



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.: C 07 D 249/08
A 01 N 43/64



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

623 575

⑳ Gesuchsnummer: 13423/76

㉒ Anmeldungsdatum: 22.10.1976

㉓ Priorität(en): 27.10.1975 DE 2547954
19.02.1976 DE 2547954
07.05.1976 DE 2547954

㉔ Patent erteilt: 15.06.1981

㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1981

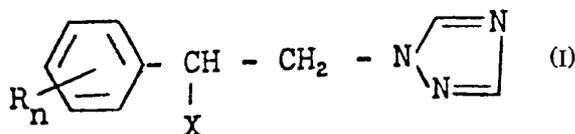
㉗ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

㉘ Erfinder:
Dr. Helmut Timmler, Wuppertal 11 (DE)
Dr. Karl Heinz Büchel, Wuppertal 1 (DE)
Dr. Wilhelm Brandes, Köln 80 (DE)
Dr. Paul-Ernst Frohberger, Leverkusen 1 (DE)

㉙ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung neuer 1-(2-Halogen-2-phenyl-äthyl)-triazole sowie ihre Verwendung in Fungiziden.**

⑤⑤ Es werden neue 1-(2-Halogen-2-phenyl-äthyl)-triazole der Formel



worin

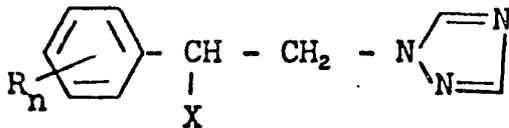
X für Halogen steht,
R für Halogen Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht, und
n für 0 bis 3 steht,

und deren Salze hergestellt. Diese Verbindungen werden erhalten, indem man 1-(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-triazole mit einem Halogen absplattender Mittel umsetzt.

Die neuen Verbindungen der Formel I werden als Wirkstoffkomponenten in fungiziden Mitteln verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung neuer 1-(2-Halogen-2-phenyl-äthyl)-triazole der Formel

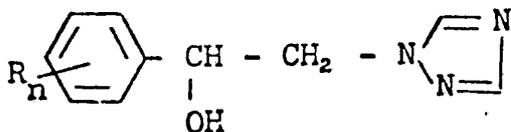


in welcher

X für Halogen steht,

R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht, und n für 0 bis 3 steht,

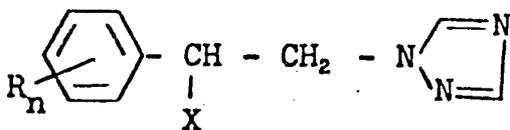
und deren Salze, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-triazole der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Halogen abspaltenden Mittel umgesetzt und anschließend erhaltene Verbindungen gegebenenfalls in die entsprechenden Salze überführt.

2. Verwendung von neuen 1-(2-Halogen-2-phenyläthyl)-triazolen der Formel

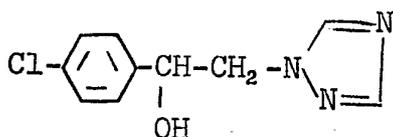


in welcher

X für Halogen steht,

R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht, und n für 0 bis 3 steht, und deren Salze als Wirkstoffkomponenten in fungiziden Mitteln.

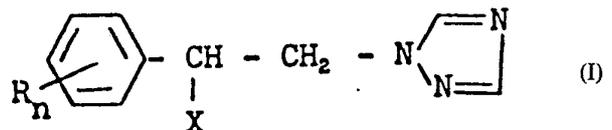
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer 1-(2-Halogen-2-phenyl-äthyl)-triazole. Die genannten neuen Verbindungen werden als Wirkstoffkomponenten in fungiziden Mitteln verwendet.



Es ist bereits bekannt geworden, dass 1-(β-Halogen-phenyl-äthyl)-imidazole, wie z.B. 1-(β-Chlor-phenyläthyl)-imidazol, gute fungizide Wirksamkeit aufweisen (vgl. US-Patentschrift 3 679 697). Deren Wirkung ist jedoch in bestimmten Indikationsbereichen, insbesondere bei niedrigen Aufwandsmengen und -konzentrationen, nicht immer voll befriedigend.

