

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1588 45

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/50
A 01 N 43/64
C 07 D 233/60

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2299 983
(31) P3019049.9

(22) 15.05.81
(32) 19.05.80

(44) 09.02.83
(33) DE

- (71) siehe (73)
(72) SAUTER, HUBERT,DR.;AMMERMANN, EBERHARD,DR.;RENTZEA, COSTIN,DR.;ZEEH, BERND,DR.;DE;
JUNG, JOHANN,DR.;POMMER, ERNST-HEINRICH,DR.;DE;
(73) BASF AG, LUDWIGSHAFEN;DE;
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN), 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) PFLANZENBEHANDLUNGSMITTEL

(57) Azolverbindung der Formel I, in welcher X für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl-oxy, Trifluormethyl oder Phenyl steht und m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, wobei die einzelnen Gruppen X gleich oder verschieden sind, wenn m größer als 1 ist, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist, Z für N oder CH steht und Y für CO oder die Gruppe CR¹OR² steht, in welcher R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkanoyl bedeutet oder deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze und Metall-Komplexe. Formel I

229998 3

Pflanzenbehandlungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die neuen Pflanzenbehandlungsmittel können in der Landwirtschaft als Fungizide und Wachstumsregulatoren angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Imidazolderivate, zum Beispiel das 1-(2,4-Dichlorphenyl-3-allylethylether)-imidazol (DE-OS 2 063 857) und Triazolderivate, zum Beispiel das 2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-5-phenyl-pentanon-(3) (DE-OS 2 638 470) eine gute fungizide Wirksamkeit zeigen. Die Wirkung ist jedoch bei niedrigen Aufwandsmengen und Anwendungskonzentrationen nicht immer befriedigend. Darüber hinaus ist die fungitoxische Wirkung oft mit einer hohen Phytotoxizität verbunden, so daß in den für die Bekämpfung von Pilzen im Pflanzenschutz, beispielsweise bei der Bekämpfung von Rostpilzen notwendigen Konzentrationen auch die Kulturpflanzen geschädigt werden. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen nicht immer und nicht bei allen Pflanzenarten geeignet.

Es ist ferner bekannt, daß quartäre Ammoniumverbindungen wie Chlorcholinchlorid (CCC) (J. Biol. Chem. 235, 475 (1960)) und gewisse Triazolderivate, zum Beispiel das 3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-1-(4-chlorphenyl)-4,4-dimethyl-pentanon-(1) (DE-OS 2 739 352) einen Einfluß auf das Wachstum von Kulturpflanzen haben und als Pflanzenwachstumsregulatoren verwendet werden können. Die pflanzenwachstumsregulierende Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, besonders bei niedrigen Aufwandsmengen nicht immer befriedigend.

Ziel der Erfindung

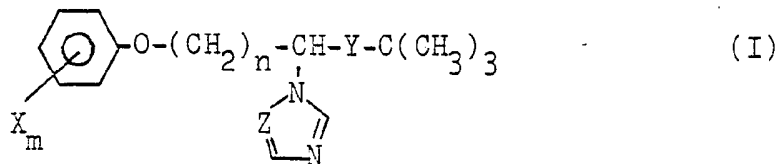
Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von Pflanzenbehandlungsmitteln mit verbesserter fungizider und wachstumsregulierender Wirksamkeit.

5

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue chemische Verbindungen bereitzustellen, die sich zur Behandlung von Pflanzen eignen. Es wurde gefunden, daß sich Azolverbindungen der Formel I

10



15

in der

X für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Phenyl steht und m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, wobei die einzelnen Gruppen X gleich oder verschieden sind, wenn m größer als 1 ist,

20

n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist,

Z für N oder CH steht und

25

Y für CO oder die Gruppe CR^1OR^2 steht, in welchen R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkinyl oder C_1 - C_4 -Alkanoyl bedeutet,

sowie deren Säureadditionssalze und Metallkomplexsalze gut als Pflanzenbehandlungsmittel eignen.

30

In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I ist das azolybsubstituierte Kohlenstoffatom chiral; die Wirkstoffe fallen demgemäß als Emantiomerengemische an, die in die optisch aktiven Verbindungen getrennt werden können.

35

Im Falle der Alkohole, Ether oder Ester ($Y = CR^1OR^2$) treten durch das zusätzliche chirale Zentrum Diastereomere auf, die in üblicher Weise, z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie in die einzelnen Komponenten getrennt werden können. Für die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Fungizide oder Pflanzenschutzregulatoren ist jedoch eine Trennung der Enantiomeren oder Diastereomeren normalerweise nicht erforderlich.

10

Der Phenoxyrest kann beispielsweise folgendermaßen durch X_m substituiert sein:

Wasserstoff,	3-Methyl-,
2-Fluor-,	4-Methyl-,
4-Fluor-,	3-tert.-Butyl-,
2-Chlor-,	4-tert.-Butyl-,
3-Chlor-,	2-Methoxy-,
4-Chlor-,	3-Methoxy-,
4-Brom-,	4-Methoxy-,
2,4-Dichlor-,	3,5-Dimethoxy-,
2,4,6-Trichlor-,	3-n-Butoxy-,
3,5-Dichlor-,	4-n-Butoxy-,
2-Chlor-4-phenyl-,	2-Methoxy-4-methyl-,
2-Methyl-4-chlor-,	3-Trifluormethyl-,
2-Methyl-,	

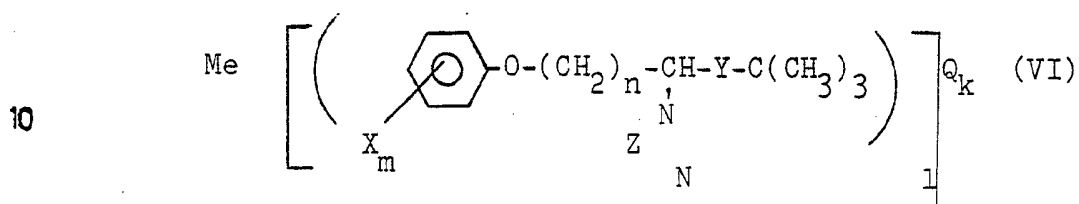
R^1 bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl.

