

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 205 602

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/50

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2447 883
(31) P3018866.0; P3106076.5

(22) 13.05.81
(32) 16.05.80; 19.02.81

(44) 04.01.84
(33) DE; DE

(71) siehe (73)
(72) HOLMWOOD, GRAHAM, DR.; GB; BUECHEL, KARL H., PROF. DR.; DE; LUERSSEN, KLAUS, DR.; DE;
FROHBERGER, PAUL-ERNST, DR.; DE;
BRANDES, WILHELM, DR. DIPL.-LANDW.; DE;
(73) BAYER AG, LEVERKUSEN, DE
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61459/11/39 1020 BERLIN WALLSTR 23/24

(54) PFLANZENWACHSTUMSREGULIERENDE UND FUNGIZIDE MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft pflanzenwachstumsregulierende und fungizide Mittel, die neue 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der allgemeinen Formel I, in welcher R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, Z für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht und m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, als Wirkstoffe enthalten. Formel I

244788 3 -1-

Berlin, den 11.10.1982
Ausscheidungsanmeldung
aus AP A 01 N/229 411/4
(58 971/11)
61 459/11

Pflanzenwachstumsregulierende und fungizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft pflanzenwachstumsregulierende und fungizide Mittel, die neue 1-Hydroxyethylazol-Derivate als Wirkstoffe enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte 2-Halogenethyl-trialkyl-ammonium-halogenide pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften aufweisen (vergleiche US-PS 3 156 554). So läßt sich z. B. mit Hilfe von 2-Chlorethyl-trimethyl-ammoniumchlorid eine Beeinflussung des Pflanzenwachstums, insbesondere eine Hemmung des vegetativen Pflanzenwachstums bei wichtigen Kulturpflanzen erzielen. Allerdings ist die Wirksamkeit dieses Stoffes, vor allem bei niedrigen Aufwandmengen, nicht immer ausreichend.

Es ist weiterhin bekannt, daß die 2-Chlorethylphosphonsäure eine pflanzenwachstumsregulierende Wirkung aufweist (vergleiche DE-OS 1 007 968). Die mit dieser Substanz erzielten Ergebnisse sind jedoch ebenfalls nicht immer zufriedenstellend.

Ferner ist bereits bekannt geworden, daß Zink-ethylen-1,2-bisdithiocarbamidat ein gutes Mittel zur Bekämpfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten ist (vergleiche Phytopathology, 33, 1113 (1963)). Jedoch ist dessen Einsatz

244788 3 -2-

11.10.1982

61 459/11

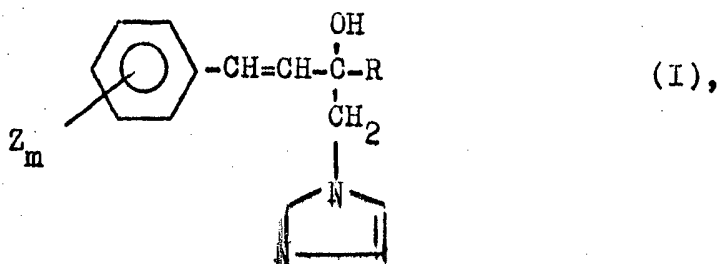
nur beschränkt möglich, da es insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen nicht immer befriedigend wirksam ist.

Ziel der Erfindung

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 1-Hydroxy-azol-Derivate der Formel (I) eine bessere pflanzenwachstumsregulierende Wirkung als das bekannte 2-Chlorethyl-trimethylammoniumchlorid und als die ebenfalls bekannte 2-Chlorethylphosphonsäure, welche anerkannt gut wirksame Stoffe gleicher Wirkungsart sind. Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen überraschenderweise eine bessere fungizide Wirkung, als das aus dem Stand der Technik bekannte Zink-ethylen-1,2-bisdithiocarbamidat, welches eine wirkungsmäßig naheliegende Verbindung ist. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurden neue 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der allgemeinen Formel I



in welcher

R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl

244788 3 -3-

11.10.1982

61 459/11

oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
 Z für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio,
 Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenen-
 falls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituier-
 tes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl
 oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht
 und

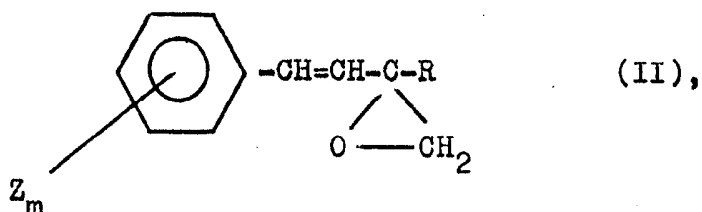
m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe
 gefunden.

