



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 78100029.4

Int. Cl.²: A 01 N 9/22, C 07 D 249/08

Anmeldetag: 01.06.78

Priorität: 04.06.77 DE 2725314

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78/1

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL SE

Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

Erfinder: Timmler, Helmut, Dr.,
Tersteegenweg 16,
D-5600 Wuppertal 11 (DE)

Erfinder: Krämer, Wolfgang, Dr.,
Am Eckbuseh 39/162,
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

Erfinder: Büchel, Karl Heinz, Prof. Dr.,
Bergerheide 62,
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

Erfinder: Brandes, Wilhelm, Dr.,
Eichendorffstrasse 3,
D-5653 Leichlingen (DE)

Erfinder: Frohberger, Paul-Ernst, Dr.,
Willi-Baumeister-Strasse 5,
D-5090 Leverkusen (DE)

1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

Die Erfindung betrifft neue 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

Die Verbindungen der Formel



in welcher R, R¹, R⁵, n- und Z^e, die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, werden erhalten, wenn man 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate mit Halogeniden in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und gegebenenfalls das Halogenid in den erhaltenen Triazolium-Halogeniden in an sich bekannter Weise gegen ein anderes Anion austauscht.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe haben ein breites Wirkungsspektrum und können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen. Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Venturia-Arten, wie gegen den Erreger des Apfelschorfs verwendet werden.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich Slr/AB
Patente, Marken und Lizenzen Ia

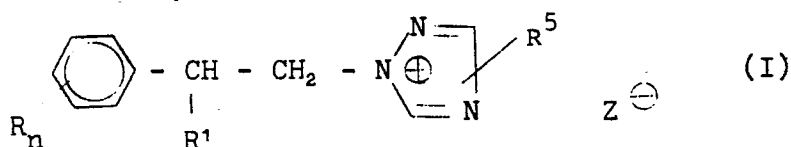
1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß 1-[β -Aryl- β -(R-oxy)-äthyl]-imidazole, wie z.B. 1-[β -Butoxy- β -(4'-chlorphenyl)-äthyl]-imidazol und 1-[β -Aryl- β -(R-oxy)-äthyl]-triazole, wie z.B. 1-[β -Allyloxy- β -(4'-chlorphenyl)-äthyl]-1,2,4-triazol, eine gute fungizide Wirksamkeit aufweisen (vgl. Deutsche Offenlegungsschriften 2 063 857 und 2 640 823). Deren Wirkung ist jedoch in bestimmten Indikationsbereichen, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer voll befriedigend. Weiterhin ist allgemein seit längerer Zeit 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 Aufwandmengen und -konzentrationen wenig wirksam ist.

- 2 -

Es wurden nun als neue Verbindungen die 1-(2-Phenyläthyl)-
 triazolium-Salze der Formel

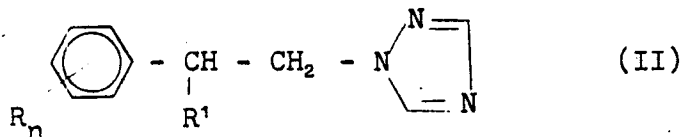


in welcher

- 5 R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkyl-
 sulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenen-
 falls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls
 substituiertes Phenoxy steht,
- 10 R¹ für die Gruppierungen -O-R², -S(O)_m-R³ oder
 -O-CO-R⁴ steht,
- R² für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, gegeben-
 enfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls sub-
 stituiertes Arylalkyl oder gegebenenfalls sub-
 stituiertes Arylalkenyl steht,
- 15 R³ für Wasserstoff oder R² steht,
- R⁴ für R² und Halogenalkyl, gegebenenfalls substi-
 tuiertes Phenoxyalkyl, Amino, Alkylamino, Di-
 alkylamino, Alkyl-alkylcarbonylamino oder gege-
 benenfalls substituiertes Phenylamino steht,
- 20 R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
- n für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- m für ganze Zahlen von 0 bis 2 steht und
- Z für das Anion einer anorganischen oder organischen
 Säure sowie deren Hydrate steht,

25 gefunden. Sie weisen starke fungizide Eigenschaften auf.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze der Formel (I) erhält, wenn man 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate der Formel



5 in welcher
 R, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Halogeniden der Formel



in welcher
 10 R⁵ die oben angegebene Bedeutung hat und
 X für Halogen steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und gegebenenfalls das Halogenid in den erhaltenen Triazolium-Halogeniden in an sich bekannter Weise gegen ein anderes Anion austauscht.

15 In manchen Fällen erweist es sich als vorteilhaft, anstelle der Halogenide der Formel (III) entsprechende reaktive Ester einzusetzen, die durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Säuren erhalten werden.

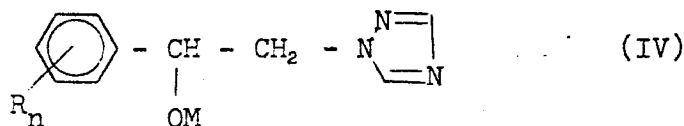
20 Ueberraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 1-(2-Phenyl-äthyl)-triazolium-Salze eine erheblich höhere fungizide Wirksamkeit, insbesondere gegen Rost- und Mehltauarten, als die aus dem Stand der Technik bekannten 1-[β-Aryl-β-(R-oxy)-äthyl]-

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden 1-Phenyl-2-triazolyl-
äthyl-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert.
In dieser Formel steht R vorzugsweise für Halogen, insbesondere
Fluor, Chlor und Brom; für Nitro und Cyano; ferner vorzugsweise
5 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 Halo-
genatomen, insbesondere mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und bis
zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halo-
genatome vorzugsweise Fluor und Chlor in Betracht kommen und als
0 Beispiel für Halogenalkyl speziell Trifluormethyl genannt sei.
R steht außerdem vorzugsweise für gegebenenfalls ein- oder mehr-
fach, gleichartig oder verschieden substituiertes Phenyl oder
Phenoxy, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen:
5 Halogen, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano, Nitro, so-
wie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und bis zu 3
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogen-
atome vorzugsweise Fluor und Chlor in Betracht kommen und als
Beispiel für Halogenalkyl speziell Trifluormethyl genannt sei.
10 Der Index n steht vorzugsweise für ganze Zahlen von 0 bis 3.
R¹ hat vorzugsweise die in der Erfindungsdefinition angegebene
Bedeutung. R² steht vorzugsweise für Alkyl, Alkenyl und Alkinyl
mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, sowie vor-
zugsweise für gegebenenfalls im Arylteil substituiertes Aryl,
15 Arylalkyl oder Arylalkenyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im
Arylteil und bis zu 4 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkenyl-
teil, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Naphthyl-
methyl und Styryl, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage
kommen: Halogen; insbesondere Fluor, Chlor, Brom; Cyano, Nitro,
20 Amino, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit
bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor und Chlor
stehen, wie beispielsweise Trifluormethyl, sowie gegebenenfalls
durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiertes
25 Phenoxy. R³ steht vorzugsweise für die Reste, die bei R² bereits
vorzugsweise genannt wurden, sowie für Wasserstoff. Der Index n
hat vorzugsweise die in der Erfindungsdefinition angegebene Be-
deutung. R⁴ steht vorzugsweise für die Reste, die bei R² bereits

