

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 1 46 686

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

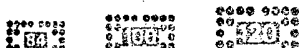
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	146 686	(44)	25.02.81
(21)	AP A 01 N / 216 344	(22)	19.10.79
(31)	P 28 46 127.0	(32)	23.10.78
		(33)	DE
		(51)	A 01 N 43/64

-
- (71) siehe (73)
- (72) Stubenrauch, Gerd, Dr.; Ammermann, Eberhard, Dr.; Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., DE
- (73) BASF AG, Ludwigshafen, DE
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24
-

(54) Fungizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindung der Formel I, in welcher R¹ einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest, R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder einen Niedrigalkylrest, X Sauerstoff oder Schwefel und Y eine Ether-, Thioether- oder substituierte Aminogruppe bedeuten, sowie deren für Pflanzen verträgliche Salze und Metallkomplexe. - Formel I -



Berlin, den 30.1.1980

56 331/11

Fungizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die neuen Fungizide können in der Landwirtschaft und im Materialschutz als Pilzbekämpfungsmittel angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, den 2-(1',2',4'-Triazol-1'-yl)-2-phenylsigsäure-butylester als Fungizid zu verwenden (DE-OS 26 38 470).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von fungiziden Mitteln mit verbesserter Wirksamkeit zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

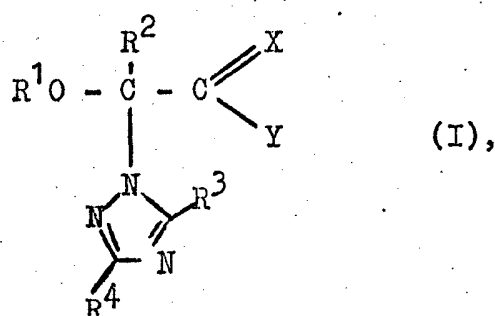
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue chemische Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit bereitzustellen. Es wurde gefunden, daß 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindungen der allgemeinen Formel I

216 344

-2-

30.1.1980

56 331/11



in welcher

R^1 einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest,

R^2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder einen Niedrigalkylrest,

X Sauerstoff oder Schwefel und

Y OR^5 , SR^6 oder $\text{N} \begin{array}{l} \text{\textbackslash R}^7 \\ \text{\textbackslash R}^3 \end{array}$ darstellen, worin

R^5 eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkenyl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine Trialkylsilylgruppe oder eine substituierte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe,

R^6 eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder eine Heteroarylalkylgruppe,

R^7 Wasserstoff oder die für R^6 stehenden Gruppen,

R^8 eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe oder einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkoxy- oder Alkylthioest, eine Cyano- oder Cyanoalkylgruppe oder NR^9R^{10} , worin R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen, und R^7 und R^8 zusammen mit dem benachbarten Stickstoff auch ein gegebenenfalls substituiertes Ringsystem, das eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten kann und zusätzlich durch ein oder mehrere Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann, bedeuten sowie deren für Pflanzen verträgliche Salze und Metallkomplexe eine sehr gute fungizide Wirkung besitzen.

In der Formel I steht R^1 vorzugsweise für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere für einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder für einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 Heteroatomen im Ring, die gleich oder verschieden sein können und vorzugsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel sind, wie beispielsweise in einem Pyridyl-, Pyrazolyl- oder Pyrimidinylrest.

Als bevorzugte Substituenten des Aryl- oder Heteroarylrestes seien genannt: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom; Nitro; ein geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 14, ein verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen; ein Alkoxy- oder Alkylthioest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, ein Halogenalkyl-, Halogenalk-

oxy-, Halogenalkylthio- oder Halogenalkylsulfonylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor; eine Formyl-, Cyano- oder Thio- cyanatogruppe; ein Alkoxycarbonyl-, Dialkylketo-, Alkylcarbonyl-, Alkyl- und Dialkylcarbamoyl-, Acylamino- oder ein Alkylaminosulfonylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise ein Methoxycarbonyl-, Acetonyl-, Propionyl-, N,N-Dimethylcarbamoyl- oder ein Butyrylaminorest; ein Alkoxyalkyl- oder Alkylthioalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise ein Ethoxypropyl- oder ein Methylmercaptomethylrest; ein gegebenenfalls substituierter Phenyl- oder Phenylcarbonylrest mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen; ein gegebenenfalls insbesondere in der 4-Stellung substituierter Aryloxy-, Arylalkyloxy- oder Arylazorest, beispielsweise ein 4-(4'-Chlorphenoxy)-, 4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-, 4-(4'-Trifluormethylphenoxy)-Rest oder ein 4-(4'-Chlorphenylazo)- oder 4-(3'-Fluorphenylazo)-Rest; ein gegebenenfalls substituierter Arylthio-, Arylsulfinyl- oder Arylsulfonylrest; ein gegebenenfalls substituierter Arylalkylrest, insbesondere ein unsubstituierter oder substituierter Benzylrest; ein geradkettiger Alkenylrest mit 2 bis 6 oder ein verzweigter Alkenylrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen; ein geradkettiger Alkynylrest mit 2 bis 4 oder ein verzweigter Alkynylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; ankondensierte Ringe, insbesondere aus den Klassen der Aromaten und Heterocyclen, beispielsweise ankondensierte gegebenenfalls substituierte Benzo-, Benzofuro- oder Pyridinoreste.

