



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 564 A5

4(51) A 01 N 43/50
A 01 N 43/653
A 01 N 41/10
A 01 N 31/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 286 191 0
(31) P3501245.5

(22) 14.01.86
(32) 16.01.85

(44) 27.01.88
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Jäger, Gerhard, Dr.; Jautelat, Manfred, Dr.; Arlt, Dieter, Dr.; Reinicke, Paul, Dr.; Brandes, Wilhelm, Dr.;
Hänßler, Gerd, Dr., DE

(73) Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(54) Fungizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel für die Anwendung als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft, insbesondere zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten in Getreide-, Reis- und Obstkulturen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit starker fungizider Wirkung. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen fungiziden Mitteln Verbindungen der Formel (I) angewandt, worin

X für Stickstoff und die CH-Gruppe steht,

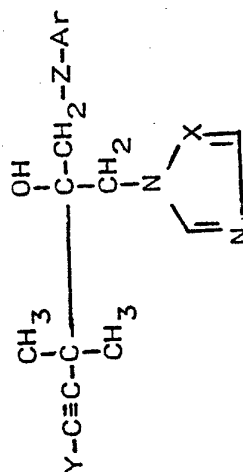
Y für Wasserstoff, Brom und Jod steht,

Z für Sauerstoff, Schwefel, die -SO- und die
-SO₂-Gruppe steht, und Ar für gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht,

und deren physiologisch verträglichen

Säureadditionssalzen und Metallsalzkomplexen. Formel (I)

(I)



Berlin, den 3. 7. 1986

AP A 01 N/286 191-0

66 383/18

Fungizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mittel mit einem Gehalt an neuen Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinolen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Fungizide in der Landwirtschaft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt geworden, daß substituierte 1-Hydroxy-alkyl-azolyl-Derivate fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z. B. EP-A 0 084 834). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Anwendungskonzentrationen, nicht immer voll befriedigend.

Ziel der Erfindung

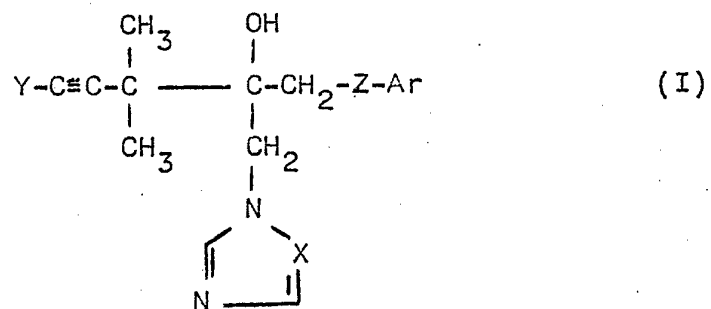
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit starker fungizider Wirkung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in fungiziden Mitteln geeignet sind.

- 1a -

Es wurden nun die neuen Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinole der allgemeinen Formel (I)



in welcher

X für Stickstoff und die -CH-Gruppe steht,

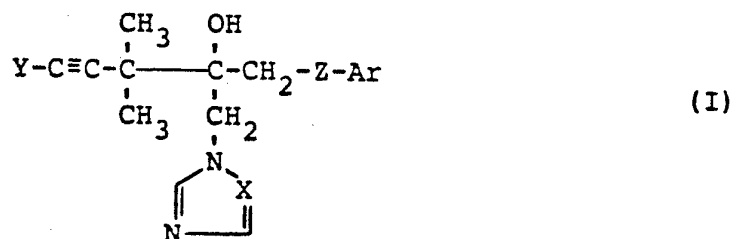
Y für Wasserstoff, Brom und Jod steht,

Z für Sauerstoff, Schwefel, die -SO- und die -SO₂-
5 Gruppe steht, und

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalze
und Metallsalzkomplexe gefunden.

Man erhält die Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinole der
10 Formel (I)



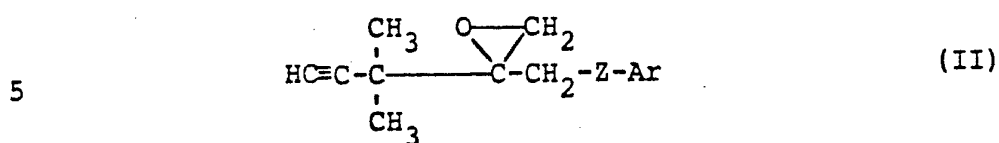
in welcher

X für Stickstoff und die -CH-Gruppe steht,

Y für Wasserstoff, Brom und Jod steht,

Z für Sauerstoff, Schwefel, die -SO- und die -SO₂- Gruppe steht, und

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe, wenn man Oxiran-Derivate der Formel (II)



in welcher

Z und Ar die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit Azolen der Formel (III)

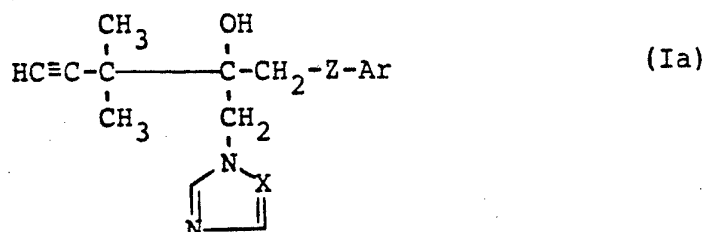


10 in welcher

X die obengenannte Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und einer Base zur Umsetzung bringt, und gegebenenfalls die dabei erhaltenen Verbindungen der Formel (Ia) (das sind

solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen Y für Wasserstoff steht)



in welcher

- 5 X, Z und Ar die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit Brom oder Jod gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels halogeniert, und weiterhin gegebenenfalls noch an die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine

- 10 Säure oder ein Metallsalz addiert.