R^2 bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Prop-2-enyl-(1), Prop-2-ynyl-(1), n-Butyl, 2-Methylprop-2-enyl-(1), Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl.

35

Geeignete Säureadditionssalze sind beispielsweise die Bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Oxalate oder Dodecylbenzolsulfonate. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß die Wahl des Anions beliebig ist.

Geeignete Metallkomplexe sind Verbindungen der Formel



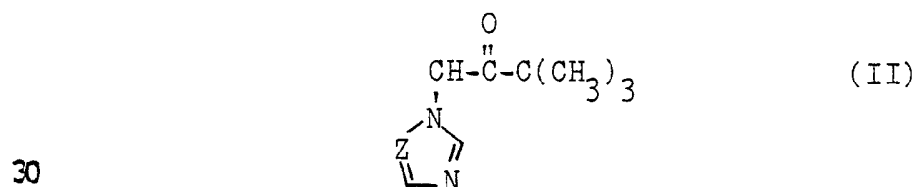
in der

15 X_m , n, Z und Y die oben angegebene Bedeutung haben und Me ein Metall, z.B. Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel bedeutet.

Q für das Anion einer anorganischen Säure steht, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure und

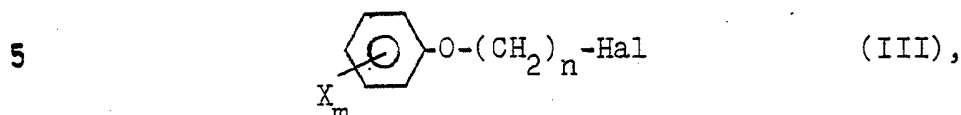
20 1 und K 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Gegenstand der Erfindung ist weiter ein Verfahren zur Herstellung der Azolverbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Ketone der Formel II



35

in der Z die angegebenen Bedeutungen hat, oder deren Alkalienolate mit einem ω -Aryloxyalkylhalogenid der Formel III



in der X, m und n die unter Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Chlor, Brom oder Iod steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder anorganischer oder organischer Basen bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen der Formel I, in denen Y eine CO-Gruppe darstellt, gegebenenfalls anschließend durch Einwirkung eines komplexen Hydrids oder durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators gegebenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C zu sekundären Alkoholen der Formel I, in denen Y eine CHOH-Gruppe darstellt oder mit einer Grignardverbindung der Formel IV

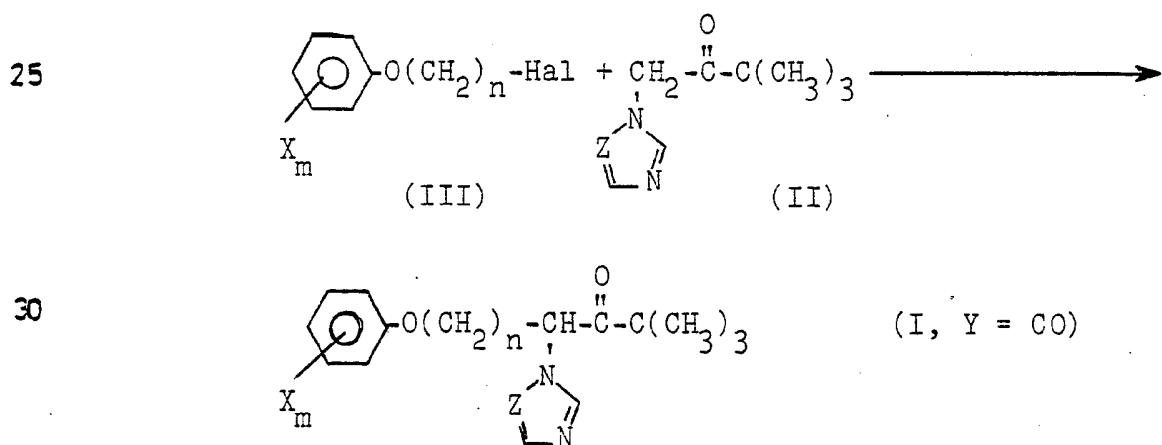


in der R^1 für $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl steht und in der Hal Chlor, Brom oder Iod bedeutet, gegebenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenfalls in Gegenwart eines Magnesium- oder Tetraalkylammoniumhalogenids bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C umgesetzt und die so entstandenen Alkoholate anschließend zu den tertiären Alkoholen hydrolysiert und die so erhaltenen sekundären oder tertiären Alkoholate - falls gewünscht - mit einem $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkanoylchlorid oder einem $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkanoylhydrid gegebenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder einer anorganischen oder organischen Base, und/oder eines Acylierungskatalysators bei

Temperaturen zwischen 0 und 100°C oder diese oder deren Alkali- oder deren quartären Ammoniumsalze mit einem Alkylierungsmittel der Formel V

5 $L-R^2$ V,
in der R^2 C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl oder C_2-C_4 -Alkinyl bedeutet und L für eine nucleophile verdrängbare Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder anorganischer oder organi-
10 scher Basen und/oder eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C umsetzt und die so erhaltenen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls anschließend in ihre für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze oder Metallkomplexe überführt.

