

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 861230 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **861230**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C07D233/60

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.05.1981**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.03.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.03.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

16.05.1980 DE P_3018866.0 19.02.1981 DE P_3106076.5

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Holmwood, Graham, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 • Buechel, Karl Heinz, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

3 • Luerksen, Klaus, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

4 • Prohberger, Paul-Ernst, BRD, SAKSA, (DE)

5 • Brandes, Wilhelm, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

1-hydroksietyyliatsoli johdannaiset, niiden valmistusmenetelmä ja käyttö kasvien kasvua säätelevänä aineenaja sienimyrkkinä.

1-hydroxyethylazolderivat, deras framsällningsförfarande och användning som växtlighet reglerande medelsamt som fungicider.

(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta - Avdelad från ansökan - Divided from application: **811472**

1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaisia, niiden valmistusmenetelmä ja käyttö kasvien kasvua säätelevinä aineina ja sienimyrkkyinä.

5 Jakamalla erotettu hakemuksesta 811472 (patentti 73 421)

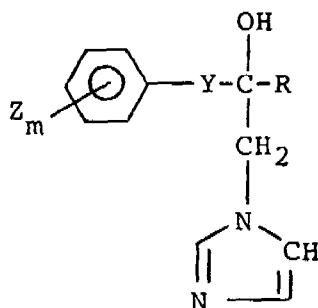
Keksintö koskee uusia 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaisia, niiden valmistusmenetelmää ja käyttöä kasvien kasvun säätelijöinä ja sienimyrkkyinä.

10 On tunnettua, että tietyillä 2-halogeenietyyli-alkyylIAMMONIUMhalogenideilla on kasvien kasvua sääteleviä ominaisuuksia (vertaa US-patenttijulkaisu 3 156 554). Siten voidaan esim. 2-kloorietyyli-*trimetyyliammonium*kloridilla vaikuttaa kasvien kasvuun, erityisesti hillitä tärkeiden
15 viljelyskasvien vegetatiivista kasvua. Tosin näiden aineiden teho, ennen kaikkea käytettäessä melko pieniä määriä, ei aina ole riittävä.

On myös tunnettua, että 2-kloorietyyli-*fosfonihapolla* on kasvien kasvua estävä vaikutus (vertaa DE-OS 1 667 968).
20 Kokemukset tästäkään aineesta eivät kuitenkaan aina ole tyydyttäviä.

Lisäksi on tunnettua, että sinkkietyleni-1,2-bisio-*karbamidaatti* on hyvä yhdiste taistellessa kasvien sienitauteja vastaan (vertaa *Phytopathology* 33 (1963), s. 1113).
25 Sen käyttö on kuitenkin vain rajoitetusti mahdollista, sillä se ei, varsinkaan suhteellisen pieniä määriä ja konsentraatioita käytettäessä, ole aina kyllin tehokasta.

Tämän keksinnön kohteena ovat uudet 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaiset, joilla on kaava I

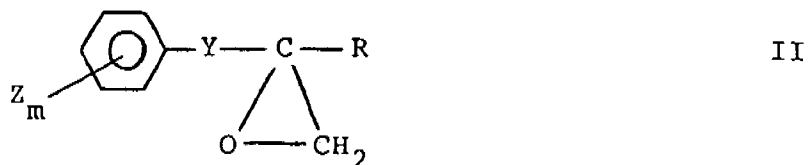


I

jossa R on tert-butyylili, mahdollisesti metyyllillä substi-
 tuoitu syklopentyyli tai fenyyli, joka voi olla substitu-
 oitu yhdellä tai kahdella samalla tai eri substituentilla
 5 joukosta fluori, kloori ja metyyli, Y on ryhmä $-OCH_2-$ tai
 $-CH_2-CH_2-$, Z on fluori, kloori, metyyli, tert-butyylili, me-
 toksi, metyyllitio, trifluorimetyyli, trifluorimetoksi tai
 fenyyliiryhmä, joka voi olla substituoitu yhdellä tai kah-
 della samalla tai eri substituentilla joukosta fluori,
 kloori ja metyyli, ja m on 0, 1 tai 2, sekä niiden vety-
 10 kloridi- ja naftaleeni-1,5-disulfonihapposuolat.

Kaavan I mukaisilla yhdisteillä on yksi asymmet-
 rinen hiiliatomi, ja ne voivat esiintyä molempina optisina
 isomeereina. Keksintö koskee sekä isomeeriseoksia että yk-
 sittäisiä isomeereja.

15 Edelleen on keksitty, että kaavan I mukaisia 1-hyd-
 roksietyyli-imidatsolijohdannaisia voidaan valmistaa siten,
 että annetaan oksiraanien, joilla on kaava II



jossa R, Y, Z ja m ovat edellä määritellyt, reagoida imid-
 25 atsoliien kanssa, joilla on kaava III



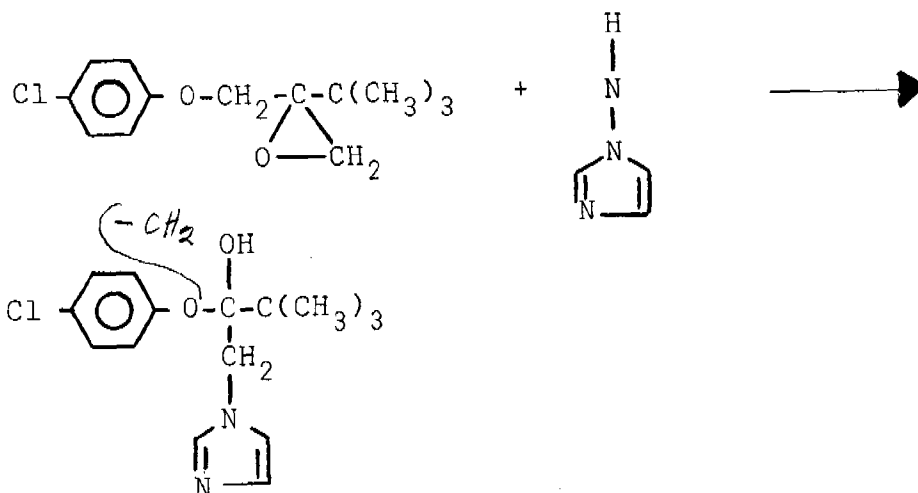
laimennusaineen ja mahdollisesti emäksen läsnäollessa, minkä jälkeen saatu kaavan I mukainen yhdiste mahdollisesti muutetaan vetykloridi- tai naftaleeni-1,5-disulfonihapposulakseen.

5 On huomattu, että uusilla kaavan I mukaisilla 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaisilla on voimakkaita kasvien kasvua sääteleviä ja sieniä tappavia ominaisuuksia.

Yllättävästi on keksinnön mukaisilla 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaisilla voimakkaampi kasvien kasvua säätelevä vaikutus kuin tunnetuilla 2-kloorietyyli-trimetyyliammoniumklorideilla ja samoin tunnetuilla 2-kloorietyylifosfonihapoilla, jotka ovat tunnetusti tehokkaita vaikutustavaltaan samanlaisia aineita. Lisäksi keksinnön mukaisilla aineilla on yllättäen parempi sieniä tappava
10 vaikutus kuin tunnetulla sinkkietyleni-1,2-bisdiitiokarbamidatilla, joka on vaikutustavaltaan läheinen yhdiste. Keksinnön mukaisilla aineilla on täten tärkeä käytännöllinen merkitys.