Die neuen Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinole der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe weisen starke fungizide Eigenschaften auf. Überraschenderweise zeigen dabei die erfindungsgemäßen Verbindungen eine erheblich höhere fungizide Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten 1-Hydroxyalkyl-azolyl-Derivate. Die neuen Verbindungen stellen daher eine Bereicherung des Standes der Technik dar.

15

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugt diejenigen, in denen

5 Ar für Phenyl und für Naphthyl steht, wobei die genannten Reste substituiert sein können durch Halogen, durch Alkyl, Alkoxy und Alkylthio mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, durch Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit jeweils bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 5 Halogenatomen, durch
10 gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl oder Phenoxy und schließlich durch die Gruppen $\text{CH}_3\text{-O-N=CH-}$ und $\text{CH}_3\text{-O-N=C(CH}_3\text{)-}$, und

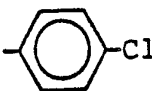
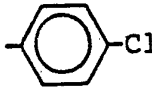
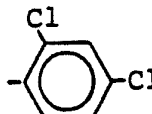
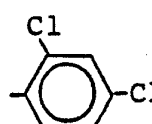
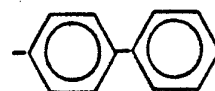
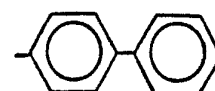
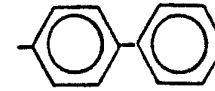
X, Y und Z die in der Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung besitzen.

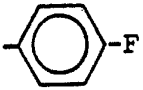
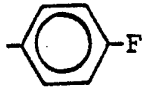
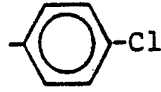
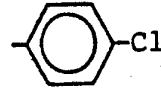
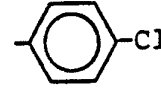
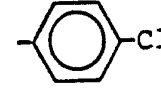
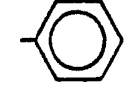
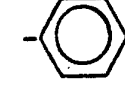
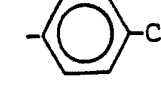
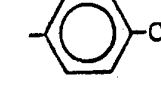
15 Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen

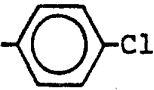
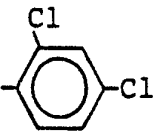
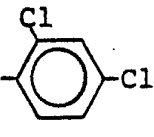
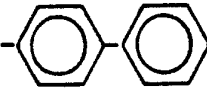
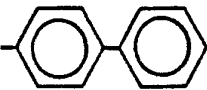
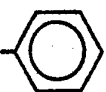
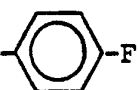
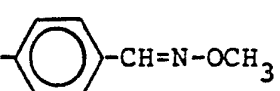
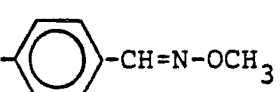
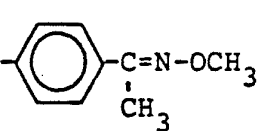
Ar für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach durch Fluor und Chlor, durch Methyl, Ethyl und Isopropyl, durch Halogenmethyl mit 1 bis 3 Fluor- oder Chloratomen, durch Methoxy, Methylthio,
20 Trifluormethoxy und Trifluormethylthio und/oder durch die Gruppen $\text{CH}_3\text{-O-N=CH-}$ und $\text{CH}_3\text{-O-N=C(CH}_3\text{)-}$, sowie einfach durch Phenyl oder Phenoxy substituiert sein kann, wobei die beiden letztgenannten Reste ihrerseits gegebenenfalls ein- bis dreifach
25 durch Fluor und Chlor substituiert sein können, und

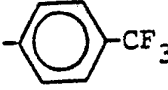
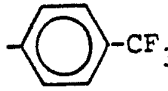
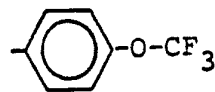
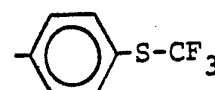
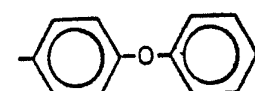
X, Y und Z die in der Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung besitzen.