vorzugsweise genannt werden, sowie für Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor und Chlor genannt sind, wie beispielsweise Trifluormethyl, Dichlormethyl und Chlormethyl, sowie für gegebenenfalls im Phenylteil substituiertes Phenoxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Amino, Cyano, Nitro oder Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen. R⁴ steht außerdem vorzugsweise für Amino, Alkylamino, Dialkylamino und Alkyl-alkylcarbonyl-amino mit jeweils 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil sowie für gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Nitro und Cyano substituiertes Phenylamino.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind teilweise bekannt (vergleiche DT-OS 25 47 953 und DT-OS 26 40 823), teilweise sind sie Gegenstand eigener, älterer Anmeldungen, die noch nicht zum Stand der Technik gehören (vergleiche die Deutschen Patentanmeldungen P 26 28 419.5 [Le A 17 198] vom 24.6.1976 und P 26 45 496.6 [Le A 17 456] vom 8.10.1976). Noch nicht bekannte Ausgangsstoffe der Formel (II) können nach den dort beschriebenen Verfahren erhalten werden, indem man z.B.

a) Alkanolate von 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-äthan-Derivaten der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

M für ein Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, eine quarternäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppe steht,

mit einem Halogenid der Formel



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

5 Hal für Chlor oder Brom steht,

in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Dioxan oder Chloroform, bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C umgesetzt. Zur Isolierung der Endprodukte wird das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Wasser
10 und einem organischen Lösungsmittel versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, in üblicher Weise aufgearbeitet und gereinigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zweckmäßigerweise so verfahren, daß man von einem 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-
15 äthan-Derivat ausgeht, letzteres in einem geeigneten inerten Lösungsmittel mittels Alkalimetall-hydrid oder Alkalimetallamid in das Alkalimetall-alkoholat der Formel (IV) überführt, und letzteres ohne Isolierung sofort mit einem Halogenid der Formel (V) umgesetzt, wobei unter Austritt von Alkalihalogenid die
20 Verbindungen der Formel (II) in einem Arbeitsgang erhalten werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zweckmäßigerweise die Herstellung der Alkanolate der Formel (IV) sowie die Umsetzung mit dem Halogenid der Formel (V) in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise wässrige Natron- oder Kali-
25 lauge/Toluol oder Methylenchlorid, unter Zusatz eines Phasentransfer-Katalysators, wie beispielsweise Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, durchgeführt.

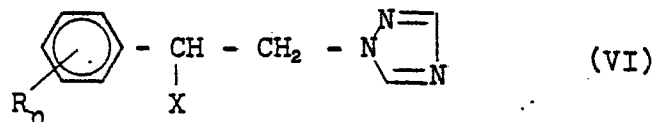
Die Ausgangsstoffe der Formel (II) können auch erhalten werden, wenn man

b) die den Alkanolaten der Formel (IV) zugrunde liegenden 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-äthane

—mit entsprechenden Säureanhydriden nach bekannten Methoden, z.B. in molaren Mengen in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, beispielsweise Aceton, oder mit einem Ueberschuß an Säureanhydrid und in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, beispielsweise Natriumacetat, bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C umgesetzt und die Verbindungen der Formel (II) in üblicher Weise isoliert, oder

—mit entsprechenden Isocyanaten nach bekannten Methoden, z.B. in molaren Mengen in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, beispielsweise Benzol, und in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise Dibutylzinndilaurat, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C umgesetzt und die Verbindungen der Formel (II) in üblicher Weise isoliert, oder

c) 1-Halogen-1-phenyl-2-triazolyl-äthane der Formel



in welcher

R und n die oben angegebene Bedeutung haben und

X für Halogen steht,

mit Mercaptanen der Formel



in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

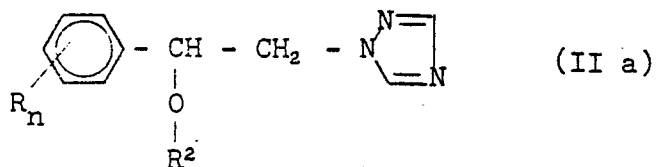
in bekannter Weise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, beispielsweise Aceton, und in Gegenwart eines Säurebindemittels, beispielsweise Kaliumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C umgesetzt, und gegebenenfalls die dabei erhaltenen Thioäther in an sich bekannter Weise bei 5 Temperaturen zwischen -30 und 80°C mit anorganischen oder organischen Oxidationsmitteln, wie beispielsweise m-Chlorperbenzoesäure oder Kaliumpermanganat, oxidiert. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (II) erfolgt in üblicher Weise.






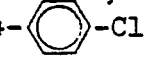

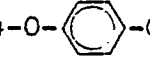

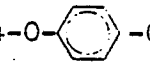
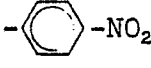
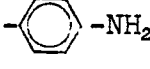
10 Die den Alkanolaten der Formel (IV) zugrunde liegenden 1-Hydroxy-1-phenyl-2-triazolyl-äthan-Derivate sind bekannt (vergleiche DT-OS 24 31 407 [Le A 15 735] und DT-OS 25 47 953 [Le A 16 749]).




















15 Die 1-Halogen-1-phenyl-2-triazolyl-äthan-Derivate der Formel (VI) sind ebenfalls bekannt (vergleiche DT-OS 25 47 954 [Le A 16 750]).

Als Beispiele für die erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe zu verwendenden 1-Phenyl-2-triazolyl-äthyl-Derivate der Formel (II) seien im einzelnen folgende Verbindungen der Tabellen 20 1, 2 und 3 genannt:

T a b e l l e : 1



R_n	R^2	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$) bzw. Brechungsindex
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-$  $-\text{Cl}$	84
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$n_D^{20} = 1,545$
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	130 (Zers.) ($\times \text{HNO}_3$)
4- Cl	$-\text{CH}_2-$  $-\text{Cl}$	78
4- Cl	$-\text{CH}_2-$  $-\text{Cl}$	111
2,4- Cl_2	$-\text{CH}_2-$  $-\text{Cl}$	120
4- Cl	$-\text{CH}_2-$  $-\text{Cl}$	118
4-  $-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	225 (Zers.) ($\times \frac{1}{2}$ NDS)
4-O- 	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$n_D^{20} = 1,570$
4-O-  $-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-$  $-\text{Cl}$	200 ($\times \frac{1}{2}$ NDS)
4-O-  $-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	213 ($\times \frac{1}{2}$ NDS)
2,4- Cl_2	 $-\text{NO}_2$	174 (Zers.) ($\times \text{HNO}_3$)
2,4- Cl_2	 $-\text{NH}_2$	124 (Zers.) ($\times \text{HNO}_3$)