15 Das Verfahren zur Herstellung der Ketone der Formel I in denen R eine CO-Gruppe darstellt, besteht darin, daß man bekannte Ketone der Formel II (DE-OS 2 638 470) oder deren Alkalienolate mit ω -Aryloxyalkylhalogeniden III, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und/oder eines Lösungs- oder
20 Verdünnungsmittels zu den erfindungsgemäßen Ketonen der Formel Ia alkyliert.



Hierzu können die Ketone II zunächst zu den Alkalienolaten metalliert werden, indem man sie vorzugsweise in Gegenwart eines polaren aprotischen Lösungsmittels wie Dimethylformamid, Acetonitril oder Tetrahydrofuran mit 0,8 bis 1,2 Äquivalenten, bevorzugt 1,0 Äquivalenten, eines Metallierungsreagens wie Natriumhydrid, Lithiumdiisopropylamid oder n-Butyllithium bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 10° bis 50°C umsetzt. Nach anschließender Zugabe von 0,8 bis 2,0, bevorzugt 1,0 Äquivalenten des jeweiligen *ω*-Aryloxyalkylhalogenids der Formel III erhält man bei Reaktionstemperaturen zwischen 0° und 100°C, bevorzugt bei 5° bis 30°C die Ketone der Formel I.

Eine Variante dieses Verfahrens besteht darin, daß man die Ketone II in Gegenwart von 0,8 bis 1,2, bevorzugt 1,0 Äquivalenten einer Base wie z.B. Kalium-tert.-butoxid, Natriummethoxid oder Kaliumhydroxid mit den *ω*-Aryloxyalkylhalogeniden III umsetzt, wobei man zweckmäßigerweise in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, bevorzugt bei 5° bis 50°C, arbeitet.

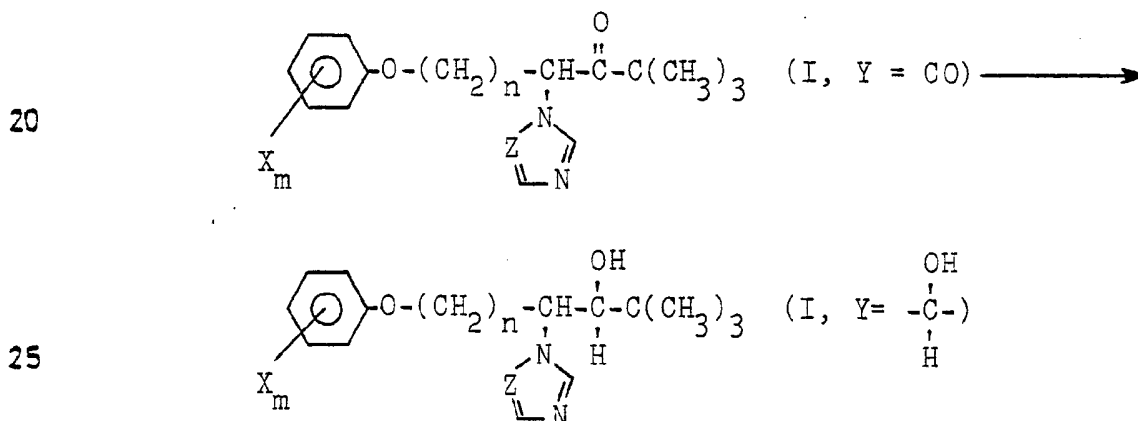
Als Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel kommen hier wiederum dipolare aprotische Lösungsmittel in Frage aber auch Alkohole wie Methanol oder tert.-Butanol.

Die *ω*-Aryloxyhalogenide III sind bekannte Verbindungen oder können leicht nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. durch Monoalkylierung von Phenolen mit aliphatischen Dihalogenalkanen, z.B. mit 1,2-Dibromethan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dibrombutan oder 1,5-Dibrompentan (siehe Houben-Weyl), Methoden der Organischen Chemie, Band 6/3, S. 54-59, Thieme-Verlag, Stuttgart 1965, sowie Beispiel 1b und 5).

Das Verfahren zur Herstellung der sekundären Alkohole der Formel I, in der

Y die Gruppe $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ darstellt, besteht darin, daß man

5 die Ketone der Formel I, in denen R eine CO-Gruppe ist, einer Reduktion unterwirft, z.B. durch Einwirkung von komplexen Hydriden, bevorzugt Natriumborhydrid in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, z.B. eines Alkohols, bevorzugt Methanol oder Ethanol bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C und anschließender Hydrolyse mit wäßrigen Basen oder Säuren oder durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators wie Platin oder Raney-Nickel und in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels wie Methanol, Ethanol oder Ethylacetat bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C und Drücken von 1 bis 100 bar:

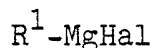


Das Verfahren zur Herstellung der tertiären Alkohole der

30 Formel I (Y = $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^1 \end{array}$, worin R¹ für C₁-C₄-Alkyl, nicht aber

für Wasserstoff steht) besteht darin, daß man die Ketone der Formel I ($Y = CO$) mit 0,8 bis 1,2 Äquivalenten einer Grignardverbindung der Formel IV