R^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, für einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 oder für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, für einen Cycloalkylrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring, für einen

gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Arylalkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

R⁵ steht vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkinylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder für einen Cycloalkenylrest mit 3 bis 10 Ringkohlenstoffatomen, der jeweils gegebenenfalls substituiert sein kann, für einen unverzweigten substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, für einen verzweigten substituierten Alkylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder für einen cyclischen substituierten Alkylrest mit 3 bis 10 Ringkohlenstoffatomen. Als Beispiele für R⁵ seien genannt:

1-Methyl-1-cyclopentyl-, 1-Methyl-1-cyclohexyl-,
1-Ethyl-1-cyclohexyl-, Chlor-tert-butyl, 1,1-Dichlor-2-methyl-2-propyl, 1,3-Dichlor-2-methyl-2-propyl,
2-Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 1-Chlor-2-propyl, 2-Chlorbutyl, 2-Chlor-2-methyl-3-propyl, 2-Fluorethyl,
2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 1-Fluor-2-propyl, 2-Fluorbutyl,
2-Fluor-2-methyl-3-propyl, 2-Bromethyl, 3-Brompropyl, 4-Chlorbutyl, 2-Chlorcyclohexyl, 1,1,1-Trifluorisopropyl,
Hexafluor-2-methyl-isopropyl, Hexafluorisopropyl, Hexachlorisopropyl, 1,2-Dibromallyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1-Chlorbutin-2-yl-4, 3-Chlorbutin-1-yl-4, 1-Chlor-buten-2-yl-4,
2,2,2-Trichlorethyl, 1-Chlorpentin-2-yl-4, 2,2,2-Tribromethyl,
3,4,4-Trichlorbuten-3-yl-2, 1-Brom-2-propyl, 1,3-Dibrom-2-propyl, 3-Chlorbuten-1-yl-4, Allyl, Propargyl, Crotyl, Butin-2-yl-1, Methallyl, Buten-1-yl-3, Butin-1-yl-3, Buten-1-yl-4, Butin-1-yl-4, 2-Methyl-buten-1-yl-3, 2-Methylbuten-2-yl-1, 2-Methyl-buten-2-yl-4, 3-Methyl-buten-1-yl-3,
3-Methyl-butin-1-yl-3, 2-Methylbuten-1-yl-4, 2-Ethyl-hexen-

-2-yl-1, Hexan-5-yl-1, Undecen-10-yl-1, 1-Ethynylcyclohexyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 3-Methoxypropyl, Methoxyisopropyl, 3-Methoxybutyl, 1-Methoxy-butyl-2, Ethoxy-tert-butyl, Methoxy-tert-butyl, Cyclohexyloxy-tert-butyl, 2-Methoxy-butyl, 4-Methoxy-butyl, β -Methyl-mercapto-ethyl, β -Ethylmercapto-ethyl, 3-Methyl-mercapto-propyl, 3-Methyl-mercaptobutyl, 1-Methylmercapto-butyl-2, Methylmercapto-tert-butyl, 2-Methylmercaptobutyl, 4-Methylmercaptobutyl, 2-n-Butoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxy-2-propyl, 2-Methyl-butanon-3-yl-2, 2-Methyl-pentanon-4-yl-2, 3-Butanon-1-yl, 3-Butanon-2-yl, 2-Propanon-1-yl, 2-Pentanon-1-yl, N,N-Dimethylaminoethyl.

In den bevorzugten Bedeutungen von R^5 gehören auch die gegebenenfalls Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Aryl- bzw. Heteroarylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil. Für die bevorzugten Substituenten und die Beschaffenheit des Aryl- bzw. Heteroarylteiles gelten die oben für R^1 gemachten Angaben.

R^6 steht vorzugsweise für einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkynylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder für einen cyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10 Ringkohlenstoffatomen, der jeweils gegebenenfalls substituiert sein kann. Als Beispiele für R^6 seien genannt:

Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Cyclopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Cyclobutyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, tert-Amyl, Neopentyl, 2-Methyl-2-butyl,

3-Methyl-butyl, 3-Methyl-2-butyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2,3-Dimethylbutyl, 2-Methyl-1-pentyl, 2-Hexyl, 3-Methyl-2-pentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 4,4-Dimethylbutyl, Cyclohexyl, Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Octyl, 2-Octyl, 3-Octyl, 4-Octyl, 5-Octyl, 5-Ethyl-2-heptyl, 2,6-Dimethyl-4-heptyl, 7-Ethyl-2-methyl-4-nonyl, 2,4-Dimethyl-3-pentyl, 3-Methyl-2-heptyl, 5-Ethyl-2-nonyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 6-Ethyl-3-decyl, 6-Ethyl-3-octyl, 2-Methyl-2-pentyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 2-Methyl-2-hexyl, 3-Ethyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-hexyl, 2,3-Dimethyl-pentyl-3, 2,4-Dimethyl-2-pentyl, 2,2,3-Trimethyl-3-butyl, 2-Methyl-2-heptyl, 4-Methyl-4-heptyl, 2,4-Dimethyl-2-octyl sowie die für R^5 genannten Reste.

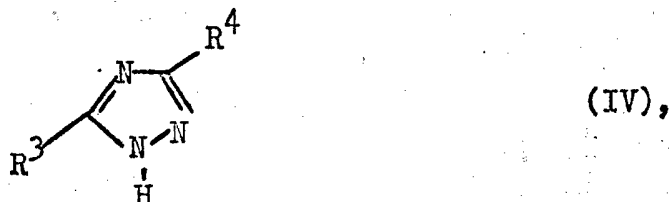
Zu den bevorzugten Bedeutungen von R^6 gehören auch die gegebenenfalls substituierten Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Aryl- bzw. Heteroarylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil. Für die bevorzugten Substituenten und die Beschaffenheit des Aryl- bzw. Heteroarylteiles gelten die oben für R^1 gemachten Angaben.

Wenn R^7 und R^8 zusammen mit dem benachbarten Stickstoff für ein gegebenenfalls substituiertes Ringsystem stehen, dann bedeuten sie vorzugsweise einen 5- bis 7gliedrigen Heterocyclus, der eine oder mehrere Doppelbindungen enthält sowie gegebenenfalls weitere Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. Solche Heterocyclen sind beispielsweise Imidazolyl-, 1,2,4-Triazolyl- oder Piperiden-3-yl-1-reste.