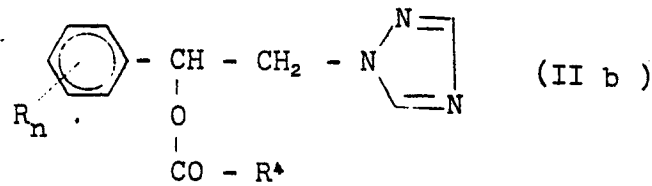
R_1	R^2	Schmelzpunkt (°C) bzw. Brechungsindex
4-O- 	-CH ₂ -  -Cl	145 (Zers.)(x ₁ / ₂ NDS)
2,4-Cl ₂	CH ₃	143-46 (x HCl)
4-Br	-CH ₂ -CH=CH ₂	193 (x ₁ / ₂ NDS)
4-  -Cl	-CH ₂ -  -Cl	237 (x ₁ / ₂ NDS)
4-O- 	-CH ₂ -  -Cl	90
4-O- 	-CH ₂ -  -Cl	124
4-O- 	CH ₃	211(Zers.)(x ₁ / ₂ NDS)
4-O- 	-CH ₂ -C≡CH	158(Zers.)(x ₁ / ₂ NDS)
4-Br	-CH ₂ -  -Cl	76
4-Cl	-CH ₂ -CH=CH ₂	140 (x HCl)
4-O-  -Br	-CH ₂ -  -Cl	zähfl.Oel
4-O- 	-CH ₂ -CH=CH ₂	zähfl.Oel
4-O-  -Br	-CH ₂ -  -Cl	135
2,4-Cl ₂	-CH ₂ - 	108
2,4-Cl ₂	C ₄ H ₉	zähfl.Oel
2,4-Cl ₂	-CH ₂ -  -Cl	89-91
2,4-Cl ₂	-CH ₂ - 	105

R_1	R_2	Schmelzpunkt (°C) bzw. Brechungsindex
4-Br		138
4-O--Br		189 (x HCl)
4-Br		102
4--Cl		165
2,4-Cl ₂		107
2,4-Cl ₂		zähfl.Oel
4--Cl		103
4-O--Cl		136
4-O--Cl		98
4-O--Cl		185 (Zers.) (x 1/2 NDS)
4-O--Cl		zähfl.Oel
4-O--Cl		212 (x 1/2 NDS)
4-O--Cl		212 (x 1/2 NDS)
4-O--Cl		203
4-O--NO ₂		135
2,4-Cl ₂		92

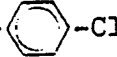

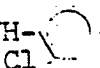
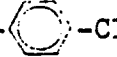
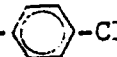


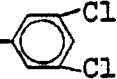

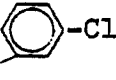
R_n	R^2	Schmelzpunkt (°C) bzw. Brechungsindex
2,4-Cl ₂		zähfl. Öl
4-O--Cl		216 (x 1/2 NDS)
4-O--Cl		214 (x ₂ ¹ NDS)

NDS = 1,5-Naphthalindisulfonsäure

T a b e l l e: 2

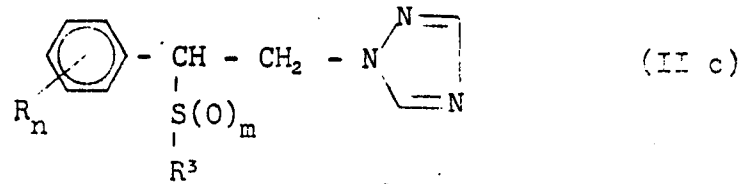


R_n	R^4	Schmelzpunkt (°C)
2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	149-51 (x HNO ₃)
2,4-Cl ₂	CH ₃	92-96
2,4-Cl ₂	-NHCH ₃	204
2,4-Cl ₂	-N(CH ₃) ₂	140
2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	156 (x 1/2 NDS)
2,4-Cl ₂	CH ₂ Cl	227 (x 1/2 NDS)
4--Cl	CH ₃	123
2,4-Cl ₂		174 (x 1/2 NDS)
4-O--Cl	CH ₃	150 (x HNO ₃)
2,4-Cl ₂	-NH-	143

R_n	R^+	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
2,4- Cl_2	$-\text{N}-\text{CH}_3$ COCH_3	120
4-  -Cl	$-\text{NHCH}_3$	180
2,4- Cl_2	 -Cl	205 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
2,4- Cl_2	NH_2	164
2,4- Cl_2	$-\text{NH}-$  -Cl	125
4-  -Cl	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	121
4-  -Cl	$-\text{NH}-$ 	170 (Zers.)
4-Cl	CH_3	90-92
4-Cl	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	135-136
4-Cl	$-\text{NH}-\text{CH}_3$	177-180
4-  -Cl	$-\text{NH}-$ 	116-126
4-Cl	$-\text{N}-\text{CH}_3$ COCH_3	155-158 (x HCl)
2,4- Cl_2		170-175 (x HCl)
2,4- Cl_2	CHCl_2	128-130
4-Cl	$-\text{NH}-$ 	180-185

NDS = 1,5-Naphthalindisulfonsäure

Tabelle: 3



R_n	R^3	m	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
4-	-	0	144 (Zers.) (x HNO_3)
4-	-	1	
4-	-	2	
2,4- Cl_2	-	0	158 (Zers.) (x HNO_3)
2,4- Cl_2	-	1	
2,4- Cl_2	-	2	
4-O-	-	0	135 (Zers.) (x HNO_3)
4-O-	-	1	
4-O-	-	2	
2,4- Cl_2	-	0	210 (x $\frac{1}{2}$ NDS)
2,4- Cl_2	-	0	182 (x HNO_3)
2,4- Cl_2	H	0	147-150 (x HCl)

NDS = 1,5-Naphthalindisulfonsäure

Die außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^5 vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Alkyl-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil sowie gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzoyl, wobei als Substituenten vorzugsweise die Reste infrage kommen, die für R bei den Ausgangsstoffen der Formel (II) bereits vorzugsweise genannt wurden. X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie, bzw. können sie auf allgemein bekannte und übliche Weise erhalten werden. Als Beispiele seien genannt:

Methylfluorid, Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Aethylbromid, Aethyljodid, Chloraceton, Bromaceton, Fluoraceton, Aethyl-chlormethyl-ke-ton, Fluorpinakolin, Chlorpinakolin, Brompinakolin, Benzylchlorid, α -(4-Biphenyl)-benzylchlorid, ω -Bromacetophenon, ω -Chlor-acetophenon, ω -Chlor-(4-chloracetophenon), ω -Brom-(4-chloracetophenon), ω -Chlor-(2,4-dichloracetophenon), ω -Brom-(2,4-dichloracetophenon), 4-Chlorbenzylmethylbromid, 2,4-Dichlorbenzylchlorid, 2-(4-Chlorphenylcarbonyl)-äthylchlorid, 2-(4-Chlorphenylcarbonyl)-äthylbromid.