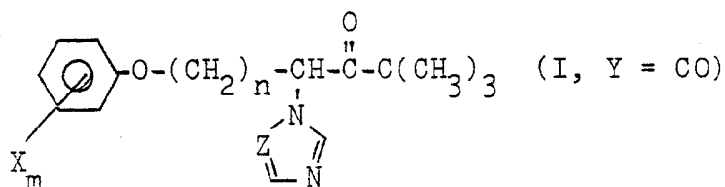
5



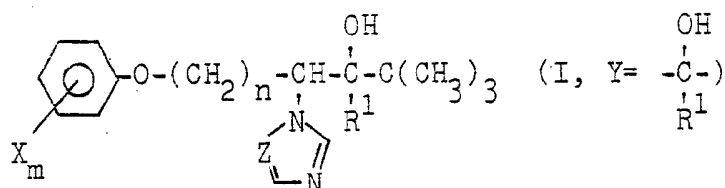
IV,

in der R^1 C_1-C_4 -Alkyl und Hal Chlor, Brom oder Iod bedeutet, vorzugsweise in Abwesenheit eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Anwesenheit eines ausbeutesteigernden Salzes umgesetzt:

10



15



20

Als Lösungsmittel kommen bevorzugt Ether in Frage, wie Diethylether, Di-n-propylether, Tetrahydrofuran oder Anisol, ferner tertiäre Amine wie N,N-Diethylanilin sowie Phosphorsäure-tris(dimethylamid); gegebenenfalls kann man die Reaktion auch im Gemisch dieser Lösungsmittel mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie n-Hexan oder Toluol durchführen. Als ausbeutesteigernde Salze, die die üblichen Nebenreaktionen unterdrücken, kommen insbesondere wasserfreie Magnesiumhalogenide wie wasserfreies Magnesiumbromid oder wasserfreie Tetraalkyl-

25

30

35

Ammoniumhalogenide wie z.B. Tetra-n-butylammoniumchlorid in Frage. Die Reaktionstemperaturen lassen sich je nach Lösungsmittel zwischen 0° und 100°C variieren, bevorzugt sind Temperaturen zwischen 0° und 60°C. Die hierbei primär
 5 entstanden Magnesiumalkoholate werden sodann durch Hydrolyse mit verdünnten wäßrigen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder bevorzugt Essigsäure oder besonders bevorzugt mit wäßriger Ammoniumchloridlösung in die Alko-
 10 hole übergeführt, und diese nach Entfernen der wäßrigen Phase, falls gewünscht, in üblicher Weise durch Extraktion, Umkristallisieren oder Chromatographie gereinigt.

Das Verfahren zur Herstellung der Ester der Formel I

15
$$\text{(Y = } \begin{array}{c} \text{OR}^2 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \text{ in der R}^2 \text{ Acetyl, Propionyl, n-Butyryl oder}$$

Isobutyryl bedeutet), besteht darin, daß man die sekundären oder tertiären Alkohole der Formel I

20
$$\text{Y = } \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \text{ mit den entsprechenden Säurechloriden oder}$$

Säureanhydriden in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischen Lösungs-
 25 oder Verdünnungsmittels sowie bevorzugt in Gegenwart eines Acylierungskatalysators bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10° und 50°C umsetzt. Als säurebindende Mittel können anorganische Basen wie Natriumamin oder besonders bevorzugt Pyridin in mindestens
 30 äquivalenten Mengen eingesetzt werden. Als Acylierungskatalysatoren verwendet man zweckmäßigerweise Imidazol oder 4-Dimethylaminopyridin in Mengenanteilen von 0,01 bis 0,4 Äquivalenten, falls nicht bereits Pyridin anwesend ist. Als Lösungsmittel können Kohlenwasserstoffe, wie
 35 Cyclohexan oder Toluol, Ether wie Diethylether, Tetrahydro-

Furan oder Dioxan, Ketone wie Aceton oder Diethylketon oder auch überschüssige säurebindende Amine wie Triethylamin oder Pyridin eingesetzt werden.

- 5 Das Verfahren zur Herstellung der Ether der Formel I

$$(Y = \begin{array}{c} \text{OR}^2 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \text{ in der } \text{R}^2 \text{ C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl, C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl oder}$$

- 10 $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkynyl}$ bedeutet) besteht darin, daß man die sekundären oder tertiären Alkohole der Formel I

$$(Y = \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^1 \end{array}) \text{ oder ihr Alkali- oder quartären Ammoniumsalze}$$

mit einem Alkylierungsmittel der Formel V

15



- 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels gegebenenfalls in Gegenwart anorganischer oder organischer Basen und/oder eines Reaktionsbeschleunigers zwischen 0 und 100°C umgesetzt.

- 25 Für die im obigen Verfahren erwähnten nucleophil verdrängbaren Abgangsgruppen L seien beispielsweise genannt: Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom oder Iod; Alkylsulfat, vorzugsweise Methylsulfat; gegebenenfalls substituierte Alkylsulfonyloxyreste, vorzugsweise Methansulfonyloxy- oder Trifluormethansulfonyloxyreste; oder Arylsulfonyloxyreste, vorzugsweise der Tosylatrest.

30

35

Geeignete anorganische oder organische Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel in die Reaktion 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. Es können aber auch andere übliche Basen verwendet werden.

Mit geeigneten Basen wie z.B. Alkalihydrid wie Natriumhydrid oder Lithiumalkylen wie Butyllithium oder mit Alkali- oder Erdalkalialkoholaten wie Natriummethylat können die Alkohole der Formel II auch in einer vorgeschalteten Umsetzung zunächst in ihre Alkoholat-Salze überführt werden und dann als solche zur Reaktion gebracht werden.

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, 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.

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

Die erfindungsgemäßen Umsetzungen werden im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C in einem Zeitraum von 1 bis 60 Stunden durchgeführt, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich.