Die Verbindungen der Formel (I) besitzen ein asymmetrisches
 Kohlenstoffatom und können deshalb in den beiden optischen
 Isomerenformen anfallen. Wegen der Gruppierung -CH=CH-
 können die Verbindungen der Formel (I) zusätzlich in zwei
 geometrischen Isomerenformen vorliegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl die Isomerenge-
 mische als auch die einzelnen Isomeren.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die 1-Hydroxyethyl-azol-
 Derivate der Formel (I) erhält, wenn man Oxirane der
 Formel II



in welcher

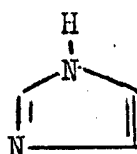
244788 3 -4-

11.10.1982

61 459/11

R, Z und m die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Imidazol der Formel III



(III)

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt und gegebenenfalls anschließend an die erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

Außerdem wurde gefunden, daß die neuen 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der Formel (I) starke pflanzenwachstumsregulierende und starke fungizide Eigenschaften besitzen.

Die erfindungsgemäßen 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel steht R vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen sowie für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten vorzugsweise in Frage kommen: Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, Z steht vorzugsweise für Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkoxy und Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl und

244788 3 -5-

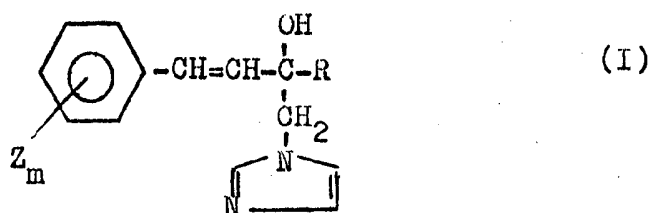
11.10.1982

61 459/11

Halogenalkoxy sowie Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, sowie für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy und Phenylalkyl sowie Phenylalkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bzw. im Alkoxyteil, wobei als Substituenten vorzugsweise genannt seien: Halogen und Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Der Index m hat vorzugsweise die in der Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen R für tert.-Butyl, Isopropyl oder Methyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht sowie für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht; Z für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy steht und der Index m für die Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung hat.

Im einzelnen seien außer den beiden Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen folgende Verbindungen der allgemeinen Formel (I) genannt:

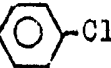
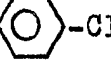
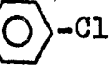
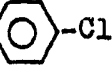


244788 3 -6-

11.10.1982

61459/11

Tabelle 1

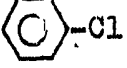
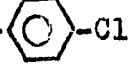
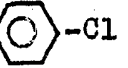
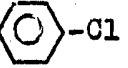
Z_m	R
4- 	$-C(CH_3)_3$
4-  -Cl	"
4-O- 	"
4-O-  -Cl	"
4-CH ₂ - 	"
4-CH ₂ -  -Cl	"
4-O-CH ₂ - 	"
4-O-CH ₂ -  -Cl	"
3,4-Cl ₂	"
4-CF ₃	"
4-OCF ₃	"
4-SCF ₃	"
4-SCH ₃	"
4-C(CH ₃) ₃	"

244788 3 -7-

11.10.1982

61 459/11

Tabelle 1 (Fortsetzung)

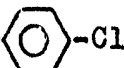
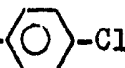
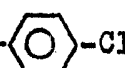
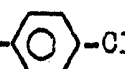
Z_m	R
4- 	-  -Cl
4-  -Cl	"
4-O- 	"
4-O-  -Cl	"
4-CH ₂ - 	"
4-CH ₂ -  -Cl	"
4-O-CH ₂ - 	"
4-O-CH ₂ -  -Cl	"
3,4-Cl ₂	"
4-CF ₃	"
4-OCF ₃	"
4-SCF ₃	"
4-SCH ₃	"
4-C(CH ₃) ₃	"