mit einer Verbindung der Formel III

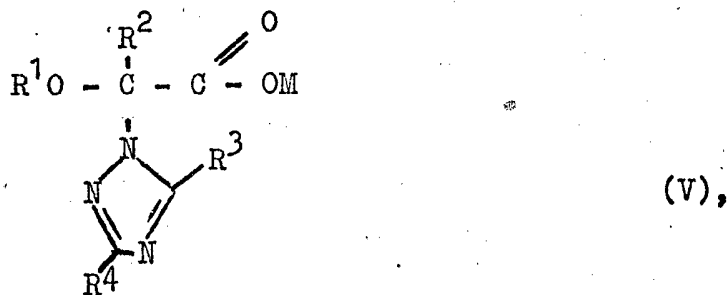


worin R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, oder deren Salzen und einer Verbindung der Formel IV



worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder deren Salzen gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder einer anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen 0 und 180 °C umgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers oder

b) Verbindungen der Formel V



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und M für Wasserstoff, ein Äquivalent eines Metallkations oder ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, mit einer Verbindung der Formel VI

216 344

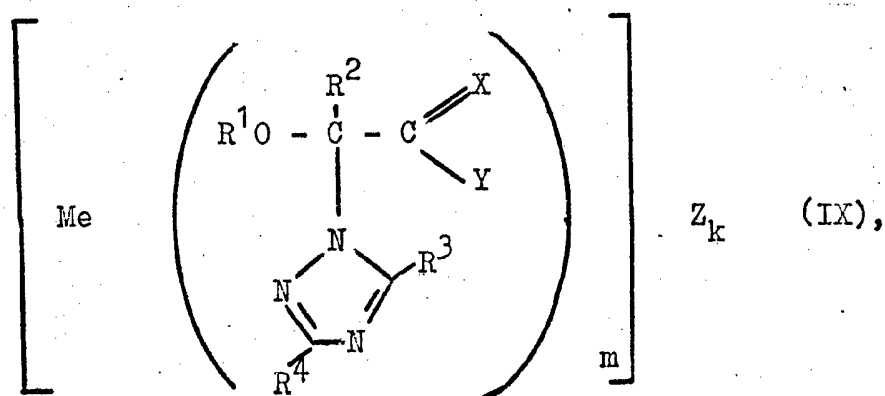
-8-

30.1.1980

56 331/11

Als pflanzenverträgliche Salze seien beispielsweise die Hydrochloride, -bromide, -sulfate, -nitrate, -phosphate, -oxalate oder -dodecylbenzolsulfonate genannt.

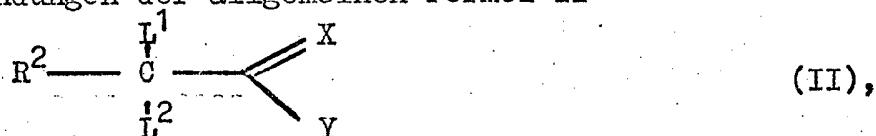
Metallkomplexe sind Verbindungen der Formel IX



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und Me ein Metallkation, z. B. von Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel bedeutet, Z für das Anion einer anorganischen Säure steht, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure, und k und m 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Die neuen 1,2,4-Triazolyilverbindungen der Formel I lassen sich herstellen, indem man

a) Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R^2 , X und Y die oben aufgeführten Bedeutungen haben und L^1 und L^2 gleich oder verschieden sind und für nucleophil verdrängbare Abgangsgruppen stehen,

216 344

-10-

30.1.1980

56 331/11

HY

(VI),

worin Y die oben angegebene Bedeutung hat, nach oder unter gleichzeitiger Zugabe von Reagenzien, die zur Derivatisierung von Säuren geeignet sind, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder von anorganischen oder organischen Basen bei Temperaturen zwischen -20 und +180 °C gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen danach gegebenenfalls schwefelt oder

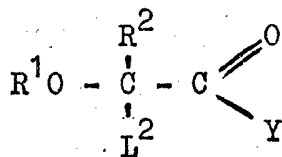
- c) eine Verbindung der Formel V mit einer Verbindung der Formel VII

L^3Y

(VII),

worin Y die oben angegebene Bedeutung hat und L^3 für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder säurebindender Mittel bei Temperaturen zwischen -20 und +180 °C gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und diese Verbindungen gegebenenfalls anschließend schwefelt oder

- d) Verbindungen der Formel VIII



(VIII),

worin R^1 , R^2 , Y und L^2 die oben genannte Bedeutung besitzen, mit einem Triazol der Formel IV gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder einer anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen -20 und 180°C gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls anschließend schwefelt

und - falls gewünscht - die gemäß a) bis d) erhaltenen Verbindungen in ihre für Pflanzen verträglichen Salze und Metallkomplexe überführt.

Für die in den Verfahren a) und d) erwähnten nucleophil verdrängbaren Abgangsgruppen L^1 und L^2 seien beispielsweise genannt: Halogen, wie Chlor, Brom oder Jod; Hydrogensulfat; Hydrogensulfonat; gegebenenfalls substituierte Alkylsulfonyloxy-, Arylsulfonyloxy-, Alkylsulfat-, Phenoxy-, Phenylthio-, Oxonium-, Sulfonium- oder Ammonium-Reste. Geeignete anorganische oder organische Basen, die gegebenenfalls auch als säurebildende Mittel in die Reaktion a) eingesetzt werden können, sind beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Alkalicarbonat wie Kalium- oder Natriumcarbonat, Alkalihydride wie Natriumhydrid, Alkali- oder Erdalkalialkoholate wie Natriummethylat, Magnesiummethylat oder Natriumisopropylat oder tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylpiperidin oder Pyridin, Azole wie 1,2,4-Triazol oder Imidazol. Es können aber auch andere übliche Basen verwendet werden.

216 344

-12-

30.1.1980

56 331/11

Geeignete Salze der Verbindungen der Formel III und IV sind beispielsweise deren Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze.

Zu den bevorzugten Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln gehören Halogenkohlenwasserstoffe wie beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder n-Butanol, Ester wie Essigsäureethylester, Amide wie Dimethylformamid, Nitrile wie Acetonitril, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan oder entsprechende Gemische. Zweckmäßigerweise verwendet man das Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel in einer Menge von 100 bis 2.000 Gew.-%, vorzugsweise 100 bis 1.000 Gew.-%, bezogen auf die Einsatzstoffe II bzw. III.

Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumbromid oder Kaliumiodid, Kronenether, quartäre Ammoniumverbindungen wie Tetrabutylammoniumiodid oder Säuren oder Kombinationen dieser Reaktionsbeschleuniger in Frage.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 40 und 150 °C in einem Zeitraum von 1 bis 60 Stunden durchgeführt, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich.