In der Formel (I) steht Z vorzugsweise für das Anion einer anorganischen oder organischen Säure. Dazu gehören vorzugsweise die Halogenid-Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid; ferner Nitrat-, Sulfat- und Phosphat-Anionen; sowie Acetat-, Propionat-,
5 Glykolat-, Lactat-, Malonat, Succinat-, Maleat-, Fumarat-, Tartrat-, Citrat-, Benzoat, Methylsulfonat-, Aethylsulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Benzolsulfonat- oder Salicylat-Anionen.

Für die erfindungsgemäße Umsetzung kommen als Verdünnungsmittel vorzugsweise polare organische Lösungsmittel infrage. Hierzu
10 gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Formamide, wie Dimethylformamid; Ketone, wie Aceton; Aether, wie Diäthyläther und Tetrahydrofuran sowie Chlorkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid und Chloroform.

Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen
15 arbeitet man zwischen etwa 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 90°C, bzw. bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man vorzugsweise in molaren Mengen. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt in üblicher Weise.
20

Der, entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls durchzuführende Anionenaustausch erfolgt in allgemein bekannter Weise (vgl. Deutsche Offenlegungsschrift 2 504 114), indem man die 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-halogenide der Formel
25 (I) z.B. mittels einer Base oder einem Anionenaustauschharz in die entsprechenden Triazoliumhydroxide überführt und diese anschließend mit einer entsprechenden Säure umsetzt.

Die erfindungsgemäßen 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 Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Die erfindungsgemäßen 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.

Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Venturia-Arten, wie gegen den Erreger des Apfelschorfs (*Fusicladium dendriticum*), von echten Mehltaupilzen, beispielsweise zur Bekämpfung von Apfelmehltau (*Podosphaera leucotricha*) und Getreidemehltau sowie gegen andere Getreidekrankheiten verwendet werden.

Besonders hervorzuheben ist die teilweise systemische Wirkung der Stoffe. 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 erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Saatgut- oder Bodenbehandlung und zur Behandlung oberirdischer Pflanzenteile benutzt werden.

Die erfindungsgemäßen 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

5 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 schaumzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von

10 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 Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole,

15 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

20 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: natür-

25 liche 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, Polyoxy-

30 äthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglycol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z. B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, 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 der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertigen 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, Schlämmbeizen 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 0,0001 Gewichtsprozent. Vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,0001 %.

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

Zur Bodenbehandlung sind Wirkstoffmengen von 1 bis 100 g je cbm Boden, wie insbesondere 10 bis 200 g, erforderlich.

Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiel A

Podosphaera-Test (Apfel) / Protektiv

	Lösungsmittel:	4,7	Gewichtsteile	Aceton
	Emulgator:	0,3	Gewichtsteile	Alkyl-arylpolyglykol- äther
5	Wasser:	95,0	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- bis 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 Apfelmehltau-erregers (*Podosphaera leucotricha*) 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. Die erhaltenen Boniturwerte werden in Prozent Befall umgerechnet. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß die Pflanzen vollständig befallen sind.

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

Tabelle A

Podosphaera-Test (Apfel) / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025 %
-----------	---

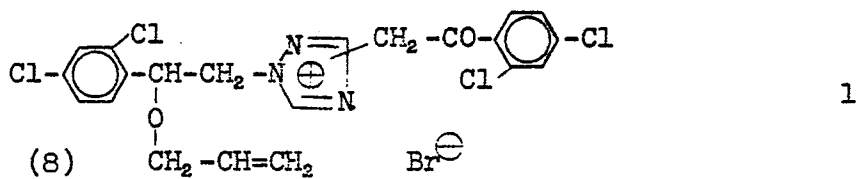
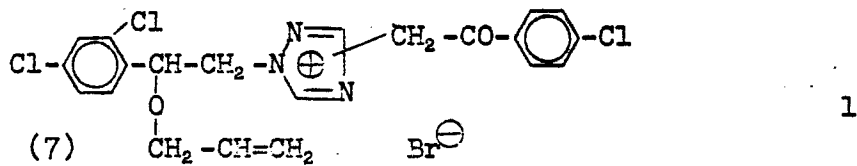
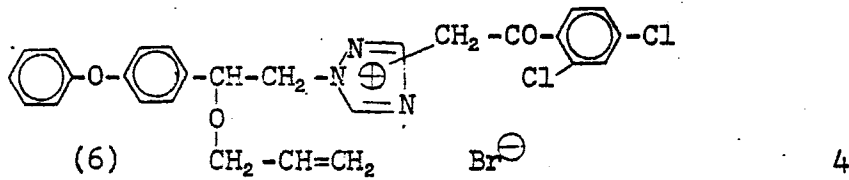
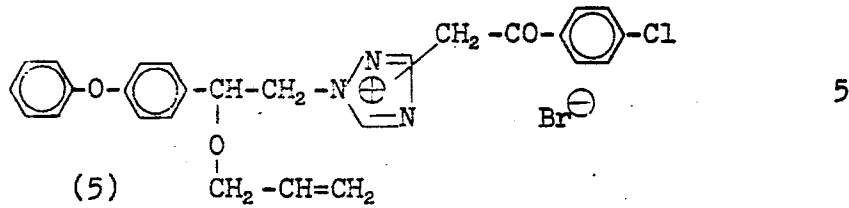
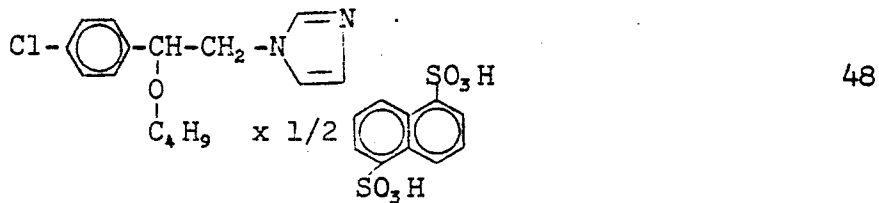
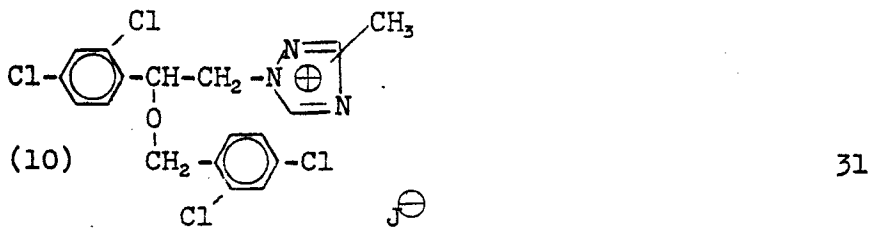
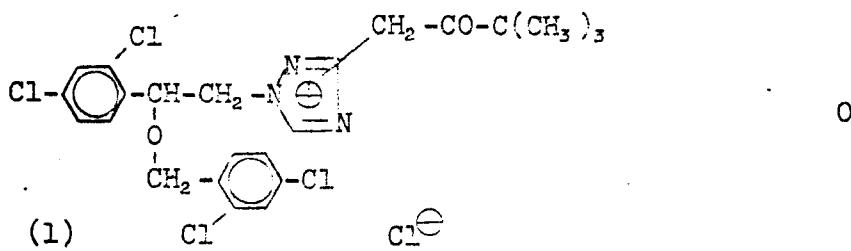
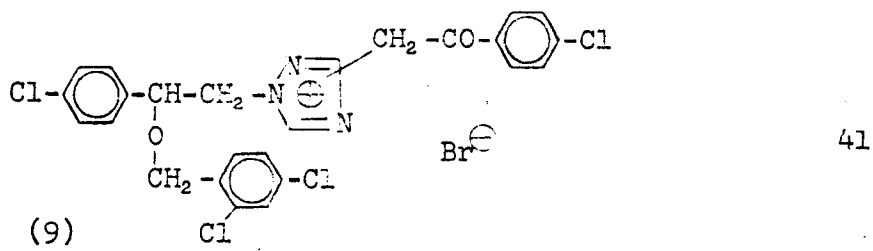