244788 3 -8-

11.10.1982

61 459/11

Tabelle 1 (Fortsetzung)

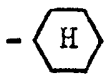
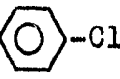
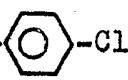
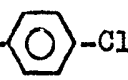
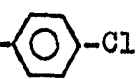
Z_m	R
4- 	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
4-  -Cl	"
4-O- 	"
4-O-  -Cl	"
4-CH ₂ - 	"
4-CH ₂ -  -Cl	"
4-O-CH ₂ - 	"
4-O-CH ₂ -  -Cl	"
3,4-Cl ₂	"
4-CF ₃	"
4-OCF ₃	"
4-SCF ₃	"
4-SCH ₃	"
4-C(CH ₃) ₃	"

244788 3 -9-

11.10.1982

61 459/11

Tabelle 1 (Fortsetzung)

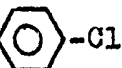
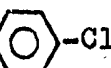
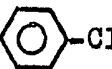
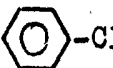
Z_m	R
4- 	- 
4- 	"
4-O- 	"
4-O- 	"
4-CH ₂ - 	"
4-CH ₂ - 	"
4-O-CH ₂ - 	"
4-O-CH ₂ - 	"
3,4-Cl ₂	"
4-CF ₃	"
4-OCF ₃	"
4-SCF ₃	"
4-SCH ₃	"
4-C(CH ₃) ₃	"

244788 3 -10-

11.10.1982

61 459/11

Tabelle 1 (Fortsetzung)

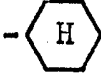
Z_m	R
4- 	
4-  -Cl	"
4-O- 	"
4-O-  -Cl	"
4-CH ₂ - 	"
4-CH ₂ -  -Cl	"
4-O-CH ₂ - 	"
4-O-CH ₂ -  -Cl	"
3,4-Cl ₂	"
4-CF ₃	"
4-OCF ₃	"
4-SCF ₃	"
4-SCH ₃	"
4-C(CH ₃) ₃	"

244788 3 -11-

11.10.1982

61 459/11

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Z_m	R
4-Cl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
4-F	"
4-CH ₃	"
4-Cl	
4-F	"
4-CH ₃	"
4-Cl	
4-F	"
4-CH ₃	"
2,4-Cl ₂	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
4-CH ₃	"
4-Cl, 2-CH ₃	"

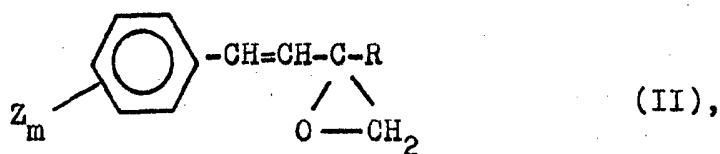
244788 3 -12-

11.10.1982

61 459/11

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe zu verwendenden Oxirane sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben R, Z und der Index m vorzugsweise die Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten bzw. für den Index m genannt wurden.

Die Oxirane der Formel



in welcher

R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht.

Z für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht und

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

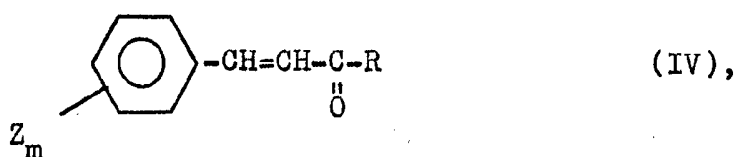
sind neu.