5

Zur Isolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird nach üblichen Methoden vorgegangen. Im allgemeinen bedürfen die anfallenden Produkte keiner weiteren Reinigung, sie können aber nach bekannten Methoden wie Umkristallisation, Extraktion, Destillation oder Chromatographie weiter gereinigt werden.

10

Falls gewünscht, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I auch in Salze mit anorganischen oder organischen Säuren übergeführt werden, wie beispielsweise in Salze der Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß die Wahl des Anions beliebig ist.

15

20

Ferner lassen sich die Verbindungen der Formel I nach bekannten Methoden in Metallkomplexe überführen. Das kann durch Umsetzung dieser Verbindungen mit geeigneten Metallsalzen wie beispielsweise Kupfer(II)-chlorid, Zink(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Kupfer(II)-nitrat, Mangan(II)-chlorid oder Nickel(II)-bromid erfolgen.

25

Ausführungsbeispiele

30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I wird durch folgende Beispiele erläutert:

35

Beispiel 1

a) Herstellung des Zwischenproduktes 1-Brom-4-phenoxybutan

5

Eine Mischung von 329 g Phenol, 484 g trockenem Kaliumcarbonat, 756 g 1,4-Dibrombutan und 1000 ml Cyclopentanon wird unter Rühren 24 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren der festen Bestandteile wird
10 das Filtrat i. Vak. eingeeengt, der ölige Rückstand in 1500 ml Dichlormethan aufgenommen und zehnmal mit je 200 ml 15 proz. wäßriger Natriumhydroxidlösung extrahiert. Nach zweimaliger Extraktion der organischen Phase mit je 300 ml Wasser trocknet man sie über Magnesiumsulfat,
15 filtriert und engt i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destilliert man bei 92 bis 98°C/ 0,4 mbar 395 g farbloses 1-Brom-3-phenoxybutan, das in der Vorlage erstarrt (Fp. 33 bis 36°C).

20 b) Herstellung des Endproduktes

2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-8-phenoxy-octanon-(3)

25 Zur gerührten Suspension von 2,3 g Natriumhydrid in 20 ml Dimethylformamid (DMF) tropft man unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 14,3 g 2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-butanon-(3) (siehe
DE-OS 2 638 470) in 20 ml DMF, wobei die Reaktionstemperatur durch Kühlung zwischen 20°C und 30°C gehalten wird und
30 rührt anschließend noch 20 Stunden bei Raumtemperatur. Dann tropft man unter weiterem Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 19,5 g 1-Brom-4-phenoxybutan in 20 ml DMF bei 5°C bis 10°C zu. Nach Beendigung der Zugabe rührt man noch
35 10 Stunden bei 5°C bis 10°C weiter, fügt sodann 200 ml

Wasser hinzu und extrahiert das Gemisch danach zweimal mit je 100 ml Dichlormethan. Aus den vereinigten organischen Phasen gewinnt man nach Ausschütteln mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i.

- 5 Vak. ein Öl, aus dem beim Anreiben mit 20 ml Diisopropylether 17 g farbloser Kristalle ausfallen, Fp 59 bis 62°C.

Beispiel 2

- 10 2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-8-phenoxy-octanol-(3)

- Zur Lösung von 600 g 2,3-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-8-phenoxy-octanol-(3) in 1000 ml Methanol gibt man unter Rühren portionsweise 72 g festes Natriumborhydrid, wobei
15 sich die Mischung auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird bis zur Trockene i. Vak. eingeeengt, der Rückstand mit 500 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 300 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat
20 getrocknet, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Aus dem mit 200 ml Diisopropylether versetzten Rückstand isoliert man 360 g farblose Kristalle vom Fp. 79 bis 81°C

Beispiel 3

25

2,2-Dimethyl-3-methoxy-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-8-phenoxy-octan

- Zu einer Suspension von 1,6 g Natriumhydrid in 50 ml DMF
30 wird eine Lösung von 15,4 g 2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-8-phenoxy-octanol-(3) in 50 ml DMF getropft. Anschließend wird das Gemisch 2 Stunden lang bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 3,7 ml Methyljodid zugegeben. Nach fünfstündigem
35 Rühren bei Rückflußtemperatur werden 200 ml Wasser zugege-

ben. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand besteht aus
5 2,2 g eines gelblichen Harzes, JR (Film): 2930, 2862, 1588, 1576, 1486, 1460, 1264, 1233, 1126, 1080, 1005, 745, 682, 670 cm^{-1} .

Beispiel 4

10

2,2-Dimethyl-3-acetoxy-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-phenoxy-octan

15

Eine Mischung von 10 g 2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-
-8-phenoxy-octanol-(3), 20 ml Acetanhydrid und 1 g Imidazol wird 18 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur nimmt man die Mischung in 150 ml Dichlormethan auf und schüttelt sie fünfmal mit je 50 ml Wasser, fünfmal mit je 50 ml gesättigter wäßriger
20 Natriumcarbonatlösung und dann nochmals mit Wasser aus. Nach dem Einengen der organischen Phase i. Vak. erhält man 7,9 g bräunlicher Harz, JR (Film): 2938, 2860, 1730, 1588, 1576, 1487, 1462, 1361, 1264, 1225, 1162, 1128, 1011, 745, 682, 671 cm^{-1} .

25

Beispiel 5

2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-phenoxy-hexanon-(3)

30

Entsprechend Beispiel 1b werden 2,6 g Natriumhydrid, 16,7 g 2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-butanon-(3) und 20,1 g 1-Brom-2-phenoxyethan umgesetzt.

Man erhält 11,4 g, Fp. 37 bis 40°C.