Tabelle A (Fortsetzung)

Pedosphaera-Test (Apfel) / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025 %
-----------	---



Beispiel B

Fusicladium-Test (Apfel) / Protektiv

	Lösungsmittel:	4,7	Gewichtsteile	Aceton
	Emulgator:	0,3	Gewichtsteile	Alkyl-arylpolyglykoläther
5	Wasser:	95.0	Gewichtsteile	

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

15 Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4- bis 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 mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorf-erregers (*Fusicladium dendriticum*) inokuliert und 18 Stunden lang in einer Feuchtkammer bei 18 bis 20 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

Die Pflanzen kommen dann erneut für 14 Tage ins Gewächshaus.

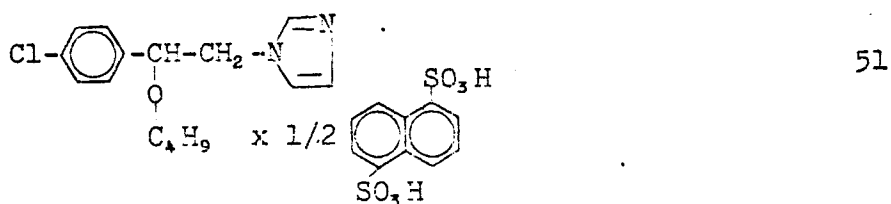
20 15 Tage nach der Inokulation wird der Befall der Sämlinge bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden in Prozent Befall umgerechnet. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß die Pflanzen vollständig befallen sind.

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

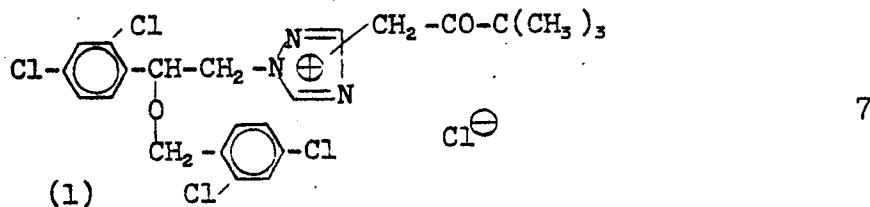
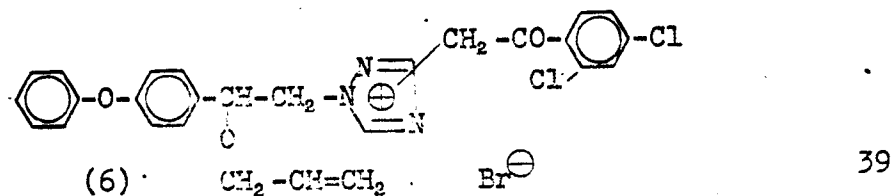
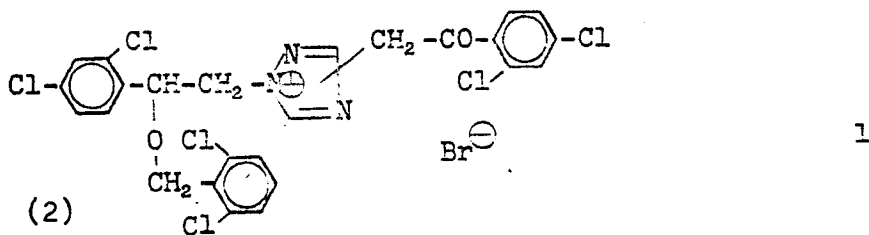
Tabelle B

Fusicladium-Test (Apfel) / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025 %
-----------	---



(bekannt)



Beispiel 3

Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

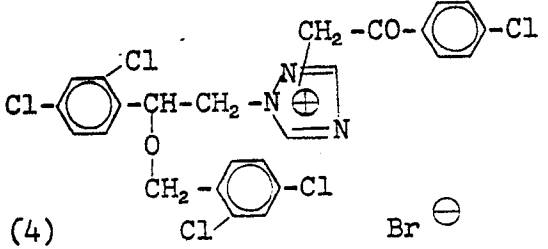
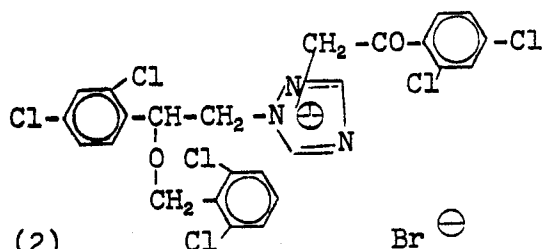
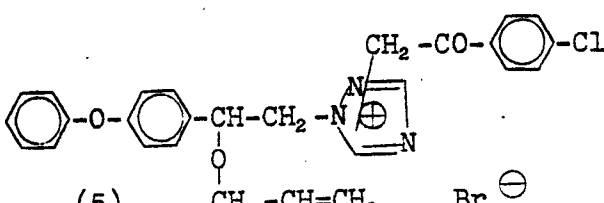
(blattzerstörende Mykose)

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung nimmt man 0,25 Gewichtsteile Wirkstoff in 25 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,06 Gewichtsteilen Alkylaryl-polyglykol-äther auf und gibt 975 Gewichtsteile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.
- 10 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.
- 15 Nach 6 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 21 bis 22°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80 bis 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.
- 20 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Spritzbrühe und Befallsgrade gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