244788 3¹³⁻

11.10.1982

61 459/11

Die Oxirane der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man Ketone der Formel



in welcher

R, Z und m die oben angegebene Bedeutung haben,

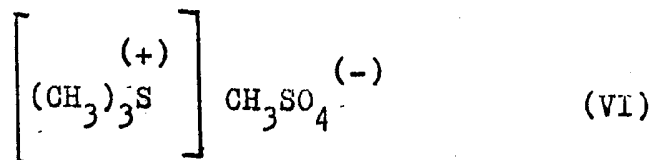
entweder

a) mit Dimethyloxosulfonium-methylid der Formel



in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt oder

b) mit Trimethylsulfonium-methylsulfat der Formel



in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels sowie in Gegenwart einer Base umgesetzt.

244788 3 -14-

11.10.1982

61 459/11

Die bei der Herstellung der Oxirane der Formel (II) als Ausgangsstoffe benötigten Ketone der Formel (IV) sind bekannt (vgl. DE-PS 2 201 053, DE-OS 2 705 678, DE-OS 2 737 489, Tetrahedron, 31, 3 (1975) und Chemical Abstracts, 84, 73 906 n) oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Das bei der Verfahrensvariante (α) benötigte Dimethyloxosulfonium-methylid der Formel (V) ist ebenfalls bekannt (vgl. J. Amer. Chem. Soc., 87, 1363-1364 (1965)). Es wird bei der obigen Umsetzung in frisch zubereitetem Zustand verarbeitet, indem man es in situ durch Umsetzung von Trimethyloxosulfoniumjodid mit Natriumhydrid bzw. Natriumamid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erzeugt.

Das bei der Verfahrensvariante (β) benötigte Trimethylsulfonium-methylsulfat der Formel (VI) ist ebenfalls bekannt (vgl. Heterocycles, 8, 397 (1977)). Es wird bei der obigen Umsetzung ebenfalls in frisch hergestellten Zustand eingesetzt, indem man es durch Reaktion von Dimethylsulfid mit Dimethylsulfat in situ erzeugt.

Bei der Variante (ω) des Verfahrens zur Herstellung der Oxirane der Formel (II) kommt als Verdünnungsmittel vorzugsweise Dimethylsulfoxid in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der oben beschriebenen Verfahrensvariante (α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C.

244788 3 -15-

11.10.1982

61 459/11

Die Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der Oxirane der Formel (II) nach der Variante (a) und die Aufarbeitung des bei dieser Synthese anfallenden Reaktionsgemisches erfolgen nach üblichen Methoden (vgl. J. Amer. Chem. Soc., 87, 1363-1364 (1965)).

Bei der Variante (B) zur Herstellung der Oxirane der Formel (II) kommt als inertes organisches Lösungsmittel vorzugsweise Acetonitril in Betracht.

Als Basen können bei der Verfahrensvariante (B) starke anorganische oder organische Basen verwendet werden. Vorzugsweise in Frage kommt Natriummethylat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der oben beschriebenen Verfahrensvariante (B) innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 und 60 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur.

Die Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der Oxirane der Formel (II) nach der Variante (B) und die Aufarbeitung des bei dieser Synthese anfallenden Reaktionsproduktes erfolgen nach üblichen Methoden (vgl. Heterocycles, 8, 397 (1977)).

Die Oxirane der Formel (II) können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls ohne Isolierung direkt weiter umgesetzt werden.

Das außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsstoff zu verwendende Imidazol ist eine allgemein bekannte Verbindung der organischen Chemie.

244788 3

-16-

11.10.1982

61 459/11

Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie z. B. Ethanol und Methoxyethanol; Ketone, wie z. B. 2-Butanon; Nitrile, wie z. B. Acetonitril; Ester, wie z. B. Essigester, Ether, wie z. B. Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol und Toluol; oder Amide, wie z. B. Dimethylformamid.

Als Basen kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung alle üblicherweise verwendbaren anorganischen oder organischen Basen in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalicarbonat, wie z. B. Natrium- und Kaliumcarbonat; Alkalihydroxide, wie z. B. Natriumhydroxid; Alkalialkoholate, wie z. B. Natrium- und Kalium-methylat und -ethylat; Alkalihydride, wie z. B. Natriumhydrid; sowie niedere tertiäre Alkylamine, Cycloalkylamine und Aralkylamine, wie insbesondere Triethylamin.