35

Beispiel 6

2,2,3-Trimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-phenoxy-hexan-
ol-(3)

5

Zu einer Lösung von 5,4 g Methylmagnesiumbromid in 28 ml
Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 6,0 g 2,2-Dime-
thyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-phenoxy-hexanon-() in 50 ml
Tetrahydrofuran und beläßt die Mischung nach Abklingen der
10 leicht exothermen Reaktion noch 24 Stunden bei Raumtempera-
tur. Die Mischung wird sodann in 1000 ml 10 %iger wäßriger
Ammoniumchloridlösung gegossen und zweimal mit je 200 ml
Dichlormethan extrahiert. Nach dem Waschen der organischen
Phase und Trocknen über Magnesiumsulfat wird Dichlormethan
15 i Vak. abgedampft. Aus dem mit 10 ml Diisopropylether
versetzten Rückstand isoliert man 1,5 g weiße Kristalle,
Fp. 118 bis 120°C.

Weitere Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen
20 der Formel (I) sind in der folgenden Tabelle 1 enthalten.

25

30

35

Tabelle 1

	Beispiel Nr.	X _m	n	Z	Y	Fp. (°C)
5	7	H	4	CH	CO	Harz
	8	H	4	CH	CHOH	87- 89
	9	H	2	N	CHOH	84- 88
	10	H	2	N	C(n-C ₃ H ₇)OH	
	11	4-Cl	2	N	CO	62- 66
10	12	4-Cl	2	N	CHOH	96-100
	13	2,4-Cl ₂	2	N	CO	56- 58
	14	2,4-Cl ₂	2	N	CHOH	101-105
	15	H	3	N	CO	55- 58
	16	H	3	N	CHOH	79- 82
15	17	4-Cl	3	N	CO	59- 60
	18	4-Cl	3	N	CHOH	121-126
	19	4-Cl	4	N	CO	37- 38
	20	4-Cl	4	N	CHOH	76-78
	21	3-CF ₃	2	N	CO	36- 37
20	22	3-CF ₃	2	N	CHOH	89- 92
	23	2-Cl, 4-Phenyl	2	N	CO	109-113
	24	2-Cl, 4-Phenyl	2	N	CHOH	105-107
	25	3-CH ₃	2	N	CO	46- 48
	26	3-CH ₃	2	N	CHOH	104-107
25	27	H	3	N	C(CH ₃)OH	162-163
	28	2-F	2	N	CO	Harz
	29	2-F	2	N	CHOH	83-87
	30	4-F	2	N	CO	Harz
	31	4-F	2	N	CHOH	77-82
30	32	3-Cl	2	N	CO	56-60
	33	3-Cl	2	N	CHOH	85-88
	34	3-Cl	3	N	CO	Harz
	35	3-Cl	3	N	CHOH	74
	36	2,4-Cl ₂	3	N	CO	57
35						

Tabelle 1 (Fortsetzung)

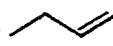
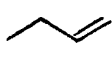
	Beispiel Nr.	X _m	n	Z	Y	Fp. (°C)
5	37	2,4-Cl ₂	3	N	CHOH	82- 84
	38	2,4-Cl ₂	4	N	CO	76-77
	39	2,4-Cl ₂	4	N	CHOH	91- 93
	40	3,5-Cl ₂	2	N	CO	108-113
	41	3,5-Cl ₂	2	N	CHOH	80- 84
10	42	3-CH ₃	3	N	CO	Harz
	43	3-CH ₃	3	N	CHOH	62
	44	3-CF ₃	3	N	CO	Harz
	45	3-CF ₃	3	N	CHOH	65- 69
	46	2-OCH ₃	2	N	CO	Harz
15	47	3-OCH ₃	2	N	CHOH	Harz
	48	3-OCH ₃	2	N	CO	90- 92
	49	3-OCH ₃	2	N	CHOH	101-104
	50	4-OCH ₃	2	N	CO	69- 72
	51	4-OCH ₃	2	N	CHOH	92- 94
20	52	4-OCH ₃	3	N	CO	84- 85
	53	4-OCH ₃	3	N	CHOH	104-108
	54	3,5-(OCH ₃) ₂	2	N	CO	91- 95
	55	3,5-(OCH ₃) ₂	2	N	CHOH	104-105
	56	H	4	N	C(n-C ₃ H ₇)OH	
25	57	H	5	N	CO	61- 63
	58	H	5	N	CHOH	88- 91
	59	3-OCH ₃	3	N	CO	Harz
	60	3-OCH ₃	3	N	CHOH	69- 72
30	61	H	4	N	CHO 	Harz
	62	H	4	N	CHOH 	
	63	H	4	N	C(n-C ₄ H ₉)OH	
	64	H	4	N	C(CH ₃)OH	114-117

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel Nr.	X _m	n	Z	Y	Fp. (°C)
5	65	H	5	N	CHOCH ₃	Harz
	66	H	5	N	CHO 	Harz
10	67	2-OCH ₃	3	N	CO	
	68	2-OCH ₃	3	N	CHOH	53-54
	69	2-F	3	N	CO	
	70	2-F	3	N	CHOH	76-77
	71	3-F	2	N	CO	55-56
15	72	3-F	2	N	CHOH	
	73	3-F	3	N	CO	49-50
	74	3-F	3	N	CHOH	89-90
	75	4-F	3	N	CO	
	76	4-F	3	N	CHOH	110-112
20	77	4-F	4	N	CHOH	86-88
	78	4-F	4	N	C(CH ₃)OH	117-119
	79	H	4	CH	C(CH ₃)OH	66-69
	80	4-Cl	4	N	C(CH ₃)OH	118-120
	81	3-Cl	4	N	C(CH ₃)OH	90
25	82	3-CF ₃	4	N	C(CH ₃)OH	80

30

35

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 Ascomycoten 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, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, sowie in Gemüsen wie Gurken, Bohnen oder Kürbisgewächsen.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
Erysiphe cichoriacearum (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen
Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
Uncinula necator an Reben,
Erysiphe polygoni an Bohnen,
Sphaerotheca pannosa an Roden,
Puccinia-Arten an Getreide,
Rhizoctonia solani an Baumwolle sowie
Helminthosporiumarten an Getreide,
Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,
Rhynchosporium secalis an Getreide und ganz besonders
Venturia inaequalis (Apfelschorf).