Kun käytetään lähtöaineina esimerkiksi 2-(4-kloori-
20 fenoksimetyyli)-2-tert.-butyylioksiraania ja imidatsolia, voidaan keksinnön mukaista valmistusmenetelmää kuvata seuraavalla reaktioyhtälöllä:

25



30

35

Keksinnön mukaisessa valmistusmenetelmässä lähtöaineina käytetyt kaavan II mukaiset ovat uusia yhdisteitä.

Kaavan II mukaisia oksiraaneja saadaan antamalla ketonien, joilla on kaava IV



jossa

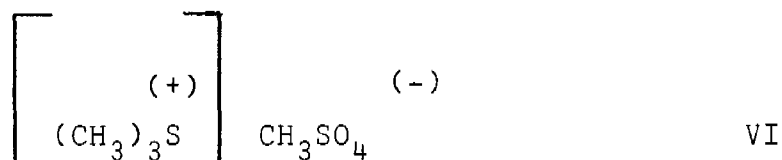
R, Y, Z ja m ovat edellä määritellyt reagoida joko

α) dimetyyliokso-sulfoniummetylidin, jolla on kaava V



kanssa laimennusaineen läsnäollessa, tai

β) trimetyylisulfoniummetyylisulfaatin, jolla on kaava VI



kanssa inertin orgaanisen liuottimen ja emäksen läsnä ollessa.

Kaavan II mukaisten oksiraanien valmistuksessa lähtöaineina tarvittavat kaavan IV mukaiset ketonit ovat tunnettuja (vertaa DE-PS 2201063, DE-OS 2705678, DE-OS 2737489, Tetrahedron 31 (1975), s. 3, Chemical Abstracts 84,73906n), tai ne voidaan valmistaa periaatteessa tunnetuilla menetelmillä.

Valmistusvaihtoehdossa (α) tarvittava dimetyloksosulfoniummetyylidi, jolla on kaava V, on samoin tunnettu (vertaa J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) ss. 1363-1364). Sitä käytetään edellä mainitussa reaktiossa vasta valmistetuna; annetaan trimetyloksosulfoniumjodidin reagoida natriumhydridin tai natriumamidin kanssa laimennusaineen läsnä ollessa.

Valmistusvaihtoehdossa (β) tarvittava trimetyylisulfoniummetyyylisulfaatti, jolla on kaava VI, on samoin tunnettu (vertaa Heterocycles 8 (1977), s.397). Sitä käytetään yllä mainitussa reaktiossa myöskin juuri valmistettuna dimetyylisulfidin ja dimetyylisulfaatin välisellä reaktiolla.

Kaavan II mukaisten oksiraanien valmistusvaihtoehdossa (α) voidaan käyttää laimennusaineena esim. dimetyylisulfoksidia.

10 Reaktiolämpötilat voivat yllä mainitussa valmistusvaihtoehdossa (α) vaihdella melko laajalla alueella. Yleensä käytetään lämpötiloja 20-80°C.

Kaavan II mukaisten oksiraanien valmistusmenetelmällä (α), sekä synteesituotteen eristäminen 15 saaduista reaktioseoksista suoritetaan tavanomaisilla menetelmillä (vertaa J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965), ss. 1363-1364).

Valmistettaessa oksiraaneja, joilla on kaava II, menetelmällä (β) voidaan käyttää inerttinä orgaanisena 20 liuottimena esim. asetonitriiliä.

Valmistusvaihtoehdossa (β) voidaan käyttää emäksenä voimakkaita epäorgaanisia ja orgaanisia emäksiä. Esimerkiksi natriummetylaattia voidaan käyttää.

Reaktiolämpötilat voivat yllä mainitussa valmistusvaihtoehdossa (β) vaihdella tietyissä rajoissa. Yleensä käytetään lämpötiloja 0-60°C, edullisesti huoneen lämpötilaa.

Kaavan II mukaisten oksiraanien valmistusmenetelmällä (β), sekä synteesituotteiden eristäminen 30 suoritetaan tavanomaisilla menetelmillä (vertaa Heterocycles 8 (1977), s. 397).

Kaavan II mukaiset oksiraanit voidaan keksinnön mukaisessa valmistusmenetelmässä mahdollisesti käyttää eristämättä suoraan edelleen.

5 Keksinnön mukaisessa valmistusmenetelmässä lisäksi lähtöaineena käytettävä imidatsoli, jolla on kaava III, on orgaanisessa kemiassa yleisesti tunnettu yhdiste.

10 Laimennusaineeksi sopivat keksinnön mukaisissa reaktioissa kaikki inertit orgaaniset liuottimet. Näitä ovat edullisesti alkoholit, kuten esim. etanoli ja metoksietanoli; ketonit, kuten esim. 2-butanoni; nitriilit, kuten esim. asetonitriili; esterit, kuten esim. etikkahappoesterit; eetterit, kuten esim. dioksaani; aromaattiset hiilivedyt, kuten esim. bentseeni ja tolueeni, tai amidit, kuten esim. dimetyyliformamidi.

15 Emäksiksi sopivat keksinnön mukaisiin reaktioihin kaikki yleensä käyttökelpoiset epäorgaaniset ja orgaaniset emäkset. Näihin kuuluvat edullisesti alkali-karbonaatit, kuten esim. natrium- ja kaliumkarbonaatti; alkalihydroksidit, kuten esim. natriumhydroksidi; alkalialoholaatit, kuten esim. natrium- ja kaliummetylaatti ja -etylaatti; alkalihydridit, kuten esim. natriumhydridi; sekä alemmat tertiääriset alkyyliamiinit, sykloalkyyliamiinit ja aryylialkyyliamiinit, kuten esim. trietyyliamiini.

25 Reaktiolämpötilat voivat käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää vaihdella melko laajoissa rajoissa. Yleensä käytetään lämpötiloja 0 - 200°C, edullisesti 60-150°C.

30 Keksinnön mukainen reaktio voidaan mahdollisesti suorittaa korotetussa paineessa. Yleensä käytetään paineita 1-50 bar, edullisesti 1-25 bar.

Käytettäessä keksinnön mukaista valmistustapaa sekoitetaan 1 mol oksiraania, jolla on kaava II, edullisesti 1-2 moolia imidatsolia ja mahdollisesti 1-2 moolia emästä. Lopputuote eristetään tavanomaisesti.

5 Keksinnön mukaisella menetelmällä saatavat yhdisteet, joilla on kaava I voidaan muuttaa vetykloridi-suoloiksi tai naftaleeni-1,5-disulfonihapposuoloiksi. Nämä happosuolat voidaan valmistaa yksinkertaisesti tavanomaisilla suolanmuodostusmenetelmillä, esim. liuottamalla yhdiste, jolla on kaava I sopivaan inerttiin liu-
10 ottimeen ja lisäämällä happo, esim. kloorivetyhappo, sekä eristää tavanomaisesti esim. suodattamalla ja puhdistaa mahdollisesti pesemällä inertillä orgaanisella liuottimella.

15 Keksinnön mukaiset käyttökelpoiset aineet tunkeutuvat kasvien aineenvaihduntajärjestelmään ja niitä voidaan sen vuoksi käyttää kasvun säätelijöinä.

 Kasvien kasvua säätelevien aineiden toimintavasta tiedetään tähänastisen kokemuksen perusteella, että
20 vaikuttavalla aineella voi olla myös muita erilaisia vaikutuksia kasviin. Aineiden vaikutukset riippuvat ilmeisesti ajankohdasta, jolloin käyttö on aloitettu kasvin kasvuympäristössä, sekä kasveihin tai niiden ympäristöön kohdistetuista ainemääristä ja aineiden antotavasta. Joka tapauksessa tulee kasvun säätelijöiden
25 vaikuttaa viljelyskasveihin tietyllä toivotulla tavalla.