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

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 1 und 50 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 25 bar.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol Oxiran der Formel (II) vorzugsweise 1 bis 2 Mol Azol und gegebenenfalls 1 bis 2 Mol Base ein. Die

244788 3 -17-

11.10.1982

61 459/11

Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Weise.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel (I) können in Säureadditions-Salze bzw. Metallsalz-Komplexe überführt werden.

Zur Herstellung von physiologisch verträglichen Säureadditions-Salzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: die Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

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

Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei

244788 3

-18-

11.10.1982

61 459/11

Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen und Nickel beispielhaft genannt seien.

Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Metallsalz-Komplexe von Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z. B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z. B. Ethanol, und Hinzufügen zur Verbindung der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z. B. durch Abfiltrieren, Isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

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

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

244788 3 -19-

11.10.1982

61 459/11

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

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums von Getreide. Hierdurch wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder völlig beseitigt. Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt. Die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Halmverkürzung und Halmverstärkung erlaubt es, höhere Düngermengen auszubringen, um den Ertrag zu steigern, ohne daß die Gefahr besteht, daß das Getreide lagert.

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

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen kann auch dadurch zu Ertragssteigerungen führen, daß die Nährstoffe und Assimilate in stärkerem Maße der Blüten- und

244788 3 -20-

11.10.1982
61 459/11

Fruchtbildung zugute kommen als den vegetativen Pflanzenteilen.

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

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

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zur Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflusst werden. Auch kann eine

244788 3

-21-

11.10.1982

61 459/11

Sterilität des Pollens erzeugt werden, was bei der Züchtung und Herstellung von Hybridsaatgut eine große Bedeutung hat.

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

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

Ebenso läßt sich mit Wachstumsregulatoren der Fruchtfall steuern. Einerseits kann ein vorzeitiger Fruchtfall verhindert werden, andererseits kann aber auch der Fruchtfall oder sogar das Abfallen der Blüten bis zu einem gewünschten Maße gefördert werden ("Ausdünnung"), um die Alternanz zu brechen. Unter Alternanz versteht man die Eigenart einiger Obstarten, endogen bedingt von Jahr zu Jahr sehr unterschiedliche Erträge zu bringen. Schließlich ist es möglich, mit

244788 3 -22-

11.10.1982

61 459/11

Wachstumsregulatoren zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderlichen Kräfte zu reduzieren, um eine mechanische Beerntung zu ermöglichen oder eine manuelle Beerntung zu erleichtern.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich ferner eine Beschleunigung oder auch Verzögerung der Reife des Erntegutes vor oder nach der Ernte erreichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen läßt. Weiterhin können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Fruchtausfärbung verbessern. Darüber hinaus kann mit Wachstumsregulatoren auch eine zeitliche Konzentrierung der Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß z. B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann ferner die Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen beeinflusst werden, so daß die Pflanzen, wie z. B. Ananas oder Zierpflanzen in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Bereitschaft zeigen. Eine Verzögerung des Austriebes von Knospen oder der Keimung von Samen mit Hilfe von Wachstumsregulatoren kann in frostgefährdeten Gebieten erwünscht sein, um Schädigungen durch Spätfröste zu vermeiden.

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

244788 3 -23-

11.10.1982

61 459/11

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

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

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in der zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung solcher Pilze eingesetzt werden, die echte Mehltauenerkrankungen hervorrufen; so zur Bekämpfung von Erysiphe-Arten, wie z. B. gegen den Erreger des Gersten- bzw. des Getreidemehltaus (*Erysiphe graminis*).

Besonders hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe nicht nur eine protektive Wirkung entfalten, sondern auch systemisch wirksam sind. So gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen, wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel oder über das Saatgut den oberirdischen Teilen der Pflanze zuführt.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstver-

244788 3 -24-

11.10.1982

61 459/11

kapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für
Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde, und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine, wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit, sowie

244788 3 -25-

11.10.1982

61 459/11

synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material, wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-ether, z. B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfit-ablaugen und Methylcellulose.

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

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

Die Formulierungen erhalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-%.