Im einzelnen seien beispielhaft - neben den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen - die
5 folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) genannt:

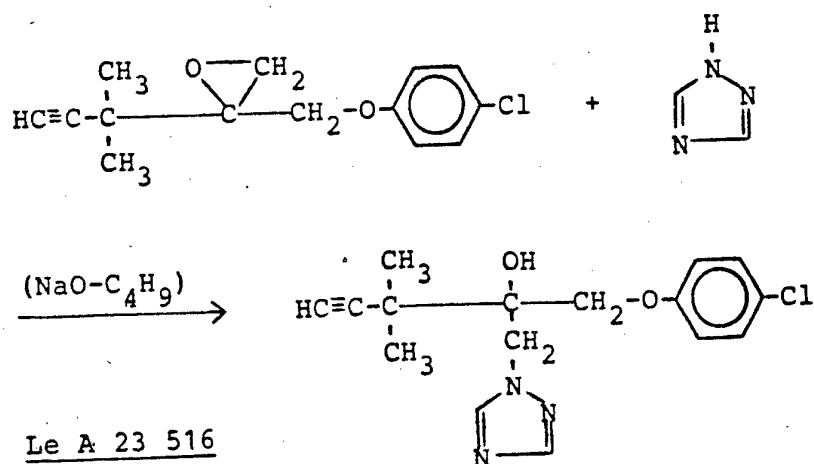
X	Y	Z	Ar
CH	H	O	
CH	J	O	
CH	H	O	
CH	J	O	
CH	H	O	
CH	J	O	
CH	Br	O	

X	Y	Z	Ar
CH	H	O	
CH	I	O	
CH	H	S	
CH	I	S	
N	H	S	
N	I	S	
N	H	S	
N	I	S	
N	H	SO	
N	H	SO ₂	

X	Y	Z	Ar
N	I	SO ₂	
N	I	O	
N	Br	O	
N	Br	O	
N	I	O	
N	H	O	
N	I	O	
N	H	O	
N	I	O	
N	H	O	

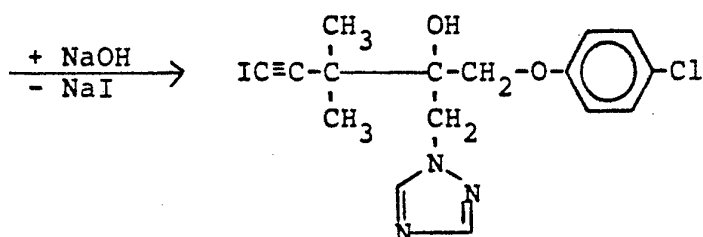
X	Y	Z	Ar
N	H	O	
N	I	O	
N	H	O	
N	H	O	
N	H	O	

Verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) beispielsweise 2-(4-Chlor-phoxymethyl)-2-(3-methyl-1-butin-3-yl)-oxiran und 1,2,4-Triazol in Gegenwart von Natrium-butanolat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



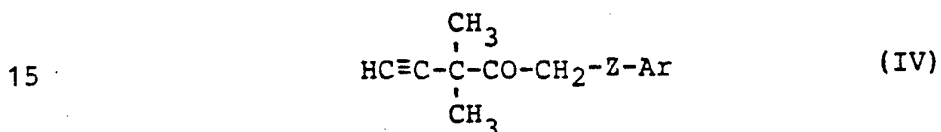
Le A 23 516

Halogeniert man die so erhaltene Verbindung beispielsweise mit Jod in Gegenwart von Natronlauge, so lässt sich dies wie folgt wiedergeben:



- 5 Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Oxiran-Derivate sind durch die allgemeinen Formel (II) definiert. In dieser Formel haben Z und Ar vorzugsweise die Bedeutungen, die schon bei Besprechung der Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden.
- 10

Die Oxiran-Derivate der Formel (II) lassen sich nach allgemein bekannten Methoden herstellen (siehe hierzu EP-A 0 084 834. So lassen sich beispielsweise die entsprechenden Ketone der Formel (IV)

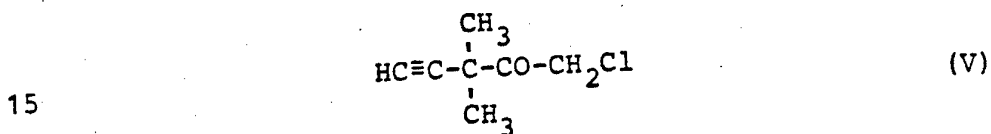


in welcher

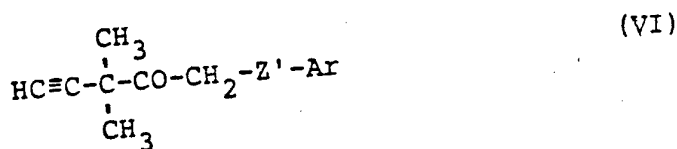
Z und Ar die oben angegebene Bedeutung besitzen,

- entweder (a) mit Dimethyloxosulfonium-methylid in Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylsulfoxid, im Temperaturbereich zwischen +20 und 80°C umsetzen, oder aber (b) mit Trimethylsulfonium-methylsulfat in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, wie z.B. Acetonitril, und in Gegenwart einer Base, wie z.B. Natrium-methylat, im Temperaturbereich zwischen 0 und 60°C zur Reaktion bringen (vgl. hierzu die zitierte EP-A und die Angaben in J. Amer. Chem. Soc. 87, Seite 1363 - 1364 (1965) mit weiteren Einzelheiten).