 Kasvien kasvua säätelevät aineet voivat vaikuttaa esim. kasvien vegetatiivista kasvua hillitsevästi. Tällainen kasvun hidastus on taloudellisesti merkittävä
30 ennen kaikkea ruohojen kyseessä ollen, sillä täten voidaan harventaa ruohonleikkuutiheyttä koriste-
 puistoissa, puisto- ja urheilukentillä, teiden varsilla, lentokentillä tai hedelmätarhoissa. Merkityksellistä on myös ruoho- ja puukasvien kasvun hidastaminen
35 teiden varsilla ja putki- ja johtolinjojen läheisyydessä, tai yleensä kaikkialla, missä kasvien voimakas kasvu on haitallista.

Tärkeätä on myös kasvun säätelijöiden käyttö hillitsemään viljakasvien pituuskasvua. Täten saadaan lakoontumisvaaraa ennen sadonkorjuuta vähennetyksi tai se kokonaan poistetuksi. Sitä paitsi voivat kasvun säätelijät viljoille käytettynä saada aikaan korsien vahvistumista, mikä myös vähentää lakoontumista. Käytettäessä kasvun säätelijöitä korsien lyhentämiseen ja vahvistamiseen voidaan käyttää isompia määriä lannoitteita sadon parantamiseksi ilman, että syntyy vaara viljan lakoontumisesta.

Vegetatiivisen kasvun hillitseminen mahdollistaa useiden viljelyskasvien tiheämmän istuksen, joten määrälliset sadot voidaan saada kasvamaan. Tällä tavalla aikaansaatuja pienempien kasvien etuna on myös se, että viljelysten hoito ja sadonkorjuu on helpompaa.

Vegetatiivisen kasvun säateleminen voi parantaa satoja myös sillä tavalla, että ravinteet ja yhteytystuotteet tulevat tehokkammin käytetyiksi kukkien ja hedelmien muodostukseen, kuin varren kasvuun.

Kasvun säätelijöillä voidaan usein myös edistää vegetatiivista kasvua. Siitä on suurta hyötyä silloin, kun vegetatiiviset kasvin osat käytetään hyödyksi. Vegetatiivisen kasvun edistäminen voi kuitenkin johtaa samanaikaisesti generatiivisen kasvun parantumiseen, koska mitä enemmän muodostuu yhteytystuotteita, sitä suurempia tai useampia hedelmiä syntyy.

Satoa voidaan joissakin tapauksissa parantaa vaikuttamalla kasvien aineenvaihduntaan ilman, että on huomattavissa muutoksissa vegetatiivisessa kasvussa. Lisäksi voidaan kasvun säätelijöillä saavuttaa sellaisia muutoksia kasvien koostumuksessa, jotka ovat sadon laatua parantavia. Siten on mahdollista esimerkiksi korottaa sokeriruo'on, sokerijuurikkaan, ananaksen sekä sitrushedelmien sokeripitoisuutta tai parantaa soiijan tai viljakasvien proteiinipitoisuutta. On myös mahdollista esim. vähentää toivottujen aineiden, kuten esim. sokerin

hajoamista ennen tai jälkeen sadonkorjuun sokeriruo'ossa tai -juurikkaissa käyttämällä kasvun säätelijöitä. Lisäksi voidaan parantaa sekundääristen kasvutuotteiden tuottoa ja juoksutusta. Esimerkkinä mainittakoon lateksin
 5 juoksutuksen nopeutuminen kumipuista.

Käytettäessä kasvun sääteliöitä voi muodostua hedelmöittämättömiä hedelmiä. Lisäksi voidaan vaikuttaa kukkien sukupuoleen. Voidaan saada aikaan myös siitepölyn sterilitteettiä, millä on suuri merkitys kasvatetta-
 10 essa ja jalostettaessa hybridisaatiotuotteita.

Käyttämällä kasvun sääteliöitä voidaan ohjata kasvien haarautumista. Toisaalta voidaan estämällä apikaalidominenssi edistää sivuhaarojen muodostumista, mikä erityisesti koristekasvien kasvatuksessa myös kasvun
 15 hillitsemisen yhteydessä saattaa olla hyvin toivottavaa. Toisaalta on myös mahdollista estää sivuhaarojen kasvua. Tätä vaikutusta kohtaan tunnetaan suurta mielenkiintoa esim. tupakan ja tomaatin viljelyksessä.

Kasvun säätelijöiden käytöllä voidaan kasvien
 20 lehtien pysyvyyteen vaikuttaa sillä tavalla, että kasvit pudottavat lehtensä haluttuun aikaan. Tämä on tärkeää paitsi korjattaessa puuvillaa koneellisesti, myös viininviljelyksessä sadonkorjuun helpottamiseksi. Kasvin lehtien poistaminen voi myös edeltää kasvien uudelleen istutusta, jotta saataisiin kasvien hengitys vähäi-
 25 seksi.

Samoin voidaan kasvun sääteliöillä ohjata hedelmien putoamista. Toisaalta voidaan estää ennenaikainen hedelmien poistaminen.

30 Toisaalta voidaan myös hedelmien putoaminen tai jopa kukkien putoaminen saada aikaan toivotussa määrin, alternanssin vähentämiseksi. Alternanssilla ymmärretään eräiden hedelmälaajien ominaisuutta tuottaa vuosittain hyvin erilaisia satoja. Lisäksi on mahdollista tehdä kasvun sääteliöillä sadonkorjuuaikaan hedelmät helpommin
 35 irtoaviksi, koneellisen poiminnan mahdollistamiseksi tai käsinpoiminnan helpottamiseksi.

Kasvun säätelijöillä voidaan lisäksi kiihdyttää tai hidastaa korjattavien tuotteiden kypsymistä ennen sadonkorjuuta tai sen jälkeen. Tästä on erityisesti etua silloin, kun voidaan seurata mahdollisimman hyvin markkinatarpeita. Lisäksi voivat kasvun säätelijät joissakin tapauksissa parantaa hedelmien väriä. Edellä mainitun lisäksi voidaan kasvun säätelijöillä saada aikaan kypsymisen ajallinen keskittyminen. Täten luodaan edellytykset sille, että esim. tupakan, tomaatin tai kahvin korjuu voidaan tehdä kerralla joko täysin koneellisesti tai käsin.

Käyttämällä kasvun säätelijöitä voidaan lisäksi saada aikaan kasveille itämis- ja versomisrauha siten, että kasvit, esim. ananas tai koristekasvit puutarhoissa, itävät, versovat tai kukkivat kaikki samaan aikaan, mihin ne eivät normaalisti osoita minkäänlaista valmiutta.

Taimien kasvun tai siementen itämisen hidastaminen kasvun säätelijöiden avulla voi olla toivottavaa hallanaroilla seuduilla, myöhäisten pakkasten aiheuttamien vaurioiden välttämiseksi.

Lisäksi kasvun säätelijät voivat parantaa kasvien kestävyyttä pakkasta, kuivuutta tai maaperän korkeaa suolapitoisuutta vastaan. Täten mahdollistetaan kasvien viljely sellaisilla alueilla, jotka tähän asti ovat olleet normaalisti käyttökelvottomia.

Keksinnön mukaisilla aineilla on myös voimakas pieneliöitä tappava vaikutus, ja niitä voidaan käyttää hävitettäessä haitallisia pieneliöitä. Aineet sopivat käytettäväksi kasvinsuojeluaineina.

Sieniä tappavia aineita käytetään kasvinsuojelussa Plasmodiophoromycetes-, Oomycetes-, Chytridiomycetes-, Zygomycetes-, Ascomycetes-, Basidiomycetes- ja Deuteromycetes-lajeja vastaan.