Weiterhin ist bekannt, dass Zink-äthylen-1,2-bisdithiocarbamidat ein gutes Mittel zur Bekämpfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten ist [vgl. Phytopathology 33, 1113 (1963)]. Jedoch ist dessen Einsatz als Saatgutbeizmittel nur beschränkt möglich, da es bei niedrigen Aufwandsmengen und -konzentrationen wenig wirksam ist.

Es wurde gefunden, dass die neuen 1-(2-Halogen-2-phenyläthyl)-triazole der Formel



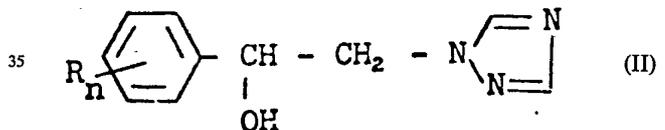
in welcher

X für Halogen steht,

R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht, und n für 0 bis 3 steht,

und deren Salze starke fungizide Eigenschaften aufweisen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man 1-(2-Halogen-2-phenyl-äthyl)-triazole der Formel (I) erfindungsgemäss erhält, wenn man 1-(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-triazole der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Halogen abspaltenden Mittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

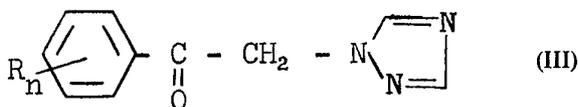
Überraschenderweise zeigen die neuen aktiven 1-(2-Halogen-2-phenyl-äthyl)-triazole eine erheblich höhere fungizide Wirksamkeit, insbesondere gegen Rost- und Mehltauarten, als die aus dem Stand der Technik bekannten 1-(β-Halogen-phenyläthyl)-imidazole, beispielsweise 1-(β-Chlor-phenyl-äthyl)-imidazol, welche chemisch und wirkungsmässig die nächstliegenden Stoffe darstellen, und als das Zink-äthylen-1,2-bisdithiocarbamidat, welches ein bekannter Stoff gleicher Wirkungsrichtung ist. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man z.B. 1-[2-(4'-Chlorphenyl)-2-hydroxy-äthyl]-1,2,4-triazol und Thionylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden 1-(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-triazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel steht R vorzugsweise für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom; für Nitro und Cyano; ferner vorzugsweise für Alkyl und Alkylsulfonyl mit

1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy und Alkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen sowie für Halogenalkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 5 Halogenatomen, insbesondere mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor und Chlor stehen, beispielhaft sei Trifluormethyl genannt. R steht ausserdem vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenoxy, die vorzugsweise die folgenden Substituenten tragen können: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano, Nitro, sowie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor und Chlor stehen, beispielhaft sei Trifluormethyl genannt.

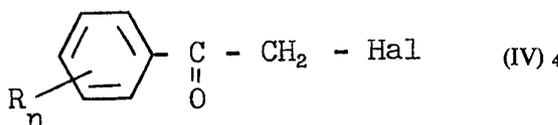
Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind noch nicht bekannt. Sie sind jedoch teilweise Gegenstand einer eigenen Anmeldung, die noch nicht zum Stand der Technik gehört (vgl. Deutsche Patentanmeldung P 24 31 407 vom 29. 6. 1974 [LeA 15 735]). Man erhält sie z.B. durch Reduktion der entsprechenden Triazolylalkanone der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben, mittels Aluminium-isopropylat, mit Formamidinsulfinsäure und Alkalihydroxiden oder mit komplexen Hydriden (vgl. auch Herstellungsbeispiele).

Die Verbindungen der Formel (III) sind neu. Ihre Herstellung ist ebenfalls Gegenstand der o.g. eigenen älteren Anmeldung. Man erhält sie z.B. durch Umsetzung von Halogenketonen der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben, und Hal für Chlor oder Brom steht, mit 1,2,4-Triazolen in Gegenwart eines Säurebinders (vgl. auch Herstellungsbeispiele).