Die Ketone der Formel (IV) werden ebenfalls in bekannter Weise erhalten, indem man 1-Chlor-3,3-dimethyl-4-pentin-2-on der Formel (V)



- mit Phenolen oder Thiophenolen in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie Kaliumcarbonat, und eines Verdünnungsmittels, wie Aceton, im Temperaturbereich zwischen +40 und 100°C umgesetzt (bekannte Ether-Synthese nach Williamson). Die dabei erhaltenen Verbindungen der Formel (VI)



in welcher

Z' für Sauerstoff oder Schwefel steht und

Ar die weiter oben angegebenen Bedeutungen besitzt,

5 können im Falle der Schwefel-Verbindungen noch in die Stufe der Sulfoxide und Sulfone überführt werden. Man arbeitet dabei in allgemein üblicher Weise und führt die Oxidation beispielsweise mit Benzoylperoxid oder Wasserstoffperoxid bzw. mit Kaliumpermanganat (letzteres nur für die Sulfonstufe) durch.

10 Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weiterhin benötigten Azole sind durch die Formel (III) eindeutig definiert. Die von dieser Formel umfaßten Verbindungen Imidazol und 1,2,4-Tri-
15 bindungen.

Als Verdünnungsmittel kommen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Butanol, ferner Ni-
20 trile, wie Acetonitril, weiterhin Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, und schließlich Dimethylformamid.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird vorzugsweise in Gegenwart von Basen durchgeführt. Hierfür 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, -ethylat, und -butylat, Alkalihydride, wie z.B. Natriumhydrid, und schließlich tertiäre Amine, wie Triethylamin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der Herstellung in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +40 und 180°C, vorzugsweise zwischen 60 und 150°C.

Bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens setzt man vorzugsweise auf 1 Mol Oxiran der Formel (II) 1 bis 2 Mol Azol der Formel (III) und gegebenenfalls bis zu 1,5 Mol Base ein. Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Weise.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in Säureadditions-Salze bzw. Metallsalz-Komplexe überführt werden (man vergleiche hierzu auch die Angaben in der bereits zitierten EP-A 0 084 834).

Zur Herstellung von physiologisch verträglichen Säureadditionssalzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hy-

droxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zinn, Eisen und Nickel beispielhaft genannt seien. Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäure, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel geeignet.

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

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

- Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
5 Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
10 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
Drechslera-Arten, wie beispielsweise Drechslera graminea
(Synonym: Helminthosporium);
Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;
15 Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder
Ustilago avenae;
Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;
Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas
20 oryzae;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas lachrymans;
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia
25 sasakii, und
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres
(Konidienform: Drechslera, Synonym: Helminthosporium),
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria
nodorum;
30 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus,
(Konidienform: Drechslera, Synonym: Helminthosporium);
Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens.

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.

- 5 Die Verbindungen sind insbesondere wirksam gegen *Cochliobolus sativus* an Gerste, *Fusarium culmorum* an Weizen, *Venturia* in Apfel- und *Pyricularia* in Reiskulturen. Außerdem ist eine breite Wirkung als Spritzmittel und Saatbeizmittel gegen Getreidekrankheiten wie Mehltau, Rost, 10 *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Pyrenophora teres*, *Drechslera graminea* und *Fusarium nivale* zu erwähnen.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, 15 Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 20 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 Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven 25 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 wesent-

lichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, 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 Dimethylsulf-
10 oxid, 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
15 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;
20 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
25 wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Ether,
30 Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie
5 natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

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 verwendet werden.
10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen
15 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungsformen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden,
20 Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und
25 Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen,

Sprühen, Vernebeln, Verdampfen, Injizieren, Verschlämmen, Verstreichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen 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 Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

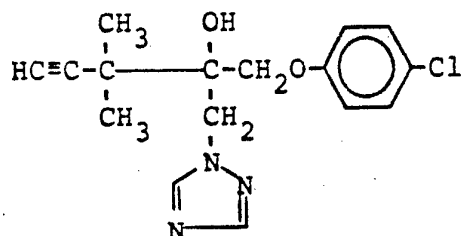
Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-%, am Wirkungsort erforderlich.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Herstellungsbeispiele:

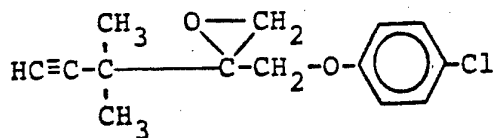
Beispiel 1



- 5 Zu einer siedenden Lösung von 5 g (0,052 Mol) Natrium-
butanolat und 133 g (0,583 Mol) 1,2,4-Triazol in 300 ml
n-Butanol werden unter Rühren 133 g (0,53 Mol) rohes
2-(4-Chlorphenoxy-methyl)-2-(3-methyl-1-butin-3-yl)-oxi-
ran, gelöst in 100 ml n-Butanol, zugetropft. Die Lösung
wird während neun Stunden zum Sieden erhitzt. Anschlie-
10 bend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und
der verbleibende ölige Rückstand in 500 ml Dichlormethan
aufgenommen. Die Lösung wird dreimal mit je 1000 ml Was-
ser gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat
getrocknet und anschließend im Vakuum eingedampft. Das
15 zurückbleibende Öl (150 g) wird über Kieselgel mit Tri-
chlormethan als Elutionsmittel filtriert. Man erhält so
101 g (0,31 Mol, das sind 58,5 % der Theorie) 2-(4-
Chlorphenoxy-methyl)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-
pent-4-in-2-ol als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt
20 89 - 91°C.