Aineiden hyvä soveltuvuus kasveille kasvissairauksien torjumiseksi välttämättöminä määrinä tekee mahdolliseksi maanpäällisten kasvinosien, taimien ja siementen ja maaperän käsittelyn.

Kasvinsuojelussa voidaan keksinnön mukaisia edullisia aineita käyttää erittäin hyvällä menestyksellä sellaisia sieniä vastaan, jotka aiheuttavat varsinaisia heinänhärmätauteja; siis Erysiphe-lajeja, kuten esimerkiksi ohran- ja viljanhärmän aiheuttajaa (*Erysiphe graminis*) vastaan.

Erityisen merkille pantavaa on, että keksinnön mukaiset aineet eivät ole ainoastaan ennalta ehkäiseviä, vaan niillä on myös systeeminen vaikutus. Siten onnistutaan suojaamaan kasvit sienitartunnoilta, kun ainetta lisätään maaperään, juurille, siemenille tai kasvien maanpäällisille osille.

Aineita voidaan käyttää tavanomaisissa muodoissa, kuten liuoksina, emulsioina, suspensioina, jauheina, vaahtoina, pastoina, rakeina, suihkeina, polymeereihin kapseloituina ja siementen suojausmassoina ULV (ultra low volume = hyvin pieni tilavuus)-muodossa.

Nämä tuotteet valmistetaan tavanomaisesti, esim. sekoittamalla vaikuttavat aineet väliaineiden, so. nestemäisten liuottimien, paineen alaisten nesteytettyjen kaasujen ja/tai kiinteiden kantoaineiden kanssa, käyttäen mahdollisesti pinta-aktiivisia aineita, so. emulgointi ja/tai dispergointiaineita ja/tai vaahtoa muodostavia aineita. Käytettäessä vettä väliaineena voidaan käyttää esim. myös orgaanisia liuottimia apuliuottimina. Nestemäisinä liuottimina tulevat edullisesti kyseeseen aromaattiset hiilivedyt, kuten tolueeni, ksyleenit tai alkyylinaftaleenit; klooratut aromaattiset hiilivedyt tai klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten klooribentseenit, kloorietyleenit tai metyleenikloridi; alifaattiset hiilivedyt, kuten sykloheksaani tai parafii-nit, esim. maaöljyfraktiot; alkoholit, kuten butanoli tai glykoli, sekä sen eetterit ja esterit; ketonit, kuten asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutyylimetoni tai sykloheksanoni; vahvasti polaariset liuottimet, kuten dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi, sekä vesi. Nesteytetyillä kaasumaisilla väli- tai kanto-

aineilla tarkoitetaan sellaisia nesteitä, jotka ovat normaalipaineessa ja -lämpötilassa kaasumaisia, esim. suihkeiden ponneaineet, kuten halogeenihiilivedyt, sekä butaani, propaani, typpi ja hiilidioksidi. Kiinteinä kantoaineina voidaan käyttää esim. luonnosta saatavia hienojakoisia kivilajeja, kuten kaoliinia, maasavia, talkkia, liitua, kvartsia, attapulgiittia, montmorillonittiä tai piimaata, ja synteettisiä hienojakoisia jauheita, kuten hienojakoista piihappoa, alumiinioksidia ja silikaatteja. Rakeisiin käytettäviä kantoaineita ovat: esim. murtuneet ja murentuneet luonnonkivet, kuten kalsiitti, marmori, hohkakivi, sepioliitti, dolomiitti, sekä epäorgaanisista ja orgaanisista jauheista valmistetut synteettiset rakeet, sekä orgaanisesta materiaalista, kuten sahajauhoista, kookospähkinäkuorista, maissin- ja tupakanvarsista saatavat rakeet. Emulgaattoreina ja vaahdonmuodostajina voidaan käyttää ei-ionisia tai anionisia emulgaattoreita, kuten polyoksietyleeni-rasvahappestereitä, polyoksietyleeni-rasvalkoholieettereitä, esim. alkyylariyylipolyglykolieettereitä, alkyylisulfonaatteja, alkyylisulfaatteja, aryylisulfonaatteja sekä valkuaisainehydrolysaatteja. Dispergoivina aineina voidaan käyttää esim. ligniinisulfiittilipeää ja metyylliselluloosaa.

25 Tuotteissa voidaan käyttää liima-aineita, kuten karboksimeetylliselluloosaa, luonnosta saatavia ja synteettisiä jauhemaisia, rakeisia tai lateksimaisia polymeerejä, kuten arabikumia, polyvinyylialkoholia tai polyvinyyliasetaattia.

30 Voidaan käyttää väriaineita, kuten epäorgaanisia pigmenttejä, esim. rautaoksidia, titaanioksidia tai ferrosyaanisinistä, ja orgaanisia väriaineita, kuten alitsariini-, atso- tai metalliftalosyaniinivärejä, sekä hivenaineita, kuten raudan, mangaanin, boorin, kuparin, kobol-
35 tin, molybdeenin ja sinkin suoloja.

Tuotteet sisältävät yleensä 0,1 - 95 paino-%,

edullisesti 0,5-90 paino-% vaikuttavaa ainetta.

Keksinnön mukaiset aineet voivat tuotteissa olla sekoitettuina muihin tunnettuihin vaikuttaviin aineisiin, kuten sienien, hyönteisten, punkkien ja rikkaruohojen torjunta-aineisiin sekä lannoitteisiin ja muihin kasvua sääteleviin aineisiin.

Vaikutusaineita voidaan käyttää sellaisinaan em. tuotteina tai niistä valmistettuina käyttövalmisteina, kuten käyttövalmiina liuoksina, emulgoituvina tiivisteinä, emulsioina, vaahtoina, suspensioina, ruiskutejauheina, pastoina, liukenevina jauheina, pölytteinä ja rakeina. Niitä käytetään tavalliseen tapaan, esim. kastelemalla, ruiskuttamalla, sirottelemalla, sumuttamalla, vaahdottamalla, sivelemällä jne. On lisäksi mahdollista käyttää vaikuttavia aineita ULV-tuotteina, tai valmiste tai itse aine voidaan ruiskuttaa suoraan maaperään. Voidaan käsitellä myös kasvin siemenet.

Käytettäessä keksinnön mukaisia yhdisteitä kasvien kasvua säätelevinä aineina voivat käyttömäärät vaihdella laajoissa rajoissa. Yleensä käytetään hehtaarilla kohden 0,01 - 50 kg, edullisesti 0,05 - 10 kg vaikuttavaa ainetta.

Keksinnön mukaisia kasvien kasvua sääteleviä aineita käytetään sopivana aikana, joka määrätään tarkemmin ilmastollisten ja muiden kasvuolosuhteiden mukaan.

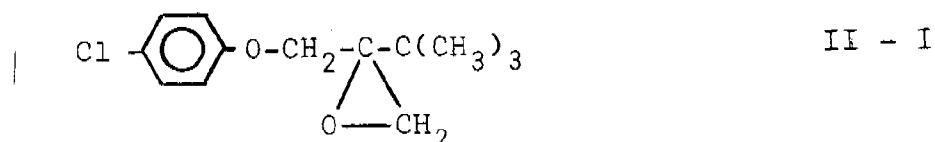
Käytettäessä keksinnön mukaisia aineita sienimyrkkyinä voivat käyttömäärät vaihdella melko laajoissa rajoissa antotavan mukaan. Täten vaikuttavan aineen pitoisuudet käsiteltäessä kasvien osia ovat 1-0,0001 paino-%, edullisesti 0,5-0,001 paino-%. Käsiteltäessä siemeniä tarvittavat ainemäärät ovat 0,001 - 50 g siemenkiloa kohden. Käsiteltäessä maaperää ovat pitoisuudet 0,0000 - 0,1 paino-%, edullisesti 0,0001 - 0,02 paino-% vaikutusalueella tarpeellisia.