T a b e l l e C

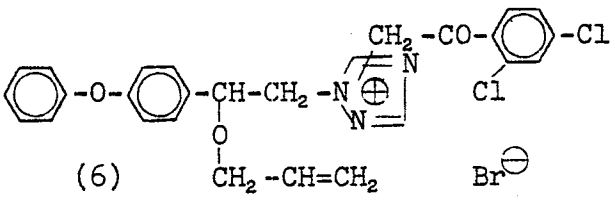
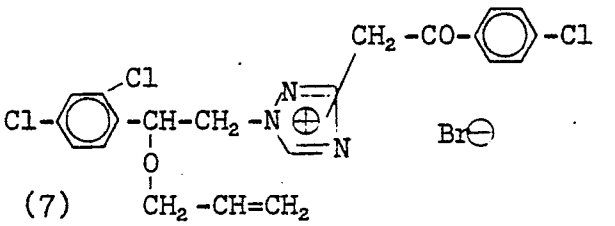
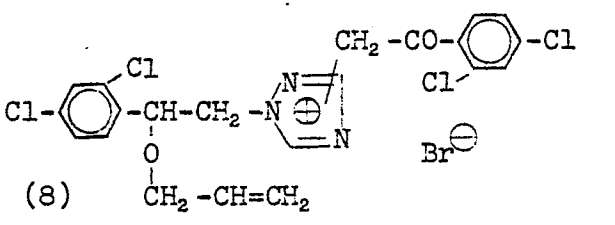
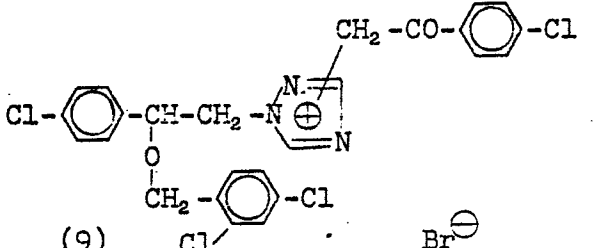
Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew. %	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
unbehandelt	-	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{S} \end{array} \text{Zn}$	0,025	100
(bekannt)		

(4)		25,0
(2)		16,3
(5)		42,5

T a b e l l e C (Fortsetzung)

Sprößbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew. %	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
 <p>(6)</p>	0,025	0,0
 <p>(7)</p>	0,025	0,0
 <p>(8)</p>	0,025	0,0
 <p>(9)</p>	0,025	12,5

Beispiel D

Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) /
systemisch
(pilzliche Getreidesproßkrankheit)

- 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 3x12 Korn in Blumentöpfe 2 cm tief in ein Gemisch aus einem Volumteil Fruhstorfer Einheitserde und einem Volumteil Quarzsand ein. Die Keimung und der Auf-
- 15 lauf 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 bis 22°C und 80 bis 90 % rel. Luftfeuchte und 16-stündiger Belichtung
- 20 weiter kultiviert. Innerhalb von 6 Tagen bilden sich an den Blättern die typischen Mehлтаupusteln aus.

Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. So bedeutet 0 % keinen Befall und 100 % den gleichen Befallsgrad wie bei der unbe-

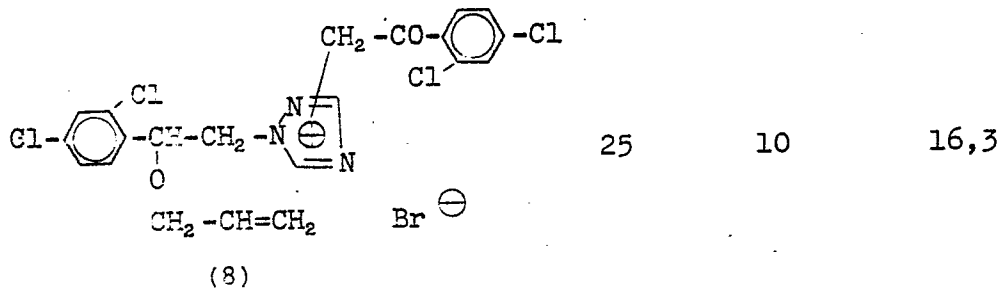
25 handelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist um so wirksamer je geringer der Mehлтаubefall ist.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen im Saatgutbehandlungsmittel sowie dessen Aufwandmenge und der prozentuale Mehлтаubefall gehen hervor aus der nachfolgenden Tabelle.

Tabelle D

Gerstenmehltau-Test (Erysiphe graminis var. hordei)
systemisch

Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration im Beizmittel in Gew. %	Beizmittel- aufwandmenge in g/kg Saatgut	Befall in % der unbe- handelten Kontrolle
ungebeizt	-	-	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{Zn}$ (bekannt)	25	10	100



Beispiel E

Myzelwachstums-Test

Verwendeter Nährboden:

- 20 Gewichtsteile Agar-Agar
- 200 Gewichtsteile Kartoffeldekot
- 5 Gewichtsteile Malz
- 15 Gewichtsteile Dextrose
- 5 Gewichtsteile Pepton
- 2 Gewichtsteile Na_2HPO_4
- 10 0,3 Gewichtsteile $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Verhältnis von Lösungsmittelgemisch zum Nährboden:

- 2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch
- 100 Gewichtsteile Agarnährboden
- Zusammensetzung Lösungsmittelgemisch
- 15 0,19 Gewichtsteile DMF oder Aceton
- 0,01 Gewichtsteile Emulgator Alkylaryl-polyglykoläther
- 1,80 Gewichtsteile Wasser
- 2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration im
 20 Nährboden nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des
 Lösungsmittelgemisches. Das Konzentrat wird im genannten Men-
 genverhältnis mit dem flüssigen, auf 42°C abgekühlten Nähr-
 boden gründlich vermischt und in Petrischalen mit einem Durch-
 25 Präparatbeimischung aufgestellt.

Ist der Nährboden erkaltet und fest, werden die Platten mit
 den in der Tabelle angegebenen Pilzarten beimpft und bei etwa
 21°C inkubiert.

Die Auswertung erfolgt je nach der Wachstumsgeschwindigkeit
 30 der Pilze nach 4 - 10 Tagen. Bei der Auswertung wird das
 radiale Myzelwachstum auf den behandelten Nährböden mit dem
 Wachstum auf dem Kontrollnährboden verglichen. Die Bonitierung
 des Pilzwachstums geschieht mit folgenden Kennzahlen:

- 1 kein Pilzwachstum
- bis 3 sehr starke Hemmung des Wachstums
- 35 bis 5 mittelstarke Hemmung des Wachstums
- bis 7 schwache Hemmung des Wachstums
- 9 Wachstum gleich der unbehandelten Kontrolle