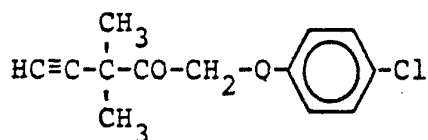
Daneben werden durch Verwendung von Essigsäureethylester als Elutionsmittel noch 20,6 g (das sind 11,9 % der Theorie) 2-(4-Chlorphenoxyethyl)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-4-yl)-pent-4-in-2-ol als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 136 - 137°C erhalten.

Vorprodukt 1:



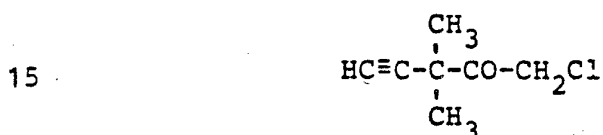
Zu einer Lösung von 56,9 ml (1,32 Mol) Dimethylsulfid in 200 ml tert.-Butanol werden zwischen 20 und 30°C 114,5 ml (1,2 Mol) Dimethylsulfat zugetropft. Nach 12 Stunden werden 149 g (0,6 Mol) 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-4-pentin-2-on zugegeben und anschließend portionsweise 134,4 g (2,4 Mol) gepulvertes Kaliumhydroxid eingetragen. Man läßt das Gemisch 10 Stunden bei Raumtemperatur stehen und versetzt dann mit 1000 ml Wasser und 400 ml Toluol. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 200 ml Toluol, wäscht die vereinigten Toluol-Phasen dreimal mit jeweils 1000 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Vakuum ein. Es verbleiben 149 g (das sind 99 % der Theorie) rohes 2-(4-Chlorphenoxyethyl)-2-(3-methyl-1-butin-3-yl)-oxiran als bräunliches, viskoses Öl, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden kann.

Vorprodukt_2:



Zu einem siedenden Gemisch aus 86,1 g (0,67 Mol) 4-Chlorphenol und 92,5 g (0,67 Mol) gepulvertem Kaliumcarbonat in 500 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 98 g (0,67 Mol) 1-Chlor-3,3-dimethyl-4-pentin-2-on zugetropft. Nach fünf Stunden wird filtriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in 250 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 200 ml 1n Natronlauge und 200 ml Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 149 g (das sind 94 % der Theorie) 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-4-pentin-2-on als farbloses viskoses Öl, das beim Stehen kristallinisch erstarrt.

Vorprodukt_3:

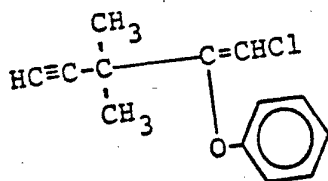


275 g (1,25 Mol) 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-phenoxy-1-penten-4-in werden in 1,25 l Ethanol und 620 ml konzentrierter Salzsäure 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert mehrfach mit n-Hexan. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels bleiben 176 g

Rohprodukt zurück. Durch Destillation erhält man 149,9 g (das sind 83 % der Theorie) 1-Chlor-3,3-dimethyl-4-pentin-2-on vom Siedepunkt 67 - 70°C/20 mm Hg.

NMR (CDCl₃): 1,45 (s, 6H); 2,5 (s, 1H); 4,75 (s, 2H).

5 Vorprodukt 4:



Methode A:

- 23,2 g (0,2 Mol) Natriumphenolat und 12,65 g (0,1 Mol) 1-Chlor-3,3-dimethyl-1,4-pentadiin werden in 100 ml absolutem N,N-Dimethylformamid 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert mehrfach mit Dichlormethan, das mit verdünnter Natronlauge gewaschen wird. Nach Trocknen mit Abziehen des Lösungsmittels erhält man 16,4 g (das sind 74 % der Theorie) 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-phenoxy-1-penten-4-in vom Siedepunkt 85 - 95°C/0,1 mm Hg.

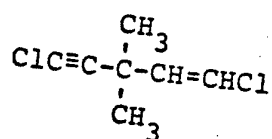
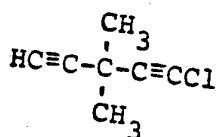
NMR (CDCl₃): 1,45 (s, 6H); 2,3 (s, 1H); 6,45 (s, 1H); 6,7 - 7,5 (m, 5H).