Kuten jäljempänä esitetyistä esimerkeistä G - J^{atso li} ilmenee, keksinnön mukaisilla 1-hydroksietyyli-imidjohdannaissilla on yllättävästi paremmat fungisidiset ja kasvien kasvua säätelevät ominaisuudet kuin rakenteeltaan lähesisimmillä yhdisteillä, joita tunnetaan US-patenttijulkaisuista 4 123 542 ja 4 381 306 ja DE-hakemusjulkaisusta 2 734 426.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä lähemmin.

Esimerkki 1

10 Lähtöaineiden valmistus



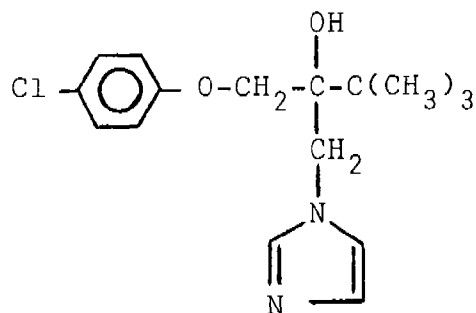
15

189 ml (2,0 mol) dimetyylisulfaattia asetonitriiliin (abs. 1200 ml) liuotettuna sekoitetaan huoneen lämpötilassa abs. asetonitriiliin (400 ml) liuotettuun dimetyylisulfidiin (162 ml, 2,2 mol). Reaktioseosta sekoitetaan huoneen lämpötilassa yön yli. Sen jälkeen lisätään 118,8 g (2,2 mol) natriummetylaattia. Sekoitetaan 30 min ja lisätään sitten 30 min:n aikana pisarotain 272 g (1,2 mol) 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-
 20 butan-2-onia abs. asetonitriiliin (600 ml) liuotettuna. Reaktioseosta sekoitetaan yön yli. Sen jälkeen seos haihdutetaan, jäännös uutetaan veden ja etyyliasetaatin seoksella, orgaaninen faasi otetaan talteen, pestään kahdesti vedellä ja kerran kyllästetyllä natriumkloridiliuoksella, kuivataan natriumsulfaatilla, haihdutetaan
 25 ja jäännös tislataan alipaineessa. Täten saadaan 242,4 g (84 % teoreettisesta saannosta) 2-(4-kloorifenoksime-
 30 tyyli)-2-tert.-butyylioksiraania; kp. 115-22°C/0,003 mmHg; sp. 50-52°C.

35

Lopputuotteen valmistus

5



I - 1

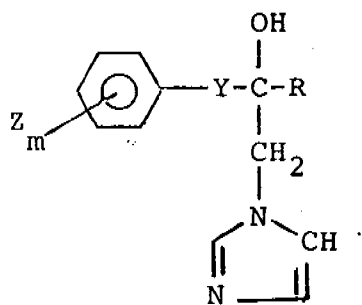
10

2,71 g (0,1178 mol) natriumia 250 ml:ssa abs. etanolia sekoitetaan 8,02 g:aan (0,1178 mol) imidatsolia. 30 min:n aikana seokseen lisätään pisaroittain etanoliin (100 ml) liuotettuna 1,417 g (0,0589 mol) 2-(4-kloorifenoksimetyyli)-2-tert.-butyylioksiraania. Sen jälkeen reaktioseosta refluksoidaan 8 h, haihdutetaan, ja jäännös liuotetaan eetteriin. Uutetaan kolmesti 1-n suolahapolla, neutraloidaan yhdistetyt suolahappofaasit natriumbikarbonaatilla ja uutetaan sen jälkeen etyyliasetaatilla. Haihdutetaan ja uudelleen kiteytetään sykloheksaanista, jolloin saadaan 11,6 g (64 % teoreettisesta sannosta) 2-(4-kloorifenoksimetyyli)-3,3-dimetyyli-1-(imidatsol-1-yyli)-butan-2-olia, sp. 154-155°C.

30

35

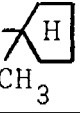
Taulukko 2



Esim. no.	Z _m	Y	R	Sulamispiste (°C)
2	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	152-54
3	4-CH ₃	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	129-31
4	2-CH ₃	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	123-24
5	4-Cl, 2-CH ₃	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	157-59
6	4-Cl	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	157,5-59,5
7	4-F	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	124-25
8	2-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	94-99
9	4-Cl	-O-CH ₂ -		216-17 (x 1/2 NDS)*
10	2,4-Cl ₂	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	118-19
11	4-	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	169-70,5
12	2-Cl	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	122-24
13	4-Cl	-O-CH ₂ -		134-35,5
14	4-F	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	141-42
15	3-Cl	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	124
16	2-Cl, 4-F	-O-C ₂ -	-C(CH ₃) ₃	137
17	4-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	101-03 (jatkuu...)

TVK

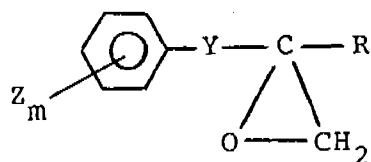
Taulukko 2 (jatkoa)

Esim. no.	Z _m	Y	R	Sulamispiste (°C)
18	4-  -Cl	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	174-76
19	4- 	-O-CH ₂ -	- 	182
20	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂		118

* NDS = naftaleeni-1,5-disulfonihappo

Esimerkin 1 mukaisesti saadaan seuraavat välituot-
tuotteet, joilla on kaava II:

Taulukko 3



II

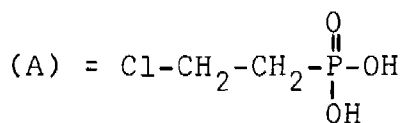
Esim. no.	Z_m	Y	R	Kiehumispiste (°C/mmHg)
II- 2	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	125-27/0,3
II- 3	4-CH ₃	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	85/0,07
II- 4	2-CH ₃	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	89/0,07
II- 5	4-Cl,2-CH ₃	-O-CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	114-17/0,33
II- 6	4-Cl	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	99-103/0,005
II- 7	2,4-Cl ₂	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	79/0,004
II- 8	4-F	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	79-89/0,003
II- 9	4-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	74-78/0,003
II-10	2-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-C(CH ₃) ₃	95/0,005

Keksinnön mukaisten aineiden hyvä teho ilmenee seuraavista esimerkeistä.

Esimerkeissä A - F käytetään seuraavassa annettuja yhdisteitä vertailuaineina:

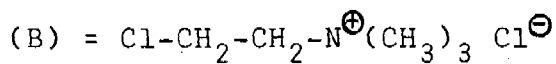
5

10

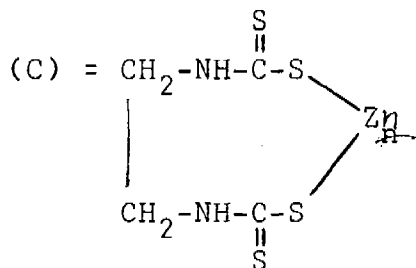


2 kloorietyyli-
fosfonihappo

15



2-kloorietyyli-
trimetyyliammonium-
kloridi



sinkkietyleni-
1,2-bisditiokarba-
midaatti

20

25

Esimerkeissä G - J käytetään vertailuaineina US-patenttijulkaisuista 4 123 542 ja 4 381 306 sekä DE-hakemusjulkaisusta 2 734 426 tunnettuja yhdisteitä.