Man verfährt im allgemeinen so, daß man auf 1 Mol der Verbindung II jeweils 0,5 bis 2 Mol der Einsatzstoffe III und IV, vorzugsweise 0,9 bis 1,3 Mol von III und IV sowie 1

bis 4 Mol, bevorzugt 1,8 bis 2,3 Mol Base und gegebenenfalls 0,01 bis 0,1 Mol des Reaktionsbeschleunigers eingesetzt.

In einer bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens a) vermischt man die Ausgangsstoffe III und IV in beliebiger Reihenfolge mit einer Base und einem Verdünnungsmittel, gibt dann den Einsatzstoff II und gegebenenfalls einen Reaktionsbeschleuniger zu und hält das Reaktionsgemisch für 0,5 bis 120, vorzugsweise 1 bis 60 Stunden, bei der Reaktionstemperatur, die zwischen 40 und 150 °C liegen kann.

Zur Isolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird gegebenenfalls das Verdünnungsmittel entfernt, der Rückstand in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen und mit Wasser gewaschen, um überschüssige Base sowie nicht umgesetzte Ausgangsstoffe der Formeln III und IV zu entfernen. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Produkte bedürfen im allgemeinen keiner weiteren Reinigung, können aber nötigenfalls nach bekannten Methoden wie Umkristallisation, Extraktion oder Chromatographie weiter gereinigt werden.

Von den bekannten Reagenzien, die zur Derivatisierung von Säuren für das Verfahren b) geeignet sind, seien hier - ohne damit die Erfindung einzuschränken - beispielhaft die folgenden genannt: Protonen- oder Lewissäuren, anorganische oder organische Säurehalogenide wie Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid oder Chlorkohlensäureester wie der Ethyl-, tert-Butyl- oder Benzylester, Anhydride wie Keten, Diimide wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid

216 344

-14-

30.1.1980

56 331/11

oder Carbonyl- oder Sulfonyldiazole wie Carbonyldiimidazol, Carbonylditriazol, Sulfonyldiimidazol oder Sulfonylditriazol.

Für das Verfahren c) eignen sich besonders solche Verbindungen der Formel VII, in denen L³ für eine nucleophil verdrängbare Austrittsgruppe wie beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom oder Jod, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylsulfonyloxygruppe wie ein Mesyloxy-, Trifluormethylsulfonyloxy-, Brosyloxy- oder Tosyloxyrest, Alkylsulfat wie Methylsulfat oder die Diazogruppe steht.

Als bevorzugte Lösungs- oder Verdünnungsmittel und als vorzugsweise einsetzbare säurebindende Mittel für die Verfahren b), c) und d) kommen die beim Verfahren a) aufgeführten Verbindungen in Betracht.

Die Durchführung der allgemeinen beschriebenen Umsetzungen gemäß Verfahren b), c und d) sowie die Isolierung der erfindungsgemäßen Stoffe erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. Houben-Weyl, Bd. 8, S. 508 ff und S. 653 ff, Stuttgart (1952) und Bd. 15, 2 Stuttgart (1974)).

Zur Herstellung der Thionderivate - X = S in der allgemeinen Formel I - können alle bekannten Methoden der Schwefelung wie beispielsweise die Umsetzung mit P₄S₁₀ oder mit Dialkoxy-dithiophosphorsäuren herangezogen werden (vgl. Houben-Weyl, Bd. 8, S. 672 Stuttgart 1952 und Bd. 9, S. 745 ff Stuttgart 1955; Bull. Soc. Chim. Belg. 86 (1977), 321).

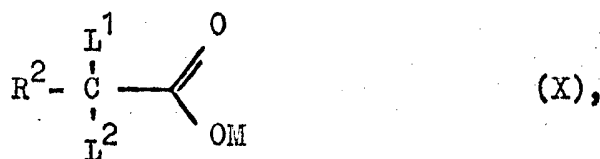
216 344

-15-

30.1.1980

56 331/11

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel V können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel X



worin R^2 , L^1 , L^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einer Hydroxyverbindung der allgemeinen Formel III,



worin R^1 die oben beschriebene Bedeutung hat, oder deren Salzen und einem Triazol der allgemeinen Formel IV



worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder dessen Salz gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und/oder säurebindender Mittel bei Temperaturen zwischen 0 und 180 °C umgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers.

Die Darstellung der Ausgangsstoffe der Formel VIII kann nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Halogenierung von entsprechenden Aryl- bzw. Heteroaryloxyalkansäurederivaten (vgl. hierzu DE-OS 18 08 034) erfolgen.

216 344

-16-

30.1.1980

56 331/11

Die Verbindungen der Formel I besitzen ein oder mehrere chirale Zentren; reine Isomere können aus den bei der Synthese anfallenden Gemischen nach bekannten Verfahren erhalten werden.

Es können sowohl die reinen Isomere wie auch die Gemische verwendet werden.

Ausführungsbeispiel

Herstellung von Ausgangsstoffen

- a) Zu 81,5 Teilen 2,4-Dichlorphenol und 34,5 Teilen 1,2,4-Triazol in 300 Teilen Ethanol gab man 90 Teile einer technischen Natriummethylatlösung (30 Teile Natriummethylat in 100 Teilen methanolischer Lösung) und fügte nach kurzem Rühren 109 Teile Dibromessigsäure zu. Nach 14stündigem Kochen bei Rückflußtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in ca. 1.000 Teilen Wasser aufgenommen. Unter Kühlen wurde mit konzentrierter Salzsäure bis pH 1 angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Isopropanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 121 Teile 2-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure vom Schmelzpunkt 211 bis 213 °C (Zersetzung).
- b) Zu 1080 Teilen einer technischen Natriummethylatlösung in Methanol (30 Teile Natriummethylat in 100 Teilen Lösung) gab man 771 Teile 4-Chlorphenol und 414 Teile 1,2,4-Triazol. Nach kurzem Nachrühren ließ man 774 Teile Dichloressigsäure zulaufen, wobei die Temperatur auf ca. 60 °C anstieg. Man destillierte nun das Methanol ab und ließ gleichzeitig Isopropanol so nachlaufen, daß das Reaktionsgemisch ohne Schwierig-

216 344

-17-

30.1.1980

56 331/11

keiten gerührt werden konnte. Hatte die Innentemperatur 80 °C erreicht, kochte man 10 Stunden weiter, destillierte dann das Lösungsmittel ab, setzte Eiswasser zu und säuerte mit konzentrierter Salzsäure an. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Isopropanol nachgewaschen und getrocknet. Man erhielt so 676 Teile (58 % der Theorie) 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1', 2', 4'-triazol-1'-yl)-essigsäure vom Schmelzpunkt 205 bis 207 °C (Zersetzung).