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind diejenigen als Fungizide bevorzugt, in denen X_m für H-, 4-Cl-, 2,4-Cl₂-, und 3-CF₃- steht.

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), Ketone (z.B. Cyclohexanon), 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.

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

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effek-
tes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff oder mehr je ha. Die
neuen Verbindungen können auch in Materialschutz u.a. zur
Bekämpfung holzzerstörender Pilze wie *Coniophora puteanea*
5 und *Polystictus versicolor* eingesetzt werden. Die neu-
en Wirkstoffe können auch als fungizid wirksame Bestandtei-
le öliger Holzschutzmittel zum Schutz von Holz gegen holz-
verfärbende Pilze eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt
in der Weise, daß man das Holz mit diesen Mitteln behan-
10 delt, beispielsweise tränkt oder anstreicht.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen
Zubereitungen wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pul-
ver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Wei-
15 se angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln,
Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- 20 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des
Beispiels 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- -pyrro-
lidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in
Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 25 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 wer-
den in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichts-
teilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungspro-
duktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäu-
re-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz
30 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 Was-
ser erhält man eine wäßrige Dispersion, die
35 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 3 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 4 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 7 werden den mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge 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 2 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig

vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

5 VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 1 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
10 mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 3 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
15 enthält.

20 IX. 20 Teile der Verbindung des Beispiels 4 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine
25 stabile ölige Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungs-
30 formen 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 fungizi-
35 den Wirkungsspektrums.

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

5

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

Schwefel,

10

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat,

Zinkdimethyldithiocarbamat,

Manganethylenbisdithiocarbamat,

Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat und

15

Zinkethylenbisdithiocarbamat,

Tetramethylthiuramdisulfide,

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)

und N,N'-Polyethylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,

Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),

20

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

Nitroderivate, wie

Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,

25

2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,

2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;

heterocyclische Substanzen, wie

N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,

30

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,

N-Trichlormethylthio-phthalimid,

2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,

2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,

O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,

35

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,
- 5 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethyl-
ester,
- 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
- 2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,
- 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon,
- 10 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,
- 15 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,
- 20 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
- 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- und weiter Substanzen wie
- 25 Dodecylguanidinacetat,
- 3-(3-(3,5-dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutar-
amid,
- Hexachlorbenzol,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-
säurediamid,
- 30 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
- 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,
- 2-Cyan-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoxyimino)-acetamid,
- 2-Methyl-benzoesäure-anilid,
- 35 2-Iod-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.
- 5 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-
thylester,
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,
1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-
10 butan-2-on,
1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-
butan-2-ol,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolac-
ton,
15 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazolyl-
harnstoff.

Die folgenden Beispiele A und B zeigen die fungizide
Wirkung der neuen Substanzen. Als Vergleichssubstanzen
20 dienten Imazalil (1-(2'-(2'',4''-Dichlorphenyl)-2'-(2''-prope-
nyloxy)-ethyl)-1H-imidazol) sowie das 2,2-Dimethyl-4-
-(1,2,4-triazol-1-yl)-5-phenyl-pentanon-(3)
(DE-OS 2 638 470).

25 Beispiel A

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der
30 Sorte "Jubilar" werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 %
(Gew.%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und
nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen)
des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) be-
stäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Ge-
35 wächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis

80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltauentwicklung ermittelt.

5 In diesem Versuch zeigten beispielsweise besonders die Substanzen der Beispiele 1, 2, 9, 11-13, 15-22, 24, 26, 29-34, 39, 41, 45, 47, 49 und 50 eine bessere Wirkung als Imazalil.

Beispiel B

10

Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost

15 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Caribo" werden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach werden die Töpfe für 24 Stunden bei 20 bis 22°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimen die Sporen aus und die Keimschläuche dringen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen werden anschließend
20 mit 0,025-, 0,006- und 0,0015-%igen (Gew.%) wässrigen Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Ligninsulfonat in der Trockensubstanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C
25 und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. Nach 8 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

30 In diesem Versuch zeigten beispielsweise besonders die Substanzen der Beispiele 2, 16-20, 22, 35, 38, 43, 44 und 45 eine bessere Wirkung als 2,2-Dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-5-phenyl-pentan-3-on.

35

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

- 5 Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach den bisherigen Erfahrungen, daß ein Wirkstoff eine oder auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann.
- 10 Die Wirkungsvielfalt der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem
- a) von der Pflanzenart und -sorte,
 - b) von dem Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das
15 Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
 - c) von dem Applikationsort und -verfahren (Samenbeize, Bodenbehandlung oder Blattapplikation),
 - d) von den geoklimatischen Faktoren, z.B. Sonnenscheindauer, Durchschnittstemperatur, Niederschlagsmenge,
20 e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
 - f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich
 - 25 g) von den angewendeten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen der aktiven Substanz.