Methode B:

- 20 163 g (1 Mol) 1,5-Dichlor-3,3-dimethyl-1-penten-4-in und 232 g (2 Mol) Natriumphenolat werden in 1 l absolutem N,N-Dimethylformamid innerhalb von 3 Stunden auf

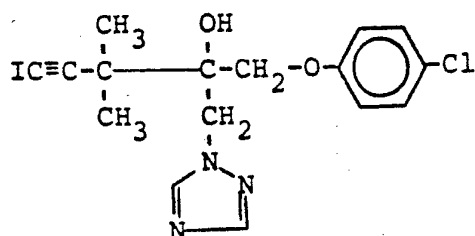
140°C erhitzt und 4 Stunden nachgerührt. Man arbeitet wie bei Methode A beschrieben auf und erhält so 204 g Rohprodukt, das nach der Destillation (Kp. 0,15/87-94°C) 141 g (das sind 64 % der Theorie) 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-phenoxy-1-penten-4-in liefert.

Vorprodukte 5 und 6



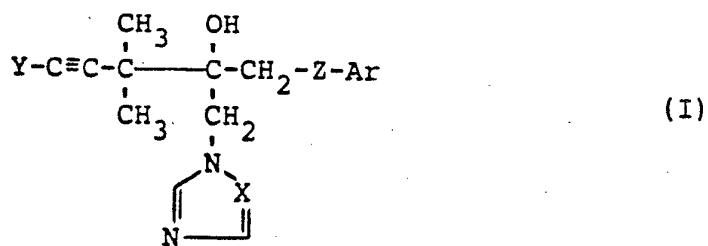
Eine Lösung von 800 g (20 Mol) NaOH in 200 ml Wasser wird auf 100°C erwärmt. Unter Rühren werden 472 g (2 Mol) 1,1,5,5-Tetrachlor-3,3-dimethyl-1-penten und eine Lösung von 5 g Tetrabutylammoniumbromid in 3 ml Wasser zugegeben. Im Abstand von 4 Stunden werden viermal jeweils 5 g Tetrabutylammoniumbromid gelöst in 3 ml Wasser nachgegeben. Nach 20 Stunden wird das Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Das nichtwäßrige Destillat und die Wasserphase werden getrennt und anschließend die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kolonnendestillation im Vakuum rein isoliert. Man erhält so 12,9 g (4 % der Theorie) 1,5-Dichlor-3,3-dimethyl-1-penten-4-in vom Siedepunkt 20°C/18 mm Hg und 233 g (das sind 92 % der Theorie) 1-Chlor-3,3-dimethyl-1,4-pentadiin vom Siedepunkt 50 - 52°C/18 mm Hg.

Beispiel 2



- Zu einer Lösung von 4,8 g (0,015 Mol) 2-(4-Chlorphenoxy-
 5 methyl)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-pentin-2-
 ol (siehe Beispiel 1) in 50 ml Methanol werden im Tempe-
 raturbereich zwischen 20 und 30°C gleichzeitig 3,8 g
 (0,015 Mol) Jod und 7,2 ml (enthaltend 0,072 Mol Natrium-
 hydroxid) konzentrierte Natronlauge eingerührt. Nach
 10 einer Stunde wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser
 eingerührt. Man extrahiert mit Dichlormethan, wäscht die
 organische Phase mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat
 und engt im Vakuum ein. Der viskose Rückstand wird in
 Diethylether aufgenommen und die Lösung mit Petrolether
 bis zur beginnenden Trübung versetzt. Durch Anreiben er-
 15 hält man 4,0 g (das sind 59,3 % der Theorie) an 2-(4-
 Chlorphenoxy-methyl)-3,3-dimethyl-5-jod-1-(1,2,4-triazol-
 1-yl)-4-pentin-2-ol vom Schmelzpunkt 108 - 109°C.

- In entsprechender Weise, wie in Beispielen 1 und 2 an-
 gegeben, werden die nachfolgenden Verbindungen der all-
 20 gemeinen Formel (I)



erhalten:

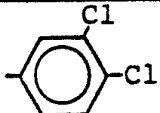
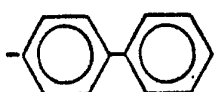
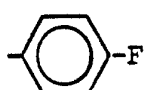
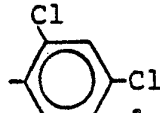
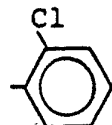
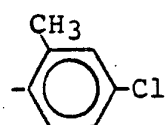
Bsp. Nr.	X	Y	Z	Ar	Physik. Eigenschaften (Fp °C)
3	N	H	O		144 - 145
4	N	H	O		öl
5	N	H	O		112 - 113
6	N	H	O		117 - 118
7	N	H	O		79 - 80
8	N	H	O		öl

Tabelle (Fortsetzung)

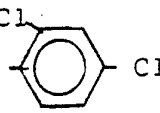
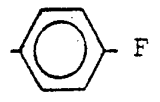
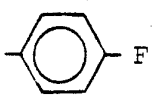
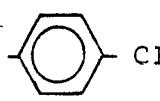
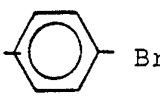
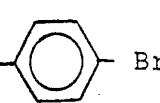
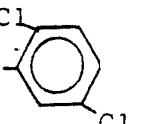
Bsp Nr.	X	Y	Z	Ar	Physik. Eigenschaften (Fp °C)
9	N	I	O		Öl
10	CH	H	O		97 - 98
11	N	I	O		128 - 130
12	CH	H	O		111 - 112
13	CH	H	O		128 - 129
14	N	H	O		105 - 106
15	CH	H	O		139 - 140