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

244788 3 -26-

11.10.1982

61 459/11

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Pflanzenwachstumsregulatoren können die Aufwandmengen in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg, an Wirkstoff.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Stoffe als Pflanzenwachstumsregulatoren gilt, daß die Anwendung in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen Stoffe als Fungizide kann die Aufwandmenge je nach Art der Applikation in einem größeren Bereich variiert werden. So liegen die Wirkstoffkonzentrationen bei der Behandlung von Pflanzenteilen in den Anwendungsformen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%. Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoff-

244788 3 -27-

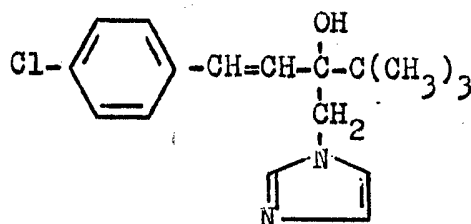
11.10.1982

61 459/11

mengen von 0,001 bis 50 kg je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt. Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-%, am Wirkungsort erforderlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1



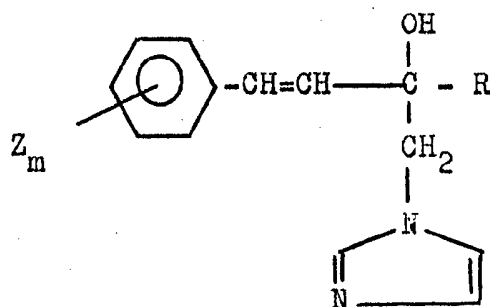
Eine Lösung von 17,75 g (0,075 Mol) 2-(4-Chlorphenyl-ethyl)-2-tert.-butyl-oxiran und 6,8 g (0,1 Mol) Imidazol in 30 ml Ethanol wird 20 Stunden bei 150 °C im Bombenrohr erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der kristalline Rückstand mit Ether verrührt. Der Feststoff wird anschließend abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(imidazol-1-yl-methyl)-1-penten-3-ol vom Schmelzpunkt 158,5 bis 162 °C.

244788 3 -28-

11.10.1982

61 459/11

Tabelle 2:



Bsp. Nr.	Z_m	R	Schmelzpunkt (°C)
1	4-Cl	$-C(CH_3)_3$	158,5 bis 162
2	4-F	$-C(CH_3)_3$	144 bis 146
3	2- CH_3	$-C(CH_3)_3$	127 bis 132
4	4- CH_3	$-C(CH_3)_3$	144 bis 146
5	2,6- Cl_2	$-C(CH_3)_3$	110 bis 116

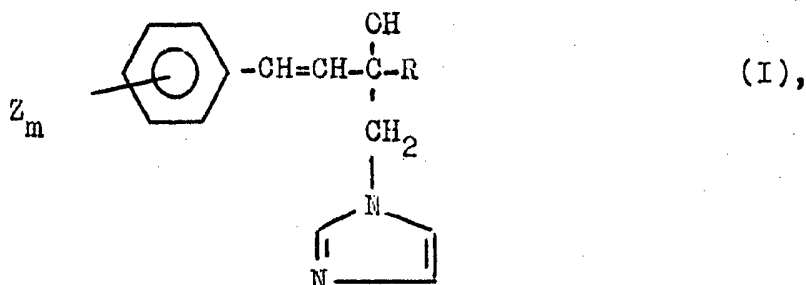
244788 3

11.10.1982

61 459/11

Erfindungsanspruch

1. Pflanzenwachstumsregulierende und fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-Hydroxyethyl-azol-Derivat der Formel



in welcher

- R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- Z für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht und

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

bzw. einem Säureadditions-Salz oder Metallsalz-Komplex eines 1-Hydroxyethyl-azol-Derivats der Formel I neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

244788 3 ³⁰
~~2~~

11.10.1982

61 459/11

2. Verwendung von 1-Hydroxyethyl-azol-Derivaten der Formel (I) bzw. von Säureadditions-Salzen oder Metallsalz-Komplexen von 1-Hydroxyethyl-azol-Derivaten der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Regulierung des Pflanzenwachstums bzw. zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung von pflanzenwachstums-regulierenden und fungiziden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der Formel (I) bzw. Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe von 1-Hydroxyethyl-azol-Derivaten der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.