Die Halogenketone der Formel (IV) sind bekannt (vgl. Bulletin de la Societe Chimique de France 1955, Seiten 1363-1383). Die noch nicht bekannten lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen; man vergleiche hierzu auch die Angaben in der US-Patentschrift 3 679 697 und der Deutschen Offenlegungsschrift 2 063 857.

Als Beispiele für die im erfindungsgemässen Verfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden 1-(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-triazole der Formel (II) seien beispielsweise genannt: 1-(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2'-methylphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2'-äthyl-4'-chlorphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(4'-trifluormethylphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(4'-nitrophenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2'-fluorphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2'-chlorphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2',4'-dichlorphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(4'-bromphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(3'-jodphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(4'-cyanophenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol

1-[2-Hydroxy-2-(2'-methoxyphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2'-äthylthiophenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(4'-methylsulfonylphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2',4',5'-trichlorphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
5 1-[2-Hydroxy-2-(4'-biphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(4''-chlor-4'-biphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2'',4''-dichlor-4'-biphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(2''-fluor-2'-biphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
10 1-[2-Hydroxy-2-(4''-trifluormethyl-4'-biphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-[2-Hydroxy-2-(4'-phenoxyphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol
1-{2-Hydroxy-2-[4'-(4''-chlorphenoxy)-phenyl]-äthyl}-1,2,4-triazol
15 1-{2-Hydroxy-2-[4'-(2'',4''-dichlorphenoxy)-phenyl]-äthyl}-1,2,4-triazol
1-{2-Hydroxy-2-[4'-(3''-nitrophenoxy)-phenyl]-äthyl}-1,2,4-triazol
1-{2-Hydroxy-2-[4'-(4''-bromphenoxy)-phenyl]-äthyl}-1,2,4-triazol.
20

Die für die Herstellung der neuen Triazole der Formel (I) weiterhin erforderlichen Halogenierungsmittel bestimmen den Substituenten X in der Formel (I). X steht vorzugsweise für die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod. Als Halogenierungsmittel seien vorzugsweise genannt: Phosphortrichlorid, -tribromid, -pentachlorid, wasserfreie Flusssäure und insbesondere Thionylchlorid.

Als Salze für die Verbindungen der Formel (I) kommen Salze mit physiologisch verträglichen Säuren in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, ausserdem mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, 35 Weinsäure, Zitronensäure, Salizylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, und schliesslich Sulfonsäuren, wie die 1,5-Naphthalin-disulfonsäure.

Für die erfindungsgemässe Umsetzung kommen gewöhnlich als Verdünnungsmittel vorzugsweise alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Ketone, wie Diäthylketon, insbesondere Aceton und Methyläthylketon; Äther, wie Diäthyläther und Dioxan; Benzol; sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff.

45 Die Reaktionstemperaturen können in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens 50 setzt man in der Regel auf 1 Mol des Triazols der Formel (II) vorzugsweise 1 bis 2 Mol an halogenabspaltendem Mittel ein. Die Verbindungen der Formel (I) fallen gewöhnlich in Form ihrer Hydrohalogenide an und können als solche isoliert werden, indem man sie durch Zugabe eines organischen Solvents, z.B. Toluol, ausfällt, absaugt und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigt. Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Form ihrer freien Base isoliert werden. Dazu werden z.B. die entsprechenden Hydrohalogenide in Wasser gelöst und die freie Base durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat ausgefällt, mit einem organischen Solvents aufgenommen und nach üblichen Methoden isoliert. Die freien Basen der Formel (I) können auch ohne Isolierung der Hydrohalogenide erhalten werden, indem man das überschüssige Halogenierungsmittel z.B. durch Destillation 65 entfernt, das Reaktionsgemisch direkt mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die Base mit einem Solvents ausschüttelt. Aus den Basen können die anderen Salze der Verbindungen der Formel (I) in einfacher

Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen der Base in Äther, z.B. Diäthyläther, und Hinzufügen der Säure, z.B. Salpetersäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden (vgl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Die neuen Wirkstoffe weisen eine starke fungitoxische Wirkung auf. Sie schädigen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen notwendigen Konzentrationen nicht. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen geeignet. Fungitoxische Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Archimyceten, Phycomyceten, Ascomyceten, Basidiomyceten und Fungi imperfecti.