- c) Zu einer Lösung von 23 Teilen Natrium in 600 Teilen Isopropanol gab man 94 Teile Phenol und 70 Teile 1,2,4-Triazol. Danach setzte man 129 Teile Dichlor-essigsäure und 1 Teil Natriumiodid zu und kochte die Reaktionsmischung 5 Stunden unter Rückfluß. Dann wurde das Verdünnungsmittel abgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt so 142 Teile (66 % der Theorie) 2-Phenoxy-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure vom Schmelzpunkt 180 bis 183 °C (Zersetzung).

Herstellung der Endprodukte

Beispiel 1

Zu 115 Teilen Imidazol in 1 000 Teilen Tetrahydrofuran wurden unter Kühlen bei Raumtemperatur 50 Teile Thionylchlorid getropft. Man rührte 1 Stunde bei Raumtemperatur nach und saugte vom Niederschlag ab. Das Filtrat wurde zu einer Suspension von 110 Teilen 2-(1',2',4'-Triazol-1'-yl)-2-(2',4'-dichlorphenoxy)-essigsäure in 400 Teilen

216 344

-18-

30.1.1980

56 331/11

Tetrahydrofuran getropft. Man rührte 3 Stunden bei Raumtemperatur nach, trug dann portionsweise 85 Teile N-(2-Aminophenyl-)-N'-methoxycarbonyl-thioharnstoff ein und rührte 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach dem Einengen goß man die Reaktionsmischung in Wasser ein; der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und mit kaltem Essigester ausgerührt. Man erhielt so 140 Teile N-{2-[2'-(1'',2'',4''-Triazol-1''-yl)-2'-(2'',4''-dichlorphenoxy)-acetyl]-aminophenyl}-N'-methoxycarbonyl-thioharnstoff vom Schmelzpunkt 139 bis 142 °C (Zersetzung).

Beispiel 2

25 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure wurden in 100 Teile Methylenchlorid gegeben und mit 0,5 Teilen Dimethylformamid und 15 Teilen Triethylamin versetzt. Zu dem auf -10 °C abgekühlten Reaktionsgemisch wurden unter Rühren 15 Teile Thionylchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Dann wurde eine Lösung von 12 Teilen Triethylamin und 12 Teilen Anilin in 20 Teilen Methylenchlorid unter Kühlung bei +10 °C zugetropft. Anschließend wurde 1 Stunde lang auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und die organische Phase eingeeengt. Nach Filtration des verbleibenden Öls über Kieselgel mit Methylenchlorid als Elutionsmittel wurden 18 Teile eines einheitlichen Öls erhalten, das nach dem Stehen über Nacht unter Ether kristallisierte.

Man erhielt 15 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäureanilid vom Schmelzpunkt 134 bis 136 °C.

216 344

-19-

30.1.1980

56 331/11

Beispiel 3

In 150 Teilen Tetrahydrofuran wurden 23 Teile 2-(4'-Phenylphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure suspendiert und portionsweise mit 13 Teilen N,N'-Carbonyldiimidazol versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 9 Teilen 4-Fluoranilin in 20 Teilen Tetrahydrofuran zuge tropft. Nach 12stündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch in 1.000 Teile Eiswasser eingerührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

So wurden 26 Teile 2-(4'-Phenylphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-p-fluoranilid vom Schmelzpunkt 92 bis 96 °C erhalten.

Beispiel 4

Zu 28,8 Teilen (2-(2', 4'-Dichlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure in 100 Teilen Tetrahydrofuran wurden 11,1 Teile Triethylamin und dann 12 Teile Trimethylsilylchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden lang bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und das Filtrat eingengt und destilliert.

Bei 160 °C und 0,1 mbar gingen 6 Teile 2-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäuretrimethylsilyl-ether über.

Beispiel 5

38 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure wurden in 150 Teilen Tetrahydrofuran suspendiert und portionsweise mit 24 Teilen N,N'-Carbonyldiimidazol versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde

eine Lösung von 28 Teilen 4-Chlorthiophenol in 100 Teilen Tetrahydrofuran zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde es in ca. 1.000 Teile Eiswasser eingerührt und 3mal mit 200 Teilen Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingeengt. Das verbleibende Öl kristallisierte bei Zugabe von 100 Teilen Diisopropylether.

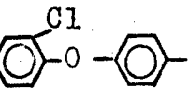
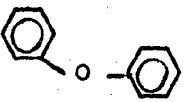
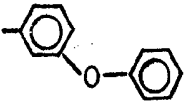
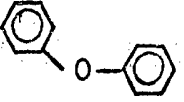
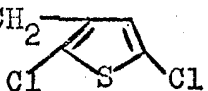
Man erhielt so 37 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-(4'-chlorphenylthio)-ester vom Schmelzpunkt 130 bis 132 °C.

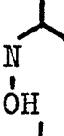
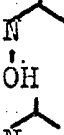
Beispiel 6

38 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure wurden in 150 Teilen Tetrahydrofuran suspendiert und portionsweise mit 24 Teilen Carbonyldiimidazol versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 25,8 Teile O-Methyl-N-cyclohexylhydroxylamin - gelöst in 50 Teilen Tetrahydrofuran - zugetropft. Nach dem Rühren über Nacht wurde das Reaktionsgemisch in 1 000 Teile Eiswasser eingerührt und das abgeschiedene Öl abgetrennt. Nach Filtration über Kieselgel erhielt man 10,5 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-N-cyclohexyl-o-methylhydroxylamid vom Schmelzpunkt 103 bis 104 °C.