Esimerkki ASokerijuurikkaan kasvun hidastaminen

Liutin: 30 paino-osaa dimetyyliformamidia

Emulgaattori: 1 paino-osa polyoksietyleenisorbi-
tolimonolauraattia

5

Tarkoituksenmukaisen valmisteen tekemiseksi se-
koitetaan 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta annettuihin
määriin liuotinta ja emulgaattoria ja lisätään haluttu
määrä vettä.

10

Sokerijuurikkaita kasvatetaan kasvihuoneessa,
kunnes sirkkalehdet ovat täysin kehittyneet. Kun kasvit
ovat kehittyneet näin pitkälle, ne ruiskutetaan pie-
nillä määrillä valmisteita. 14 päivän kuluttua taimien
kasvu mitataan ja kasvun esto lasketaan prosentteina
vertailukasvien kasvusta. 0 %:n esto merkitsee saman-
laista kasvua kuin vertailukasveilla. 100 %:n esto mer-
kitsee kasvun täydellistä pysähtymistä.

15

Keksinnön mukaiset yhdisteet osoittavat tässä ko-
keessa parempaa kasvun estoa, kuin tunnettu yhdiste (B).

20

Esimerkki BSoijapavun kasvun hidastaminen

Liutin: 10 paino-osaa metanolia

Emulgaattori: 2 paino-osaa polyoksietyleenisorbi-
tolimonolauraattia

25

Tarkoituksenmukaisen valmisteen tekemiseksi se-
koitetaan 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta annettuihin
määriin liuotinta ja emulgaattoria ja lisätään haluttu
määrä vettä.

30

Nuoret soijapavun taimet ruiskutetaan siinä vai-
heessa, kun ensimmäiset varsinaiset lehdet ovat auen-
neet, pienillä määrillä keksinnön mukaisia valmisteita.
2 viikon kuluttua mitataan kasvu ja esto lasketaan
prosentteina vertailukasvien kasvusta. 100 % merkitsee
kasvun täydellistä pysähtymistä ja 0 % samanlaista kas-
vua kuin vertailukasveilla.

35

Keksinnön mukaiset yhdisteet osoittavat tässä kokeessa parempaa kasvun estokykyä kuin käytössä tunnettu yhdiste (B).

Esimerkki C

5 Puuvillan kasvun hidastaminen

Liuotin: 30 paino-osaa dimetyyliformamidia

Emulgaattori: 1 paino-osa polyoksietyleenisorbitolimonolauraattia

10 Tarkoituksenmukaisen valmisteen tekemiseksi sekoitetaan 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta annettuihin määriin liuotinta ja emulgaattoria ja lisätään haluttu määrä vettä.

15 Puuvillan taimia kasvatetaan kasvihuoneessa kunnes 5. varsinainen lehti on täysin puhjennut. Tässä vaiheessa taimet ruiskutetaan pienillä määrillä valmisteita. 3 viikon kuluttua taimien kasvu mitataan ja kasvun esto lasketaan prosentteina vertailukasvien kasvusta. Täydellinen kasvun pysähtyminen merkitsee 100 %:n estoa ja samanlainen kasvu kuin vertailukasveilla 0 %:n
20 estoa.

Keksinnön mukaiset yhdisteet osoittavat tässä kokeessa parempaa kasvun estokykyä kuin käytössä tunnettu yhdiste (A).

Esimerkki D

25 Soijapapujen CO₂-assimilaation kiihdyttäminen

Soijapavut käsitellään valmisteilla, kuten on kuvattu esimerkissä (B). 7. päivänä käsittelystä mitataan CO₂-assimilaatio käsiteltyjen ja vertailukasvien lehtien pinnoilta infrapuna-analysaattorilla. Keksinnön
30 mukaiset aineet 5, 9, 18 ja 28 osoittavat 250, 500 ja 1000 ppm:n pitoisuuksissa vertailukasveihin verrattuna selvästi lisääntyntä CO₂-assimilaatiota. Tämä vaikutus antaa syytä odottaa aineiden saavan aikaan sadon paranemista.

Esimerkki E

Erysiphe-koe (ohra)/ennalta ehkäisevä/

Liuotin: 100 paino-osaa dimetyyliformamidia

Emulgaattori: 0,25 paino-osaa alkyylariyyli-
5 lyglykolieetteriä

Tarkoituksenmukaisen valmisteen tekemiseksi sekoitetaan 1 paino-osa vaikuttava ainetta annettuihin määriin liuotinta ja emulgaattoria ja laimennetaan halutulla määrällä vettä.

10 Ennalta ehkäisevän vaikutuksen kokeilemiseksi nuoret kasvit ruiskutetaan valmisteella märiksi. Ruiskutekerroksen kuivumisen jälkeen kasvit infektoidaan Erysiphe graminis f. sp. hordei-itiöillä.

15 Kasvit siirretään kasvihuoneeseen 20°C:n lämpötilaan ja 80 %:n suhteelliseen kosteuteen heinänhärmänystyjen muodostumisen edistämiseksi.

7 päivää infektoinnin jälkeen tarkastetaan tulokset.

20 Selvästi parempaa tehoa kuin käytössä tunnettu yhdiste (C) osoittavat tässä kokeessa valmistusesimerkkien 2, 3 ja 5 antamat yhdisteet.

Esimerkki F

25 Ohranhärmäkoe (Erysiphe graminis var. hordei)/systeeminen vaikutus (sienten aiheuttama viljantaimien sairaus).

30 Vaikuttavia aineita käytetään jauhemaisina siementen käsittelyaineina. Ne valmistetaan jauhamalla vaikuttava aine seokseen, jossa on yhtä suuret määrät talkkia ja piimaata hienojakoiseksi seokseksi, jolla on haluttu vaikuttavan aineen pitoisuus.

35 Ohransiemenet käsitellään ravistelemalla niitä jauhetun aineen kanssa suljetussa lasipullossa. 3 x 12 siementä kylvetään kukkaruukkuihin turvemullan ja kvartsihiekan 1:1 seokseen. Itäminen ja kasvu tapahtuvat suotuisissa oloissa kasvihuoneessa. 7 päivää kylvön jälkeen,

jolloin ohrantaimet ovat kehittäneet ensimmäisen lehtensä, ne infektoidaan tuoreilla Erysiphe graminis var. hordei-
itiöillä ja niitä kasvatetaan edelleen 21 - 22°C:ssa ja
80 - 90 %:n suhteellisessa kosteudessa valaisten 16 tun-
5 tia vuorokaudessa. 6 päivän sisällä muodostuu lehdille
tyypillisiä heinänhärmänystyjä.

Sairastumisaste ilmaistaan prosentteina käsittelemättömien vertailukasvien sairastumismäärästä. Täten 0 % =
ei yhtään sairastumistapausta ja 100 % = samanlainen sai-
10 rastumisaste kuin käsittelemättömillä vertailukasveilla.
Aine on sitä tehokkaampi, mitä vähemmän heinänhärmpauksia on.

Keksinnön mukaiset yhdisteet osoittavat tässä ko-
keessa parempaa tehoa kuin tunnettu yhdiste (C).

15 Esimerkki G

CO₂:n kiinnittymisen kiihdyttäminen soi-japavuilla

Liuotin: 30 paino-osaa dimetyyliformadia

Emulgaattori: 1 paino-osa polyoksietyleenisorbi-
tolimonolauraattia

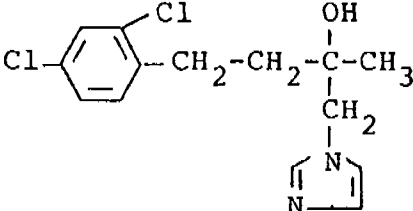
20 Sopivan valmisteen aikaansaamiseksi 1 paino-osa
aktiivista yhdistettä sekoitettiin annettuihin määriin
liuotinta ja emulgaattoria ja seos täydennettiin halut-
tuun pitoisuuteen vedellä.