In jedem Falle sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in gewünschter Weise positiv beeinflussen.

30

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Pflanzenwachstumsregulatoren im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

35

5 A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert. Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs auf; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

10 Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich z.B. die Verringerung des Grasbewuchses an Straßenrändern, Kanalböschungen und auf Rasenflächen wie Park-, Sport- und Obstanlagen, Zierrasen und Flugplätzen, so daß der arbeits- und kostenaufwendige Rasenschnitt reduziert werden kann.

15 Von wirtschaftlichem Interesse ist auch die Erhöhung der Standfestigkeit von lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerens" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

25 Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

30 Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z.B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

35

Ein weiterer Mechanismus der Ertragssteigerung mit Wachstumshemmern beruht darauf, daß die Nährstoffe in stärkerem Maße der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen, während das vegetative Wachstum eingeschränkt wird. Ferner kann so wegen der relativ geringen Blatt- bzw. Pflanzenmasse dem Befall mit verschiedenen, insbesondere pilzlichen Krankheiten vorgebeugt werden.

Mit Wachstumshemmern läßt sich beispielsweise bei Winterraps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generativen Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z.B. Wintergetreide ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und - wegen der relativ geringen Blatt- bzw. Pflanzenmasse - dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z.B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

Die Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht außerdem bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Bepflanzung, so daß ein Mehrertrag bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden kann. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich besonders zur Hemmung des vegetativen Wachstums bei einem breiten Spektrum von

Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Hafer, Mais, Sonnenblumen, Erdnüssen, Tomaten, verschiedenen Zierpflanzen, wie Chrysanthemen, Poinsettien und Hibiskus, Baumwolle und insbesondere bei Soja, Raps, Gerste, Reis und Gräsern.

- B. Mit den neuen Wirkstoffen lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Zitrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die neuen Stoffe Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

- C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Wachstumsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Zitrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, das heißt die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht- bzw. Blatt und Sproßteil der

Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern der Bäume wesentlich.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d.h. durch die Wurzel sowie - besonders bevorzugt - durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

10 Infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit kann die Aufwandmenge stark variiert werden.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0,001 bis 12 kg/ha bevorzugt 0,01 bis 3 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können für ihre Anwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren in die üblichen Formulierungen überführt werden, entsprechend dem oben beschriebenen Anwendungsformen als Fungizide. Die so erhaltenen Formulierungen bzw. die 25 daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise im Vorauflaufverfahren, im Nachauflaufverfahren oder als Beizmittel. 30

Die erfindungsgemäßen wachstumsregulierenden Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit 35 anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden,

Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Wachstumsregulatoren erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des Wirkungsspektrums. Bei einer Anzahl solcher Wachstumsregulatormischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

10

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind diejenigen als Pflanzenwachstumsregulatoren bevorzugt, bei denen n für die Zahlen 2 oder 3, besonders bevorzugt für 2, Z für N und Y für die Gruppen CO oder CHOH steht.

15

Zur Bestimmung der wachstumsregulierenden Eigenschaften der Prüfsubstanzen wurden Testpflanzen auf ausreichend mit Nährstoffen versorgtem Kultursubstrat in Kunststoffgefäßen von ca. 12,5 cm Durchmesser angezogen.

20

Im Vorauflaufverfahren wurden die Testsubstanzen in wässriger Aufbereitung am Tage der Einsaat auf das Saatsbett gegossen.

25

Im Nachauflaufverfahren wurden die zu prüfenden Substanzen in wässriger Aufbereitung auf die Pflanzen gesprüht. Die beobachtete wachstumsregulierende Wirkung wurde bei Versuchsende durch Wuchshöhenmessung belegt.

30

Die so gewonnenen Meßwerte wurden zur Wuchshöhe der unbehandelten Pflanzen in Relation gesetzt. Als Vergleichssubstanzen dienten 3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-1-(4-chlorphenyl)-4,4-dimethylpentanon-(1) (DE-OS 2 739 352) bzw. (2-Chlorethyl)-trimethylammoniumchlorid (CCC).

35

229998 3

- 36 -

O.Z. 0050/034456

5 "In diesen Versuchen, die an Sommergerste, Reis, Rasen,
Sommerraps und Soja durchgeführt wurden, zeigten bei-
spielsweise insbesondere die Substanzen der Beispiele 1,
9, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 22, 26, 27 und 29 bis 35 eine
bessere Wirkung als die Vergleichssubstanzen.

10

15

20

25

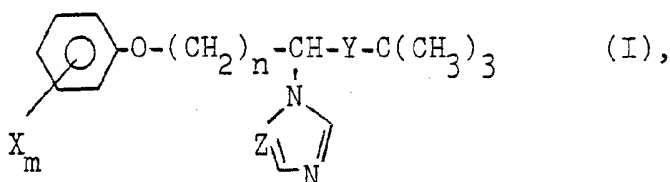
30

35

229998 3

Erfindungsanspruch

Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an einem festen oder flüssigen Trägerstoff und
5 einer Azolverbindung der Formel I



in welcher

X für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl-
oxy, Trifluormethyl oder Phenyl steht und m eine
15 ganze Zahl von 1 bis 5 ist, wobei die einzelnen
Gruppen X gleich oder verschieden sind, wenn m
größer als 1 ist,

n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist,

Z für N oder CH steht und

20 Y für CO oder die Gruppe CR¹OR² steht, in welcher R¹
Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und R² Wasser-
stoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl
oder C₁-C₄-Alkanoyl bedeutet

25 oder deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions-
salz oder Metall-Komplex.

30

35