Analog lassen sich beispielsweise folgende Verbindungen herstellen (Temperaturen sind in °C angegeben):

Tabelle

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
7	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	58- 62
8	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	
9	2,4,5-TriCl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	140
10	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ C≡CH	91- 94
11	2,4-DiBr-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ C≡CH	
12	2-Br-4-Cl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ C≡CH	
13	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ C≡CH	60- 63
14	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	O-C ₂ H ₄ OCH ₃	
15	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	O-C ₂ H ₄ O-n-C ₄ H ₉	Öl
16	Cl-  -	H	H	H	O	O-C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	
17	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	O-CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂	55- 58
18	2-Cl-4-Br-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OC ₂ H ₄ SC ₂ H ₅	
19	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OCH ₂ C ₆ H ₅	Harz
20	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OCH ₂ -C ₆ H ₅	
21	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OCH ₂ -4-Cl-C ₆ H ₅	
22	3-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OCH ₂ -2,4-DiCl-C ₆ H ₃	
23	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OCH ₂ -2,4-DiCl-C ₆ H ₃	89- 91
24	3-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OC(CH ₃) ₂ CH ₂ -4Cl-C ₆ H ₄	
25	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OCH ₂ -  -	81
26	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	O-CH ₂ -  -	72- 75
27	3-CHF ₂ CF ₂ O-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OCH ₂ -  -	
28	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	O-CH ₂ - 	Öl

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
29	4-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃	H	H	0	OSi(CH ₃) ₃	
30	CF ₃ -  -O-  -	H	H	H	0	SCH ₃	
31	4-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -	CH ₃	H	H	0	SCH ₃	
32	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	SC ₂ H ₅	90- 93
33	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	0	SC ₂ H ₅	Öl
34	3-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	S-n-C ₃ H ₇	
35	3,5-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	0	S-n-C ₃ H ₇	
36	2,4,5-TriCl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	0	S-i-C ₃ H ₇	
37	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	S-tert-C ₄ H ₉	65- 68
38	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	S-n-C ₄ H ₉	
39	F-  -N=N- 	H	H	H	0	S-C ₆ H ₅	
40	4-Br-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	S- 	
41	3,5-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	0	S- 	
42	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	S- 	
43	4-Br-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	NH-NH ₂	
44	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	NHNH ₂	238
45	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	0	NH-NH-C ₆ H ₅	75- 77
46	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	0	NH-NH-C ₆ H ₅	
47	 -C(=O)- 	H	H	H	0		
48	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	0		
49	C ₆ H ₅ -	H	H	H	0		

216 344

-23-

30.1.1980

56 331/11

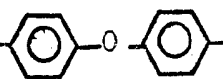
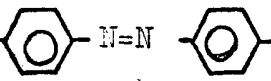
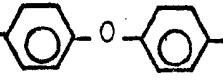
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
50	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O		103-104
51	2,4-Cl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O		92- 94
52		H	H	H	O	NH-C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	
53	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHC(CH ₃) ₂ C≡CH	112-115
54	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHC(CH ₃) ₂ C≡CH	
55	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NHC(CH ₃) ₂ C≡CH	74- 82
56	3-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NHC(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	
57	C ₆ H ₅ -	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	
58	4-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	S	NHC ₆ H ₅	
59	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	92- 95
60		H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	
61	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	114-116
62		H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	92- 98
63	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-2-F-C ₆ H ₄	99-101
64	4-Br-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-2-F-C ₆ H ₄	
65	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-F-C ₆ H ₄	102-105
66	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-F-C ₆ H ₄	80- 84
67	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	O	NH-3-F-C ₆ H ₄	
68	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	138-142
69	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	Ö1
70	Cl-	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	

216 344

-24-

30.1.1980

56 331/11

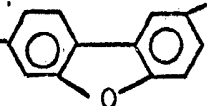
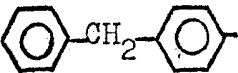
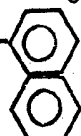
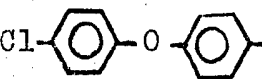
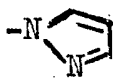
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
71	2,4,5-Trichl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	136-140
72	2,4-Dichl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	139-142
73		H	H	H	O	NH-3-Cl-C ₆ H ₄	
74	C ₆ H ₅ -	H	H	H	O	NH-3-Cl-C ₆ H ₄	
75	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4-Cl-C ₆ H ₄	146-149
76	2-Br-4Cl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-4-Cl-C ₆ H ₄	
77	3-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4-Cl-C ₆ H ₄	
78	2,4-Dichl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-2,4-DiF-C ₆ H ₃	122-124
79	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	O	NH-3,4-DiF-C ₆ H ₃	
80	3,4-Dichl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3,4-DiF-C ₆ H ₃	
81	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3Cl-4F-C ₆ H ₃	
82	4-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃	H	H	O	NH-3Cl-4F-C ₆ H ₃	
83	2,4-Dichl-C ₆ H ₃	H	H	H	O	NH-3,5-Dichl-C ₆ H ₃	170-172
84	3-CHF ₂ -CF ₂ O-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3,5-Dichl-C ₆ H ₃	
85	CF ₃ - 	H	H	H	O	NH-2,4-Dichl-C ₆ H ₃	
86	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-2-CH ₃ -C ₆ H ₄	
87	C ₆ H ₅ -	H	H	H	O	NH-2-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
88	Cl- 	H	H	H	O	NH-2-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
89	2,4-Dichl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-2-1-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	90- 94
90	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	153-154
91	Cl- 	H	H	H	O	NH-3-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	
92	2,4-Dichl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	154-155
93	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	
94	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-CF ₃ -C ₆ H ₄	121-124
95	4-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-CF ₃ -C ₆ H ₄	
96	2,4-Dichl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3CF ₃ -C ₆ H ₄	115-120