Die genannten neuen Wirkstoffe haben ein breites Wirkungsspektrum und können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen, sowie gegen samenübertragbare Krankheitserreger.

Eine besonders gute Wirksamkeit entfalten sie gegen parasitäre Pilze auf oberirdischen Pflanzenteilen, wie Erysiphe-Arten, Podosphaera-Arten und Venturia-Arten, z.B. gegen den Erreger des Apfelmehltaus (*Podosphaera leucotricha*) und des Apfelschorfs (*Fusicladium dendriticum*). Sie zeigen ferner eine hohe Wirksamkeit gegen Getreidekrankheiten, wie gegen Getreidemehltau und Getreiderost.

Ausserdem sei auf die teilweise systemische Wirkung der Stoffe hingewiesen. So gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen, wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel den oberirdischen Teilen der Pflanze zuführt.

Als Pflanzenschutzmittel können die genannten neuen Wirkstoffe zur Saatgutbehandlung und zur Behandlung oberirdischer Pflanzenteile benutzt werden. Sie besitzen nur eine geringe Warmblüttoxizität und sind wegen ihres geringen Geruchs und ihrer guten Verträglichkeit für die menschliche Haut nicht unangenehm zu handhaben.

Die neuen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese 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 schaum erzeugenden 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, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, 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 Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit, oder Diatomeenerde, und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglycol-

-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate und Arylsulfonate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die genannten neuen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfress, Wachstoffsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

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

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Giessen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Nassbeizen, Schlammbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Verwendung als Blattfungizide können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem grösseren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,00001 Gewichtsprozenten, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,0001%.

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

Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiel A

Erysiphe-Test (Gurken)/Protektiv

35 Lösungsmittel:	4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator:	0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-äther
40 Wasser:	95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die 45 genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit etwa drei Laubblättern bis zur Tropfnässe. Die Gurkenpflanzen verbleiben zur Trocknung 24 Stunden im Gewächshaus. Dann werden sie zur Inokulation mit Konidien des Pilzes *Erysiphe cichoreacearum* bestäubt. Die Pflanzen werden anschliessend bei 23 bis 24°C und einer etwa 50 75% igen relativen Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 12 Tagen wird der Befall der Gurkenpflanzen bestimmt.

0% bedeutet keinen Befall, 100% bedeutet, dass die Pflanzen vollständig befallen sind.

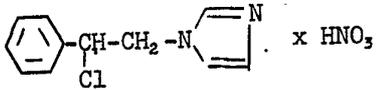
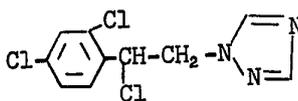
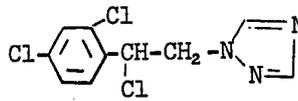
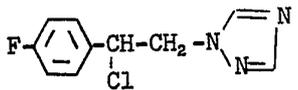
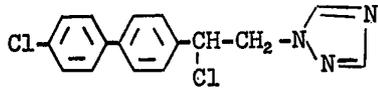
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

60

65

TABELLE A

Erysiphe-Test (Gurken)/Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025%
 $\times \text{HNO}_3$	31
(bekannt)	
	0
 $\times \text{HNO}_3$	0
	25
	0

Beispiel B

Podosphaera-Test (Apfelmehltau)/Protektiv

Lösungsmittel:	4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator:	0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-äther
Wasser:	95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4-6 Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% im Gewächshaus. Anschließend werden sie durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltaueregers (*Podosphaera leucotricha* Salm.) inokuliert und in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von 21 bis 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% gebracht.