Tabelle (Fortsetzung)

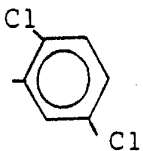
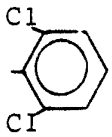
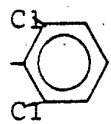
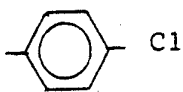
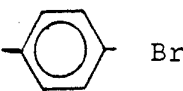
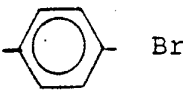
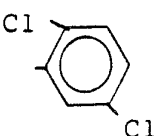
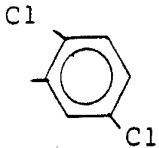
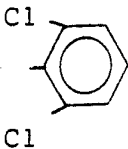
Bsp Nr.	X	Y	Z	Ar	Physik. Eigenschaften (Fp °C)
16	N	H	O		133
17	CH	H	O		Öl
18	N	H	O		Öl
19	CH	I	O		Öl
20	CH	I	O		Öl
21	N	I	O		109 - 110
22	CH	I	O		Öl

Tabelle (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	X	Y	Z	Ar	Physik. Eigenschaften (Fp °C)
-------------	---	---	---	----	----------------------------------

23	N	I	O		Öl
----	---	---	---	---	----

24	N	I	O		Öl
----	---	---	---	---	----

Zur Charakterisierung derjenigen erfindungsgemäßen Stoffe,
die als Öle erhalten werden dienen die nachstehend aufgeführten
NMR-spektroskopischen Daten:

(¹H - NMR); ppm

(Bsp. 4): (CDCl₃; 60 MHz)
1,45 (s, 6H); 2,3 (s, 1H); 3,95 (q, 2H); 4,1 (s, 1H); 4,68 (q, 2H)
um 6,8 (m, 2H); um 7,4 (m, 7H); 7,9 (s, 1H); 8,15 (s, 1H)

(Bsp. 8): (CDCl₃; 60 MHz)
1,45 (s, 6H); 2,2 (s, 3H); 2,32 (s, 1H); um 3,9 (q, 2H); 4,18 (s, 1H);
4,68 (q, 2H); 6,5-7,2 (3H;m); 7,9 (s, 1H); 8,15 (s, 1H)

(Bsp. 9): (CDCl₃; 60 MHz)
1,48 (s, 6H), 3,9 (q, 2H); 4,1 (s, 1H); 4,75 (q, 2H); 6,6-7,45 (m, 3H);
7,9 (s, 1H); 8,22 (s, 1H)

(Bsp. 17): (CDCl₃; 80 MHz)
1,4 (d, 6H); 2,35 (s, 1H); um 4,2 (q, 2H); 4,2 (br.s, 1H);
4,9 (s, 2H); 6,9-7,7 (m, 6H)

(Bsp. 18): (CDCl₃; 80 MHz)
1,45 (d, 6H); 2,32 (s, 1H); um 4,2 (q, 2H); 4,1 (br.s, 1H);
4,7 (s, 2H); 6,8-7,4 (m, 3H); 7,9 (s, 1H); 8,35 (s, 1H)

(Bsp. 19): (CDCl₃; 60 MHz)
1,45 (s, 6H); um 3,8 (q, 2H); 4,1-4,7 (m, 3H); 6,5-7,5 (m, 7H)

(Bsp. 20): (CDCl₃; 60 MHz)
1,45 (s, 6H); 3-4,5 (m; 5H); 6,65-6,75 (m, 7H)

(Bsp. 22): (CDCl₃; 60 MHz)
1,5 (s,6H); um 3,8 (q,2H); 3,6 (br.s,1H); um 4,45 (q,2H);
6,7-7,7 (m,6H)

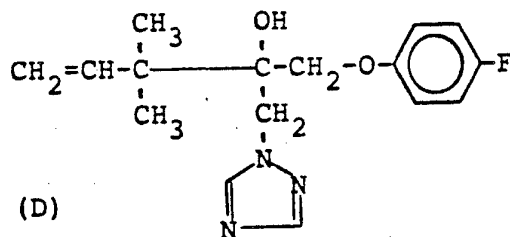
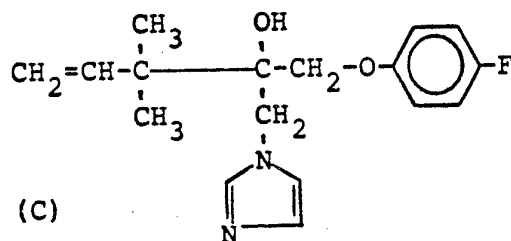
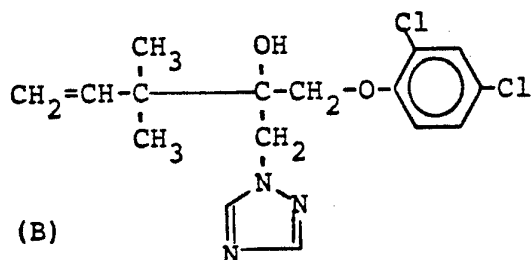
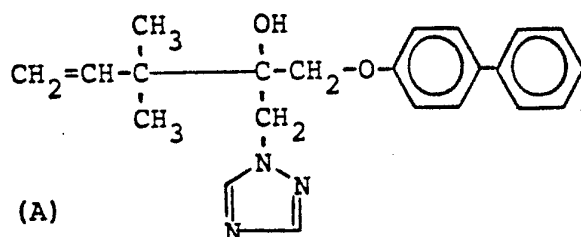
(Bsp. 23): (CDCl₃; 60 MHz)
1,48 (s,6H); um 3,85 (q,2H); 4,1 (s,1H); um 4,75 (q,2H);
6,7-7,4 (m,3H); 7,95 (s,1H); 8,2 (s,1H)