216 344

-25-

30.1.1980

56 331/11

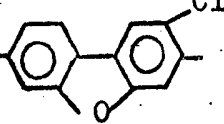
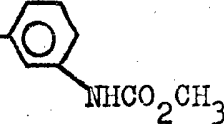
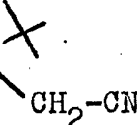
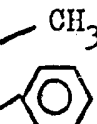
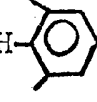
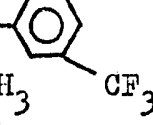
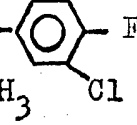
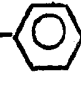
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
97	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4CF ₃ -C ₆ H ₄	
98	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-CHF ₂ CF ₂ OC ₆ H ₄	
99	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-CHF ₂ CF ₂ O-C ₆ H ₄	121-122
100	3-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃	H	H	O	NH-4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	
101	C ₆ H ₅ -	H	H	H	O	NH-4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	
102	3-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-CH ₃ S-C ₆ H ₄	
103	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-CH ₃ S-C ₆ H ₄	138-144
104	Cl- 	H	H	H	O	NH-4-N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	
105	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N(CH ₃)C ₆ H ₅	Öl
106	3-F-C ₆ H ₄	H	H	H	S	N(CH ₃)C ₆ H ₅	
107	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N(CH ₃)-4-Cl-C ₆ H ₄	125-127
108	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	CH ₃	H	H	O	N(CH ₃)-4-F-C ₆ H ₄	
109	2,4-DiCl-C ₃ H ₃ -	H	H	H	O	NH-CH ₂ -C ₆ H ₅	72- 75
110	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-CH ₂ -C ₆ H ₅	
111	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	1,5652
112		H	H	H	O	N(CN)C ₆ H ₅	
113	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N(CN)C ₆ H ₅	
114	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N(CN)C ₆ H ₅	
115	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH- 	144-146
116	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH- 	
117	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH- 	152-153
118	Cl- 	H	H	H	O	-N 	

216 344

-26-

30.1.1980

56 331/11

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
119	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH- 	125-128
120	4-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH- 	
121	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH- 	95-103
122	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH- 	178-183
123	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N- 	85- 90
124	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N- 	106-108
125	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH- 	152-156
126	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N- 	1,526
127	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N- 	1,530
128	4-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N-  H	102-110

216 344

-27-

30.1.1980

56 331/11

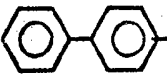
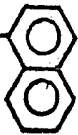
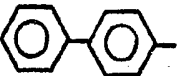
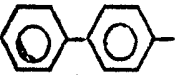
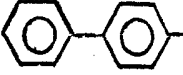
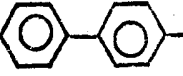
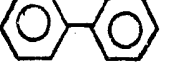
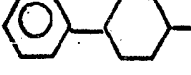
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
129	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N(CH ₃)C ₆ H ₅	145-148
130	C ₆ H ₅ -	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	130-132
131	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N-CH ₂ -CH=CH ₂	76- 77
							
132	3,5-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N(CH ₃)C ₆ H ₅	101-103
133	 -CH ₂ - 	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	94- 96
134	4-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	123-125
135	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N-2,4-DiCl-C ₆ H ₃ CH ₃	109-111
136	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂	1,529
137	 - 	H	H	H	O	NH-C ₆ H ₅	120-123
138	 - 	CH ₃	H	H	O	NHC ₆ H ₅	
139	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N-C ₆ H ₅ CH ₂ -C ₆ H ₅	74- 76
140	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂	1,5280
141	 - 	H	H	H	O	NH-C ₆ H ₅	110-113
142	2,4,5-TriCl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	O	NHC(CH ₃) ₂ C≡CH	176-185
143		H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	
144	4-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	127-135

216 344

-28-

30.1.1980

56 331/11

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Fp/n _D ²⁰
145		H	H	H	O	NH- 	105-111
146	2,4,5-TriCl-C ₆ H ₂	H	H	H	O	NHCH ₂ - 	168-172
147		H	H	H	O	NH-C ₆ H ₅	158-163
148		H	H	H	O	N(CH ₃)C ₆ H ₅	69- 74
149	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N-CH ₃ 	1,532
150	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N-CH ₃ 	90- 92
151	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NC ₂ H ₅ 	112-114
152	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHCH ₂ CH(OCH ₃) ₂	63- 68
153	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH- 	103-106
154	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-CH-C ₆ H ₅ 	102-103
155	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-CH ₂ -2Cl-C ₆ H ₄	102-105
156	3-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	103-106
157		H	H	H	O	NH-4Cl-C ₆ H ₄	120-125
158		H	H	H	O	NHCH ₂ C ₆ H ₅	71- 76
159		H	H	H	O	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂	49- 54
160		H	H	H	O	NH-3CF ₃ -C ₆ H ₄	120-125

216 344

30.1.1980
56 331/11

-29-

Die Herstellung der Metallkomplexe wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel 161

17 Teile 2-(4'-Phenylphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-4-fluoranilid wurden in 200 Teilen Ethanol bei 35 °C gelöst und mit einer Lösung von 14 Teilen Kupfer-II-chlorid in 100 Teilen Ethanol versetzt. Nach zweistündigem Rühren wurde auf 15 °C abgekühlt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt.

Es wurden 13 Teile Bis- 2-(4'-phenylphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-4-fluoranilid -Kupfer-II-chlorid vom Schmelzpunkt 176 bis 180 °C erhalten.

Analog lassen sich auch die übrigen Verbindungen in ihre Metallkomplexe überführen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und ihre Salze und Metallkomplexverbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen.

Unter Kulturpflanzen sind in diesem Zusammenhang insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau sowie Gemüse wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse zu verstehen.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
Erysiphe cichoriacerum (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen,

Podosphaera leucotricha an Äpfeln,

Uncinula necator an Reben,

Erysiphe polygoni an Bohnen,

Sphaerotheca pannosa an Rosen,

Puccinia-Arten an Getreide,

Rhizoctonia solani an Baumwolle sowie

Helminthosporium arten an Getreide,

Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,

Rhynchosporium secalis an Getreide,

Venturia inaequalis (Apfelschorf).