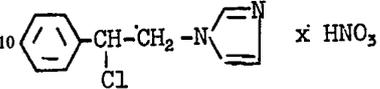
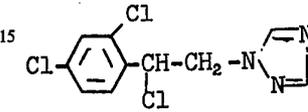
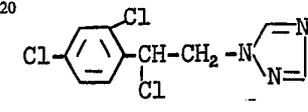
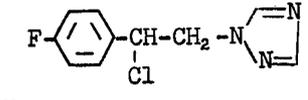
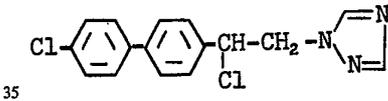
10 Tage nach der Inokulation wird der Befall der Sämlinge bestimmt.

0% bedeutet keinen Befall, 100% bedeutet, dass die Pflanzen vollständig befallen sind.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE B

Podosphaera-Test/Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,005%
 $\times \text{HNO}_3$	67
(bekannt)	
	25
 $\times \text{HNO}_3$	30
	27
	11

Beispiel C

Uromyces-Test (Bohnenrost)/Protektiv

Lösungsmittel:	4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator:	0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-äther
Wasser:	95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit notwendige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man die jungen Bohnenpflanzen, die sich im 2-Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben zum Abtrocknen 24 Stunden bei 20 bis 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% im Gewächshaus. Anschließend werden sie mit einer wässrigen Uredosporensuspension des Bohnenrosterregers (*Uromyces phaseoli*) inokuliert und 24 Stunden lang in einer dunklen Feuchtkammer bei 20 bis 22°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

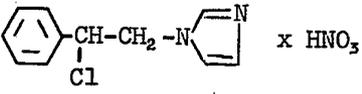
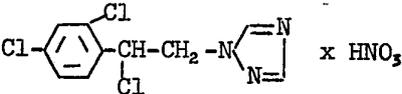
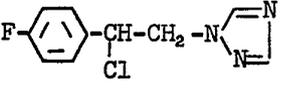
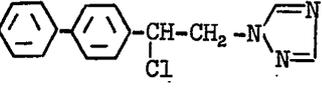
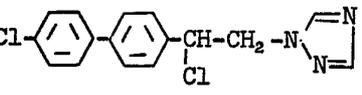
Die Pflanzen werden dann unter intensiver Belichtung für 9 Tage bei 20 bis 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70-80% im Gewächshaus aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation wird der Befall der Pflanzen bestimmt.

0% bedeutet keinen Befall, 100% bedeutet, dass die Pflanzen vollständig befallen sind.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE C
Uromyces-Test/Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,01%
 (bekannt)	50
	46
	46
	46
	0

5 Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt als pulverförmige Saatgutbehandlungsmittel. Sie werden hergestellt durch Abstrecken des jeweiligen Wirkstoffes mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Talkum und Kieselgur zu einer feinpulverigen Mischung mit der gewünschten Wirkstoffkonzentration.

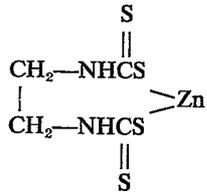
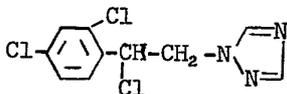
10 Zur Saatgutbehandlung schüttelt man Gerstensaatzgut mit dem abgestreckten Wirkstoff in einer verschlossenen Glasflasche. Das Saatgut sät man mit 3×12 Korn in Blumentöpfe 2 cm tief in ein Gemisch aus einem Volumenteil Fruchstorfener Einheitserde und einem Volumenteil Quarzsand ein. Die Keimung und der Auflauf erfolgen unter günstigen Bedingungen im Gewächshaus. 7 Tage nach der Aussaat, wenn die Gerstenpflanzen ihr erstes Blatt entfaltet haben, werden sie mit frischen Sporen von *Erysiphe graminis* var. *hordei* bestäubt und bei 21-22°C und 80-90% rel. Luftfeuchte und 16-stündiger Belichtung weiter kultiviert. Innerhalb von 6 Tagen bilden sich an den Blättern die typischen Mehltaupusteln aus.

