40 Podosphaera leucotricha				
Spritzbehandlung	4	4	3	1
Wurzeltränkung	4	1	0	0
Erysiphe graminis, Weizen				
45 Spritzbehandlung	0	0	0	0
Wurzeltränkung	3	2	2	2
Erysiphe graminis, Gerste				
50 Spritzbehandlung	1	1	2	1
Wurzeltränkung	4	4	3	2

Tabelle 8

55 Wirkung als schützende Spritzbehandlung gegen verschiedene Arten von pulverigem Mehltau und Verrottungserkrankungen

Krankheitsart	Beurteilungsnote bei Verwendung von 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-t-butyl-4'-chloracetophenon in einer Konzentration von 100 ppm für die schützende Spritzbehandlung
60 Erysiphe graminis, Weizen	4
Podosphaera leucotricha	4
65 Botrytis cinerea	4
Puccinia recondita	2–3*

* in Kombination mit Wurzeltränkung.

Aus den Tabellen 7 und 8 geht hervor, dass die Triazolderivate besonders wirksam sind gegen einen weiten Bereich von pulverigen Mehltauarten und andere Erkrankungen.

Tabelle 9
Wirksamkeit als Wurzel-Tränkbehandlung gegen pulverige Mehltauarten auf Weizen und Gerste
Intervall von 4 Tagen zwischen Behandlung und Infizierung der Prüfpflanzen. Die Beurteilungsnoten sind der Durchschnitt von 2 Versuchstöpfen

Geprüfte Wirksubstanz: 2-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-butyl-4'-chloracetophenon			«Ethirimol»*	
Anwendungs- konzentration, ppm	pulveriger Mehltau Weizen	Gerste	pulveriger Mehltau Weizen	Gerste
50	4	4	4	4
25	4	4	3	3
12,5	3	4	2	3
6,3	2,5	4	1,5	2,5
3,1	1,0	3	0,5	0,5

* «Ethirimol» ist Verbindung Nr. 30 in Tabelle I der GB-PS 1 182 584.

Aus Tabelle 9 geht hervor, dass die im erfindungsgemässen Mittel als aktive Komponente verwendete Verbindung der Formel I bei pulverigem Mehltau auf Weizen und Gerste bei geringeren Anwendungskonzentrationen als das handelsübliche, wohlbekannte Pyrimidin-Fungizid gemäss GB-PS 1 182 584 bessere Resultate ergibt.

Beispiel 21

Nach dem in Beispiel 20 beschriebenen Vorgehen wurde auch die Wirkung der Imidazolderivate als aktive Komponente in Ausführungsformen der erfindungsgemässen Mittels gegen Erkrankungen des Blattwerks von Pflanzen geprüft. Die für die Versuche eingesetzten Krankheitsarten entsprechen den Codebuchstaben gemäss Tabelle 5. Prüfpflanzen, die jeweils als aktive Komponente geprüfte Verbindung gemäss der Nummerierung in Tabelle 3 und deren Anwendungskonzentration sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengefasst.

Tabelle 10
Wirkung als Wurzeltränkung und Spritzbehandlung gegen verschiedene Arten von Pilzerkrankungen des Blätterwerks
2-Tage-Intervall zwischen Behandlung und Infizierung

Krankheitsart	aktive Komponente Verbindung Nr. Anwendungskonzentration, ppm	109		Beurteilungsnote 110		112	111
		100	50	100	50	100	100
Podosphaera leucotricha	3	2-3	3	3	2-3	—	
Erysiphe graminis, Weizen	4	3-4	4	3-4	2-3	3	
Erysiphe graminis, Gerste	3	3	—	—	0	0	
Puccinia recondita	3	2-3	3	3	0	—	
Botrytis cinerea	3	0	3	1	0	0	
Puccinia hordei	3	3	—	—	—	—	

Tabelle 11

Ver- bindung Nr.	Krankheitsart					
	A	B	C	D	E	F
99	4	0	0	0	3	3
100	3	0	0	1	3	4
101	3	0	0	3	0	4
102	3	0	3	1	0	4
103					2	4
104					2	4
105					3	4
106					1	4
107					1	4
108					4	4
109	3	0	0	0	3	3
110	2	0	0	0	3	4
111	0	0	0	0	0	3
112	0	0	0	—	0	3
113	4	0	—	0	4	4
114	0	0	—	0	3	4
115	0	0	—	2	0	0
116	0	0	0	2	3	4
117	1	0	0	1	3	1
118	3	0		0	3	4
119					3	4

Aus Tabelle 10 und 11 geht hervor, dass die Imidazolderivate als aktive Komponente im erfindungsgemässen Mittel gegen einen weiten Bereich von Pilzerkrankungen des Blattwerks von Pflanzen wirksam sind.