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

Le A 18 115

Tabelle: E

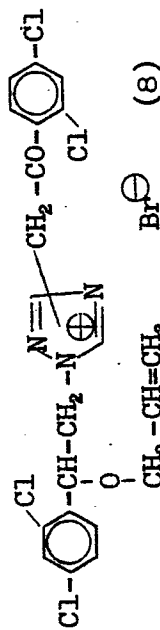
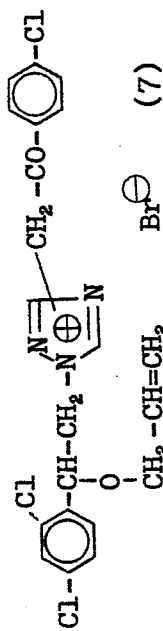
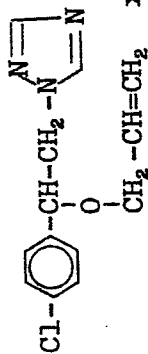
Mycelwachstums-Test

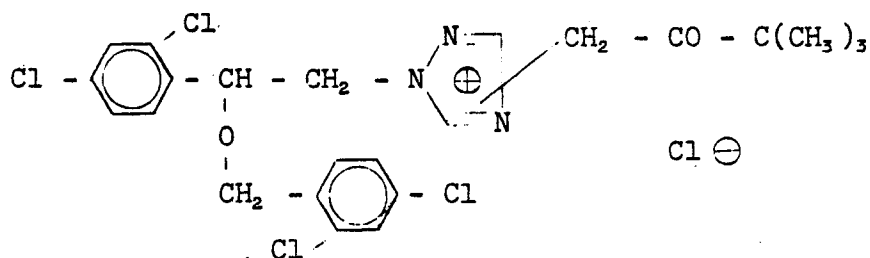
Wirksstoffe

Wirksstoffkonzentration in ppm	Colletotrichum coffeanum	Verticillium albo-atrum	Helminthosporium gramineum	Phytophthora cactrorum
9	5	3	5	9

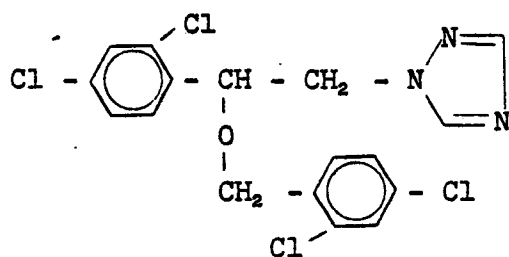
Wirksstoffe

10



HerstellungsbeispieleBeispiel 1

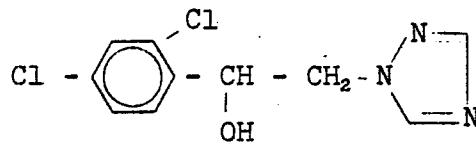
- 5 20,7 g (0,05 Mol) [1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-(2,4-dichlorbenzyl)-äther und 6,7 g (0,05 Mol) Monochlorpinakolin werden in 50 ml Acetonitril 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach läßt man abkühlen, saugt den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Aceton nach und trocknet. Man erhält 10,9 g (40 % der Theorie) 1-[2-(2,4-Dichlorbenzyloxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-tert.-butylcarbonylmethyl-1,2,4-triazolium-chlorid vom Schmelzpunkt 216-218°C.
- 10

Herstellung der Vorprodukte

- 15 25,8 g (0,1 Mol) 1-Hydroxy-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthan werden in 125 ml Dioxan gelöst und unter Rühren zu einem Gemisch aus 4 g 80%igem Natriumhydrid und 100 ml Dioxan getropft. Danach wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden bei Raumtemperatur zu

dem so erhaltenen Natriumsalz 20 g (0,1 Mol) 2,4-Dichlorbenzylchlorid zugetropft. Anschließend erhitzt man mehrere Stunden unter Rückfluß, läßt abkühlen und engt durch Abdestillieren des Lösungsmittels ein. Der Rückstand wird mit Wasser und Methylenchlorid versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der feste Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält 29 g (70 % der Theorie) [1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-(2,4-dichlorbenzyl)-äther vom Schmelzpunkt 84°C.

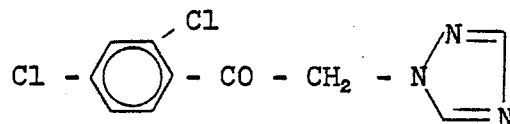
10



15

20

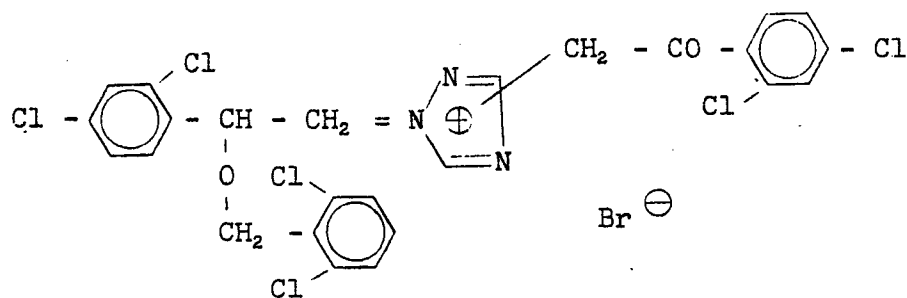
25,6 g (0,1 Mol) ω -(1,2,4-Triazol-1-yl)-2,4-dichloracetophenon werden in 300 ml Methanol gelöst und bei 5 bis 10°C unter Rühren portionsweise mit 4 g (0,1 Mol) Natriumborhydrid versetzt. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 200 ml Wasser und 40 ml konzentrierter Salzsäure kurzzeitig erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht wurde, kann das feste Reaktionsprodukt abfiltriert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin/Isopropanol erhält man 21,3 g (82 % der Theorie) 1-Hydroxy-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthan vom Schmelzpunkt 90°C.



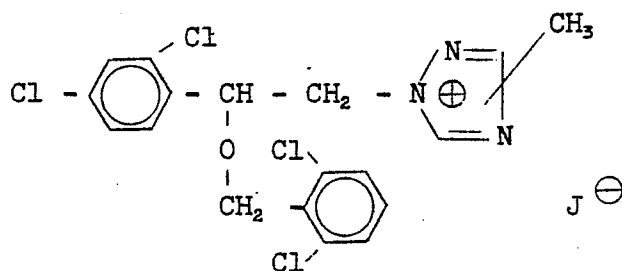
269 g (1 Mol) ω -Brom-2,4-dichloracetophenon werden in 250 ml Acetonitril gelöst. Lösung tropft man zu einer unter Rück-

fluß siedenden Suspension von 69 g (1 Mol) 1,2,4-Triazol und 150 g Kaliumcarbonat in 2 l Acetonitril. Nach 20-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die erkaltete Suspension filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Essigester-Rückstand kristallisiert beim Versetzen mit Isopropanol aus. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin/Isopropanol erhält man 154 g (60 % der Theorie) ω -(1,2,4-Triazol-1-yl)-2,4-dichloracetophenon vom Schmelzpunkt 117°C.