25 Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. So bedeutet 0% keinen Befall und 100% den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je geringer der Mehltaubefall ist.

30 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen im Saatgutbehandlungsmittel sowie dessen Aufwandmenge und der prozentuale Mehltaubefall gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE D

Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) / Systemisch

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration im Beizmittel in Gew.-%	Beizmittelaufwandmenge in g/kg Saatgut	Befall in % der unbehandelten Kontr.
ungebeizt	—	—	100,0
 (bekannt)	30	10	100,0
	25	10	0,0

Beispiel D

Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) / Systemisch (pilzliche Getreideprosskrankheit)

Beispiel E

Sprossbehandlungs-Test / Getreidemehltau / Protektiv
(blattzerstörende Mykose)

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung nimmt man 0,25 Gewichtsteile Wirkstoff in 25 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,06 Gewichtsteilen Emulgator (Alkyl-arylpolyglykoläther) auf und gibt 975 Gewichtsteile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man die einblättrigen Gerstenjungpflanzen der Sorte Amsel mit

der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen bestäubt man die Gerstenpflanzen mit Sporen von *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

Nach 6 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 21 bis 22°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80-90% wertet man den Besatz der Pflanzen mit Mehлтаupusteln aus. Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Dabei bedeutet 0% keinen Befall und 100% den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je geringer der Mehлтаubefall ist.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Spritzbrühe und Befallsgrade gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

TABELLE E

Sprossbehandlungs-Test / Getreidemehltau / Protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
unbehandelt	—	100,0
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{—NHCS} \\ \\ \text{CH}_2\text{—NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \text{Zn} \\ \\ \\ \end{array} $	0,025	100,0
(bekannt)		
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{—CH—CH}_2\text{—N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \times \text{HNO}_3 $	0,025	0,0

40

Beispiel F

Sprossbehandlungs-Test / Getreiderost / Protektiv
(blattzerstörende Mykose)

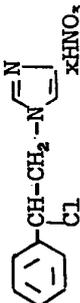
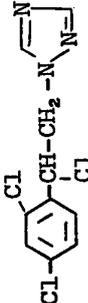
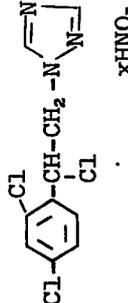
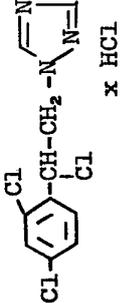
Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung nimmt man 0,25 Gewichtsteile Wirkstoff in 25 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,06 Gewichtsteilen Emulgator (Alkyl-aryl-Polyglykoläther) auf und gibt 975 Gewichtsteile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit inokuliert man einblättrige Weizenjungpflanzen der Sorte Michigan Amber mit einer Uredosporensuspension von *Puccinia recondita* in 0,1% igem Wasseragar. Nach Antrocknen der Sporensuspension besprüht man die Weizenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht und stellt sie zur Inkubation für 24 Stunden bei etwa 20°C und einer 100% igen Luftfeuchtigkeit in ein Gewächshaus.

Nach 10 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 20°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80-90% wertet man den Besatz der Pflanzen mit Rostpusteln aus. Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Dabei bedeutet 0% keinen Befall und 100% den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je geringer der Rostbefall ist.

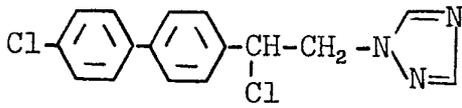
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Spritzbrühe und Befallsgrade gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

TABELLE G
Myzelwachstums-Test

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeae	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus myabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium alboatrium	Pyricularia oryzae	Phialophora cinereascens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella muscola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii
	10	9	5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
(bekannt)																
	2	9	5	9	9	9	2	2	5	3	1	5	2	1	3	5
	2	9	5	9	9	9	2	5	5	5			5	3	1	5
	5	9	5	9	9	5	2	3	3	3	1	3	3	3	1	5