(Bsp. 24): (C Cl₃; 60 MHz)
1,45 (d,6H); um 4,25 (q;2H); um 4,1 (m;1H); 4,7 (s;2H); 6,85-7,6
(m,3H); 7,95 (s,1H); 8,35 (s,1H)

253 554

Verwendungsbeispiele

In den nachfolgenden Verwendungsbeispielen wurden die folgenden Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:



Beispiel A

Cochliobolus sativus-Test (Gerste) / prätektiv

Lösungsmittel: 100 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 0,25 Gewichtsteile Alkylarylpolylglykol-
ether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angege-
benen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt
das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentra-
tion.

10

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge
Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach
Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit
einer Konidiensuspension von Cochliobolus sativus be-
sprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C
und 100°C rel. Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationska-
bine.

15

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Tem-
peratur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit
von ca. 80 % aufgestellt.

20

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegen-
über dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B.
die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:
1.

Beispiel B

Fusarium culmorum-Test (Weizen) / Saatgutbehandlung

Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt als Trockenbeizmittel. Sie werden zubereitet durch Abstrecken des jeweiligen Wirkstoffes mit Gesteinsmehl zu einer feinpulvrigen
5 Mischung, die eine gleichmäßige Verteilung auf der Saattoberfläche gewährleistet.

Zur Beizung schüttelt man das infizierte Saatgut 3 Minuten lang mit dem Beizmittel in einer verschlossenen Glas-
10 flasche.

Den Weizen sät man mit 2 x 100 Korn 1 cm tief in eine Standarderde und kultiviert ihn im Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 18°C in Saatkästen, die täglich 15 Stunden dem Licht ausgesetzt werden.

15 Ca. 3 Wochen nach der Aussaat erfolgt die Auswertung der Pflanzen auf Symptome.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

20 3, 4, 5, 2, 1.

26.5.50

Beispiel C

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykolether

- 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
- 15 und verbleiben dann 1 Tag bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

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.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:
1, 3, 4, 5, 2.

Beispiel D

Pyricularia-Test (Reis) /protektiv

Lösungsmittel: 12,5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend
- 15 werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100 % rel. Luftfeuchtigkeit und 25°C aufgestellt.

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung des Krankheitsbefalls.

- Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegen-
- 20 über dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 4, 1, 2, 6, 7.

Beispiel E

Pyricularia-Test (Reis) /systemisch

Lösungsmittel: 12,5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolglyglykoether

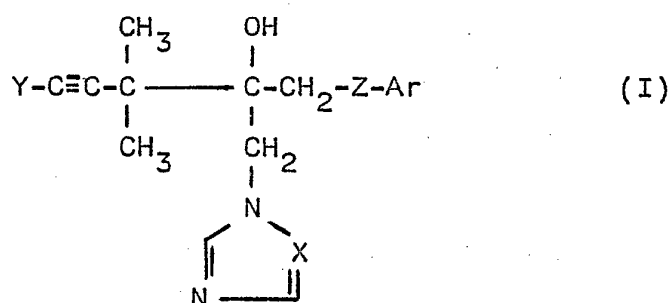
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Zur Prüfung auf systemische Eigenschaften werden 40 ml der Wirkstoffzubereitung auf Einheitserde gegossen, in der junge Reispflanzen angezogen wurden. 7 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert.
- 15 Danach verbleiben die Pflanzen in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 25°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 100 % bis zur Auswertung.

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung des Krankheitsbefalls.

- 20 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:
1, 5, 2.

Erfindungsanspruch

- 1) Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Azolyl-aroxy-methyl-dimethylpentinolen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

X für Stickstoff und die CH-Gruppe steht,

Y für Wasserstoff, Brom und Jod steht,

Z für Sauerstoff, Schwefel, die -SO- und die -SO₂-Gruppe steht, und

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalzen und Metallsalzkomplexen neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

- 2) Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, gekennzeichnet dadurch, daß man Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinole der Formel (I) bzw. deren physiologisch verträgliche Säureadditions-Salze bzw. Metallsalz-Komplexe auf Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 3) Verwendung von Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinolen der Formel (I) bzw. von deren physiologisch verträglichen Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden.
- 4) Verwendung von Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinolen der Formel (I) bzw. von deren physiologisch verträglichen Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden.
- 5) Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man Azolyl-aroxymethyl-dimethylpentinole der Formel (I) bzw. deren physiologisch verträgliche Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.