Beispiel 2

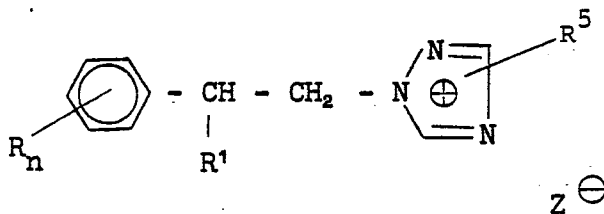


20,7 g (0,05 Mol) [1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-äthyl]-(2,6-dichlorbenzyl)-äther und 13,4 g (0,05 Mol) 2,4-Dichlorbenzoylmethylbromid werden in 250 ml Chloroform 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen und engt durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit Aceton kurz aufgeköcht. Nach dem Abkühlen wird der kristalline Rückstand abgesaugt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhält 5,6 g (16,5 % der Theorie) 1-[2-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-2,4-dichlorbenzoylmethyl-1,2,4-triazolium-bromid vom Schmelzpunkt 202°C.


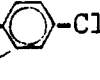
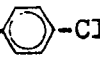
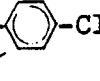
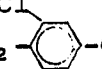
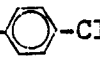
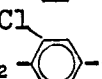
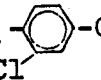
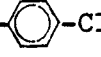
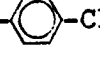
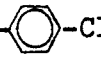
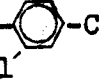
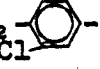
Beispiel 3

20,7 g (0,05 Mol) [1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-
 äthyl]-(2,6-dichlorbenzyl)-äther und 7,1 g (0,05 Mol) Methyl-
 jodid werden in 100 ml Acetonitril 12 Stunden unter Rückfluß er-
 5 hitzt. Danach läßt man abkühlen, saugt den ausgefallenen Fest-
 stoff ab, wäscht mit Aceton nach und trocknet. Man erhält 26,7 g
 (96,7 % der Theorie) 1-[2-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-2-(2,4-dichlor-
 phenyl)-äthyl]-methyl-1,2,4-triazolium-jodid vom Schmelzpunkt
 10 228 - 230°C (Zers.).

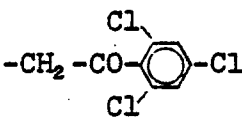
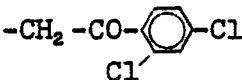
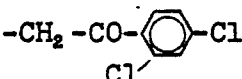
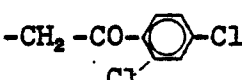
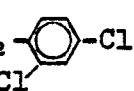
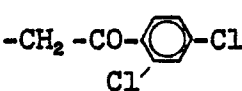
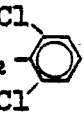
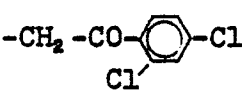
In analoger Weise werden die folgenden Beispiele der Tabelle 4
 erhalten.

Tabelle 4

Bsp. Nr.	R _n	R ¹	R ⁵	Z	Schmelzpunkt (°C)
4	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ --Cl	-CH ₂ -CO--Cl	Br	228
5	4-O-	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CO--Cl	Br	206

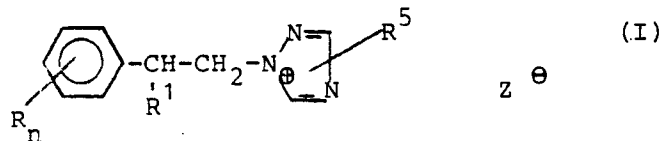
Bsp. Nr.	R _n	R ¹	R ⁵	Z	Schmelzpunkt (°C)
6	4-O- 	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CO- 	Br	172
7	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CO- 	Br	161
8	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CO- 	Br	183
9	4-Cl	-O-CH ₂ - 	-CH ₂ -CO- 	Br	233
10	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ - 	CH ₃	J	221
11	2,4-Cl ₂	-O-CO-C(CH ₃) ₃	CH ₃	J	212
12	2,4-Cl ₂	-O-CO-C(CH ₃) ₃	-CH ₂ - 	Cl	208
13	4-O- 	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CO- 	Br	150
14	4-O- 	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	J	104
15	2,4-Cl ₂	-O-CO-CH ₃	CH ₃	J	171
16	2,4-Cl ₂	-O-CO-CH ₃	-CH ₂ -CO- 	Br	174
17	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ - 	Cl	132

In entsprechender Weise können die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden:

R_n	R^1	R^5	Z
2,4-Cl ₂	-S-CH ₃		Br
2,4-Cl ₂	-S-C ₂ H ₅		Br
2,4-Cl ₂	-S-C ₄ H ₉		Br
2,4-Cl ₂	-S-CH ₂ -CH=CH ₂		Br
2,4-Cl ₂	-S-CH ₂ -  -Cl		Br
2,4-Cl ₂	-S-CH ₂ - 		Br

Patentansprüche

1. 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze der Formel

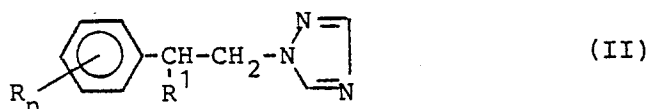


in welcher

- 5 R für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy steht,
- 10 R¹ für die Gruppierungen -O-R², -S(O)_m-R³ oder -O-CO-R⁴ steht,
- R² für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkenyl steht,
- 15 R³ für Wasserstoff oder R² steht,
- R⁴ für R² und Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl, Amino, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkyl-alkylcarbonylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenylamino steht,
- 20 R⁵ für gegebenenfalls Alkyl steht,
- n für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- m für ganze Zahlen von 0 bis 2 steht und
- Z für das Anion einer anorganischen oder organischen Säure sowie deren Hydrate steht.

- 25 2. Verfahren zur Herstellung von 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Phenyl-2-triazolyl-

äthyl-Derivate der Formel



in welcher
 R, R¹ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung
 5 haben,

mit Halogeniden der Formel



in welcher
 R⁵ die oben angegebene Bedeutung hat und
 10 X für Halogen steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und gegebenenfalls das Halogenid in den erhaltenen Triazolium-Halogeniden in an sich bekannter Weise gegen ein anderes Anion austauscht.

- 15 3. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salz gemäß Anspruch 1
4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze gemäß Anspruch 1
 20 auf Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
5. Verwendung von 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.

6. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-(2-Phenyläthyl)-triazolium-Salze gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

EINGELICHTE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Ursprungsland	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Beitrag zum Stand der Technik
	<p>FR - A - 2 323 689 (ICI)</p> <p>& DE - A - 2 640 823</p> <p>* Patentansprüche, Seiten 24-25 *</p>	<p>A 01 N 9/22</p> <p>C 07 D 249/08</p>
		<p>REPERIERTERTE SAH-GEBIETE (Int. Cl.)</p>
		<p>A 01 N 9/22</p> <p>C 07 D 249/08</p>
		<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>C: mündliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		
<p>Ort der Recherche</p> <p>Den Haag</p>	<p>Abschlußdatum der Recherche</p> <p>07-09-1978</p>	<p>Prüfer</p> <p>CREMERS</p>