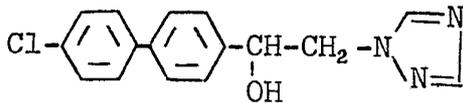
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



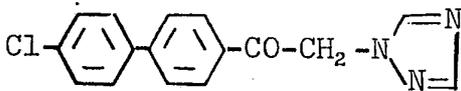
150 g (0,5 Mol) 1-(2-[4''-Chlor-4'-biphenyl]-2-hydroxy-
-äthyl)-1,2,4-triazol werden in 2 l Chloroform gelöst und un-
ter Rühren zum Sieden erhitzt. Dazu werden langsam 90 g
(0,75 Mol) Thionylchlorid getropft. Man erhitzt 12 Stunden
unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird das Reaktions-
gemisch mit 1,5 l Toluol versetzt. Das dabei ausfallende Hy-
drochlorid des 1-(2-Chlor-2-[4''-(4''-chlorphenyl)-phenyl]-
-äthyl)-1,2,4-triazols wird abgesaugt und in 2 l Wasser aufge-
nommen. Durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat wird
die freie Base erhalten, die mit Chloroform aufgenommen
wird. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungs-
mittel abdestilliert und der Rückstand erstarrt kristallin. Man
erhält 148 g (92% der Theorie) 1-(2-Chlor-2-[4''-Chlor-4'-
-biphenyl]-äthyl)-1,2,4-triazol vom Schmelzpunkt 118°C.

Herstellung des Vorproduktes



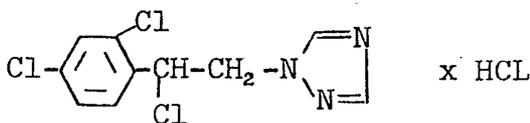
150 g (0,5 Mol) ω -[1,2,4-Triazolyl-(1)]-4-(4'-chlorphenyl)-
acetophenon werden in 1 l Methanol gelöst und bei 0
bis 10°C unter Rühren portionsweise mit 23 g (0,55 Mol)
Natriumborhydrid versetzt. Anschliessend wird eine Stunde
bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde zum Sieden
erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der
Rückstand mit 1 l Wasser und 300 ml konzentrierter Salz-
säure kurzzeitig erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch mit
Natronlauge alkalisch gemacht wurde, kann das feste Reak-
tionsprodukt abfiltriert werden. Man erhält 140 g (97% der
Theorie) 1-(2-[4''-Chlor-4'-biphenyl]-2-hydroxy-äthyl)-
-1,2,4-triazol vom Schmelzpunkt 199°C.

Herstellung des Vorproduktes



31 g (0,1 Mol) ω -Brom-4-(4'-chlorphenyl)-acetophenon
werden zusammen mit 13,8 g (0,1 Mol) geglühtem Kalium-
carbonat und 13 g (0,2 Mol) 1,2,4-Triazol in 200 ml Aceton
unter Rühren 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Die erkaltete
Suspension wird mit 800 ml Wasser versetzt und abgesaugt.
Das feste Reaktionsprodukt wird aus Isopropanol/Dimethyl-
formamid umkristallisiert. Man erhält 17,1 g (57% der
Theorie) ω -[1,2,4-Triazolyl-(1)]-4-(4'-chlorphenyl)-aceto-
phenon vom Schmelzpunkt 213°C.

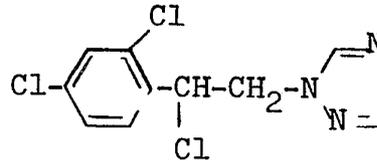
Beispiel 2



129 g (0,5 Mol) 1-(2-[2',4'-Dichlorphenyl]-2-hydroxy-
-äthyl)-1,2,4-triazol werden in 1 l Chloroform gelöst und un-

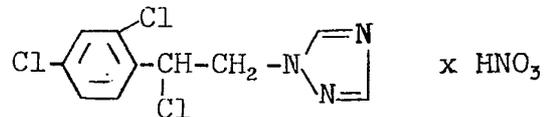
ter Rühren zum Sieden erhitzt. Dazu werden langsam 90 g
(0,75 Mol) Thionylchlorid getropft. Nach mehrstündigem
Erhitzen unter Rückfluss lässt man abkühlen und versetzt
mit 1 l Toluol. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abgesaugt
5 und mit Petroläther gewaschen. Man erhält 150 g (96% der
Theorie) 1-(2-Chlor-2-[2',4'-dichlorphenyl]-äthyl)-1,2,4-tri-
azol-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 160°C.