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Die erfindungsgemäßen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z. B. Xylol), Benzol), chlorierte Aromaten (z. B. Chlorbenzole), Paraffine (z. B. Erdölfraktionen), Alkohole (z. B. Methanol, Butanol), Amine (z. B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z. B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z. B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z. B. Polyoxyethylen - Fettalkohol - Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

21 6 3 44

-32-

30.1.1980

56 331/11

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90.

Die Aufwandmengen liegen nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 3, vorzugsweise jedoch zwischen 0,01 und 1 kg Wirkstoff pro Hektar.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 13 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 32 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

216 344

-33-

30.1.1980

56 331/11

- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 117 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.

Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 140 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.

Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- V. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 144 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaue und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 89 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 28 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gew.-% Wirkstoff enthält.
- IX. 20 Teile der Verbindung des Beispiels 3 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

21 6 3 4 4

-35-

30.1.1980

56 331/11

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z. B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,
Manganethylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat,
Zinkethylenbisdithiocarbamat,
Tetramethylthiuramdisulfide,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
und
N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

Nitroderivate, wie

Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;

heterocyclische Strukturen, wie

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-
-triazol,
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethyl-
ester,
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
Pyridin-2-thio-1-oxid,
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-di-
oxid,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
Piperazin-1,4-diyl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-form-
amid),
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
Bis-(p-Chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

216 344

-37-

30.1.1980

56 331/11

1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol

und verschiedene Fungizide, wie

Dodecylguanidinacetat,

3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutarimid,

Hexachlorbenzol,

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid,

2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,

2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,

2-Methyl-benzoesäure-anilid,

2-Jod-benzoesäure-anilid,

1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,

2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,

2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze.

DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,

DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,

5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,

1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on,

1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-ol,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,

N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazolyl-harnstoff.

Das folgende Beispiel A zeigt die biologische Wirkung der neuen Substanzen. Als Vergleichssubstanz diente der aus

216 344

-38-

30.1.1980

56 331/11

der DE-OS 26 38 470 bekannte 2-Phenyl-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-t-butylester (N).

Beispiel A

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Caribo" werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und zwei Tage nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend in einer Vegetationshalle bei Temperaturen zwischen 18 und 24 °C aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehлтаupilzentwicklung ermittelt.

216 344

-39-

30.1.1980

56 331/11

Substanz des Beispiels	Befall der Blätter nach Spritzung mit %iger Wirkstoffbrühe		
	0,025	0,012	0,006
1	0	1	1
2	0	0	0
3	0	0	0
6	0	0	2
10	0	2	3
51	1	2	2
53	0	0	2
59	0	0	2
61	1	1	2
62	0	0	0
63	0	0	0
78	0	1	2
89	0	0	2-3
94	0	0	1
96	0	2	2-3
107	0	0	2
109	0	0	0
115	0	0	2
121	0	0	0
124	0	1	2
125	0	0	0
126	0	0	3
127	0	0	0
128	0	0	0
131	0	0	0
136	1	1	1
137	0	0	0

216 344

-40-

30.1.1980

56 331/11

Substanz des Beispiels	Befall der Blätter nach Spritzung mit %iger Wirkstoffbrühe		
	0,025	0,012	0,006
139	0	0	0
140	0	0	0
141	0	0	2
144	0	0	0
145	0	0	0
146	0	0	0
147	0	0	0
148	0	0	0
149	0	0	2-3
150	0	0	1
151	0	1	1
154	0	0	0
155	0	0	0
156	0	2	2
157	0	0	2
158	0	0	0
159	0	0	0
160	0	0	1
161	0	0	0
N	2	3	4
Kontrolle (unbehandelt)	5		

0 = kein Pilzwachstum

abgestuft bis 5 = Blätter total befallen

216 344

-41-

30.1.1980

56 331/11

Beispiel B

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenpflanzen werden mit Sporen des Weizenbraunrostes (*Puccinia recondita*) künstlich infiziert und 48 Stunden lang bei 20 bis 25 °C in einer wasserdampfgesättigten Kammer aufgestellt. Danach werden die Pflanzen mit wäßrigen Spritzbrühen, die in dem Wasser gelöst oder emulgiert eine Mischung aus 80 % des zu prüfenden Wirkstoffes und 20 % Natriumligninsulfonat enthalten, besprüht und im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und bei 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung beurteilt.

Substanz des Beispiels	Befall der Blätter nach Spritzung mit %iger Wirkstoffbrühe		
	0,025	0,012	0,006
3	0	0	0
145	0	0	1
147	0	0	0
148	0	0	1
157	0	0	0
159	0	0	1
161	0	0	1
Kontrolle (unbehandelt)	5		

0 = kein Pilzwachstum,
abgestuft bis 5 = Blätter total befallen

216 344

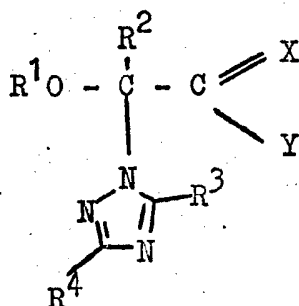
-42-

30.1.1980

56 331/11

Erfindungsanspruch

Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem festen oder flüssigen Trägerstoff und einer 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindung der Formel (I)



in welcher

- R^1 einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest,
- R^2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest,
- R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder einen Niedrigalkylrest,
- X Sauerstoff oder Schwefel und
- Y OR^5 , SR^6 oder $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^7 \\ \diagdown \text{R}^8 \end{array}$ darstellen, worin
- R^5 eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkenyl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine Trialkylsilylgruppe oder eine substituierte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe,

- R^6 eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder eine Heteroarylalkylgruppe,
- R^7 Wasserstoff oder die für R^6 stehenden Gruppen,
- R^8 eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe oder einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkoxy- oder Alkylthioester, eine Cyano- oder Cyanoalkylgruppe oder NR^9R^{10} , worin R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen, und R^7 und R^8 zusammen mit dem benachbarten Stickstoff auch ein gegebenenfalls substituiertes Ringsystem, das eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten und zusätzlich durch ein oder mehrere Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,

bedeuten, sowie deren für Pflanzen verträgliche Salze und Metallkomplexe.