Beispiel 2a



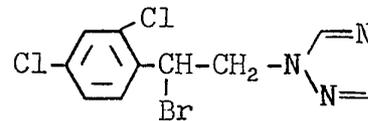
25,8 g (0,1 Mol) 1-(2-[2',4'-Dichlorphenyl]-2-hydroxy-
-äthyl)-1,2,4-triazol werden in 150 ml Chloroform gelöst und
20 unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dazu werden langsam
14,5 g (0,12 Mol) Thionyl getropft. Man lässt mehrere Stun-
den unter Rückfluss kochen nachrühren. Nach dem Ab-
kühlen wird das Reaktionsgemisch mit 250 ml Toluol ver-
setzt. Das dabei ausfallende Hydrochlorid des 1-(2-Chlor-2-
-[2',4'-dichlorphenyl]-äthyl)-1,2,4-triazols wird abgesaugt und
mit Wasser/Natriumhydrogencarbonat behandelt. Die hierbei
entstehende freie Base wird in Essigester aufgenommen. Nach
Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abde-
stilliert und der Rückstand durch Digerieren mit Petroläther
30 zur Kristallisation gebracht. Man erhält 16,8 g (70% der
Theorie) 1-(2-Chlor-2-[2',4'-dichlorphenyl]-äthyl)-1,2,4-triazol
vom Schmelzpunkt 67°C.

Beispiel 2b



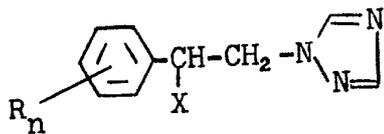
27,7 g (0,1 Mol) 1-(2-Chlor-2-[2',4'-dichlorphenyl]-äthyl)-
-1,2,4-triazol (vgl. Beispiel 2a) werden in 200 ml Chloroform
gelöst und unter Eiskühlung mit 7 g 95%iger Salpetersäure
(d-1,50) versetzt. Die Auskristallisation wird durch Zusatz
45 von 600 ml Äther vervollständigt. Das kristalline Produkt
wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 27 g (92% der
Theorie) 1-(2-Chlor-2-[2',4'-dichlorphenyl]-äthyl)-1,2,4-tri-
azol-nitrat vom Schmelzpunkt 162°C.

Beispiel 3



25,8 g (0,1 Mol) 1-(2-[2',4'-dichlorphenyl]-2-hydroxy-
-äthyl)-1,2,4-triazol werden in 200 ml Chloroform gelöst und
mit 27 g (0,1 Mol) Phosphortribromid versetzt, wobei die
60 Temperatur auf 45°C ansteigt. Man erhitzt 3 Stunden unter
Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung
mit einer Lösung von 25,5 g (0,3 Mol) Natriumhydrogen-
carbonat in 150 ml Wasser versetzt. Die organische Phase
wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lö-
55 sungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand kristallisiert
beim Verreiben mit Petroläther. Man erhält 17,2 g (54% der
Theorie) 1-(2-Brom-2-[2',4'-dichlorphenyl]-äthyl)-1,2,4-triazol
vom Schmelzpunkt 97°C.

Analog zu den obigen Beispielen werden die nachfolgenden Beispiele der allgemeinen Formel



erhalten:

Beispiel Nr.	R _n	X	Schmelzpunkt (°C)
5	4-Cl	Cl	viskoses Öl
5	4-F	Cl	viskoses Öl
6	4-C ₆ H ₅	Cl	105
10	7	4-O-  -Cl	155 (Nitrat)