25 Soi-japavun taimia kasvatettiin kasvihuoneessa,
kunnes ensimmäiset varsinaiset lehdet olivat täysin auen-
neet. Tässä vaiheessa kasvit ruiskutettiin valuvan mä-
riksi aktiivista yhdistettä sisältävillä valmisteilla.
Kokeen myöhemmissä vaiheissa CO₂:n kiinnittyminen kas-
veihin mitattiin tavanomaisilla menetelmillä ja ilmoi-
30 tettiin prosentteina CO₂:n kiinnittymisestä vertailu-
kasveihin, joita ei ollut käsitelty aktiivisilla yhdis-
teillä. 100 % merkitsi CO₂:n kiinnittymistä, joka vas-
tasi kiinnittymistä vertailukasveihin.

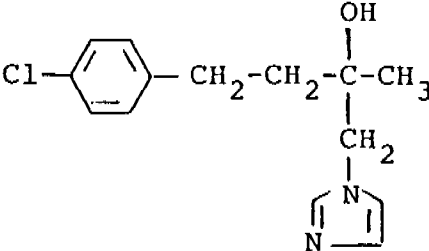
35 Aktiiviset yhdisteet, aktiivisen yhdisteen pi-
toisuudet ja tulokset on esitetty seuraavassa taulu-
kossa.

Taulukko G

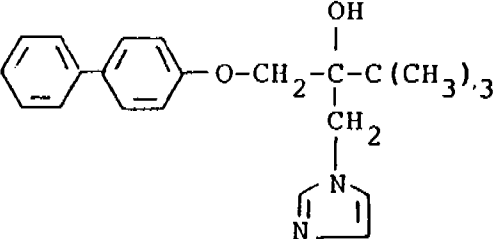
CO₂:n kiinnittymisen kiihdyttäminen soijapavuilla

Aktiivinen yhdiste	Pitoisuus, %	CO ₂ :n kiinnittyminen, %
— (vertailu)	—	100
	0,05	97

(tunnettu US-patenttijulkaisusta 4 123 542)

	0,05	77
--	------	----

(tunnettu US-patenttijulkaisusta 4 123 542)

	0,05	109
---	------	-----

(I-11)

Esimerkki HErysiphe-koe (ohra)/suojaava

Liuotin: 100 paino-osaa dimetyyliformamidia

Emulgaattori: 0,25 paino-osaa alkyyliaryylipolyglykolieetteriä

Tarkoituksenmukaisen valmisteen tekemiseksi sekoitetaan 1 paino-osa aktiivista yhdistettä annettuihin määriin liuotinta ja emulgaattoria ja laimennetaan vedellä haluttuun pitoisuuteen.

Ennalta ehkäisevän vaikutuksen kokeilemiseksi nuoret kasvit ruiskutetaan valmisteella kastemäriksi. Ruiskutekerroksen kuivumisen jälkeen kasvit pölytetään erysiphe graminis f.sp. hordei-itiöillä.

Kasvit siirretään kasvihuoneeseen 20°C:n lämpötilaan ja 80 %:n suhteelliseen kosteuteen heinäähärmä-nystyjen muodostumisen edistämiseksi.

7 päivää infektoinnin jälkeen tarkastetaan tulokset.

Aktiiviset yhdisteet, aktiivisen yhdisteen pitoisuudet ja tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa.

Taulukko H-1
Erysiphe-koe (ohra)/suojaava

Aktiivinen yhdiste	Aktiivisen yhdisteen pitoisuus ruiskutusliuoksessa, paino-%	Sairaus-tapausten määrä, % käsittelemättömistä kasveista
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{NH-CH} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{Zn}$ (tunnettu)	0,025	100
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH=CH})\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ (I-1)	0,025	0,0
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{-OCH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH=CH})\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ (I-2)	0,025	0,0
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH=CH})\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ (I-3)	0,025	0,0
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{-OCH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH=CH})\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ (I-5)	0,025	0,0

Taulukko H-1 (jatkoa)

Erysiphe-koe (ohra) / suojaava

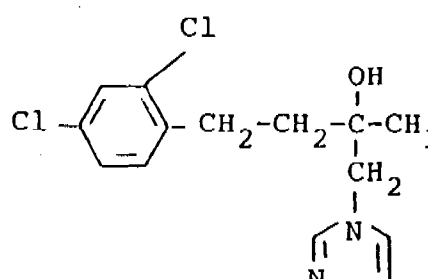
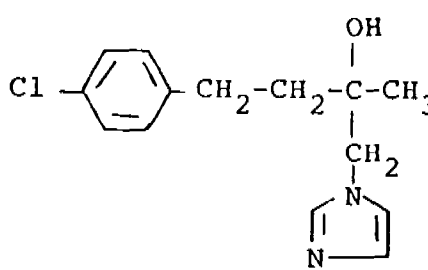
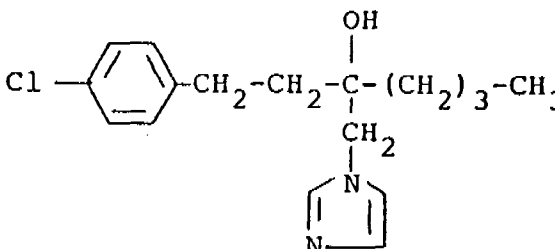
Aktiivinen yhdiste	Aktiivisen yhdisteen pitoisuus ruiskutus- liuoksessa, paino-%	Sairaus- tapausten määrä, % käsitteli- mättömistä kasveista
(I-4)	0,025	0,0
(I-6)	0,025	0,0
(I-7)	0,025	0,0
(I-8)	0,025	0,0
(I-10)	0,025	0,0
(I-11)	0,025	3,8
(I-12)	0,025	0,0
(I-13)	0,025	12,5
(I-14)	0,025	0,0
(I-15)	0,025	0,0

Taulukko H -2

Erysiphe-koe (ohra)/suojaava

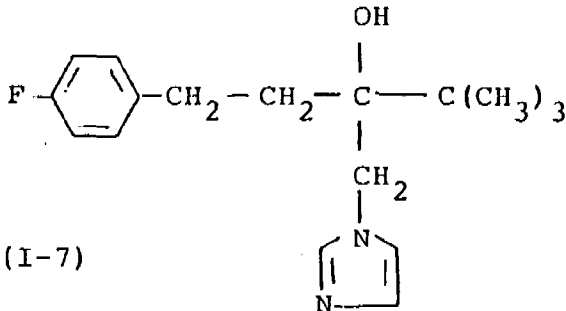
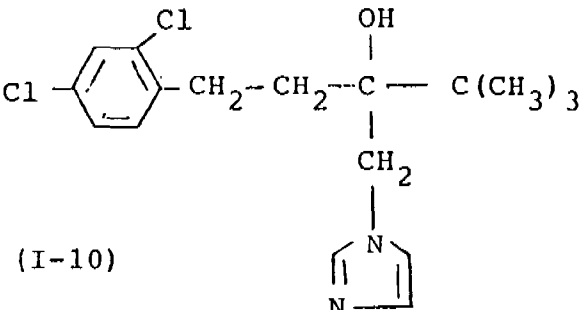
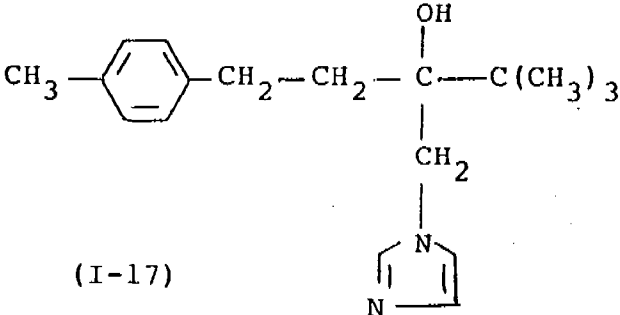
Aktiivinen yhdiste	Aktiivisen yhdisteen pitoisuus ruiskutusliuoksessa, paino-%	Aktiivisuusaste, % käsittelemättömiin vertailukasveihin nähden
- (vertailu)	-	= 0

tunnettu US-patenttijulkaisusta 4 123 542:

	0,0025	0
	0,0025	0
	0,0025	16,2

Taulukko H-2 (jatkoa)

Erysiphe-koe (ohra)/suojaava

Aktiivinen yhdiste	Aktiivisen yhdisteen pitoisuus ruiskutusliuoksessa, paino-%	Aktiivisuusaste, % käsittelmättömiin vertailukasveihin nähden
Keksinnön mukaiset:		
(I-7) 	0,0025	87,2
(I-10) 	0,0025	73,1
(I-17) 	0,0025	85,0

Esimerkki ISphaerotheca-koe (kurkku)/suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

Emulgaattori: 0,3 paino-osaa alkyliaryylipolyglykolieetteriä

Sopivan valmisteon aikaansaamiseksi 1 paino-osa aktiivista yhdistettä sekoitetaan annettuihin määriin liuotinta ja emulgaattoria ja laimennetaan vedellä haluttuun pitoisuuteen.

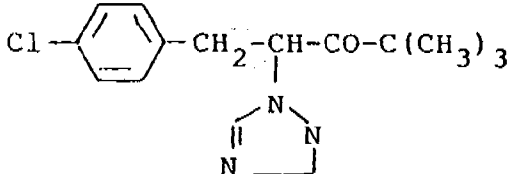
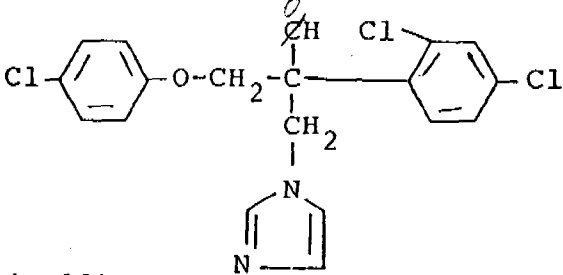
Suojaavan vaikutuksen tutkimiseksi **nuoret kasvit** ruiskutetaan aktiivista yhdistettä sisältävällä valmisteella valuvan märäksi. Kun ruiskutekerros on kuivunut, kasvit pölytetään *Sphaerotheca fuliginea*-itiöillä.

Sen jälkeen kasvit sijoitetaan 23 - 24°C:seen ja noin 75 %:n suhteelliseen kosteuteen kasvihuoneeseen.

Arvostelu tapahtuu 10 vuorokautta infektoinnin jälkeen.

Aktiiviset yhdisteet, aktiivisen yhdisteen pitoisuudet ja koetulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko ISphaerotheca-koe (kurkku)/suojaava

Aktiivinen yhdiste	Sairaustapauksia prosentteina vaikuttavan aineen pitoisuudella 1 ppm
	84
(tunnettu DE-hakemusjulkaisusta 2 734 426)	
	37
(I-13)	

Esimerkki JVenturia-koe (omena)/suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

Emulgaattori: 0,3 paino-osaa alkyyliaryylipolyglykolieetteriä

Sopivan valmisteiden aikaansaamiseksi 1 paino-osa aktiivista yhdistettä sekoitetaan annettuihin määriin liuotinta ja emulgaattoria ja laimennetaan vedellä haluttuun pitoisuuteen.

Suojaavan vaikutuksen tutkimiseksi nuoret kasvit ruiskutetaan aktiivista yhdistettä sisältävällä valmisteella valuvan märäksi. Kun ruiskutekerros on kuivunut, kasvit infektoidaan omenaruven aiheuttajan (*Venturia inaequalis*) itiösuspensiolla, ja niitä pidetään sen jälkeen 1 vuorokausi inkubointikammiossa 20°C:ssa ja 100 %:n suhteellisessa kosteudessa.

Sen jälkeen kasvit sijoitetaan kasvihuoneeseen 20°C:seen ja noin 70 %:n suhteelliseen kosteuteen.

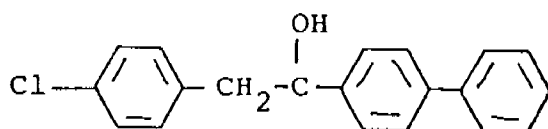
Arvostelu tapahtuu 12 vuorokautta infektoinnin jälkeen.

Aktiiviset yhdisteet, aktiivisen yhdisteen pitoisuudet ja koetulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko J

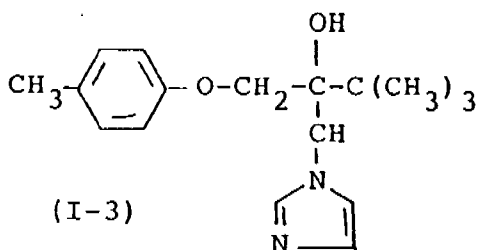
Venturia-koe (omena)/suojaava

Aktiivinen yhdiste

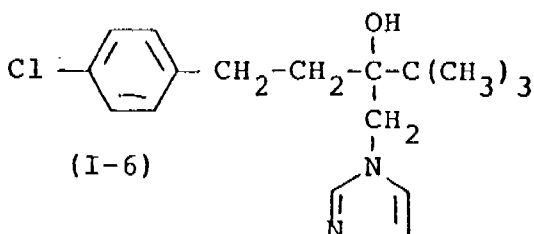
Sairaustapauksia prosent-
teina aktiivisen yhdis-
teen pitoisuudella
100 ppm

47

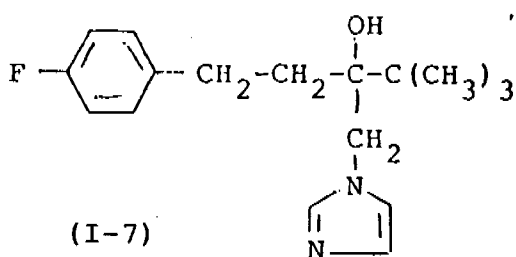
(tunnettu US-patenttijulkaisusta 4 381 306)



25



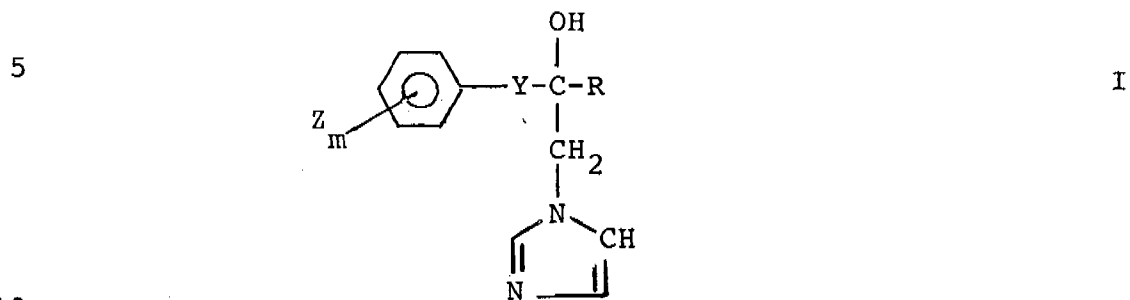
25



10

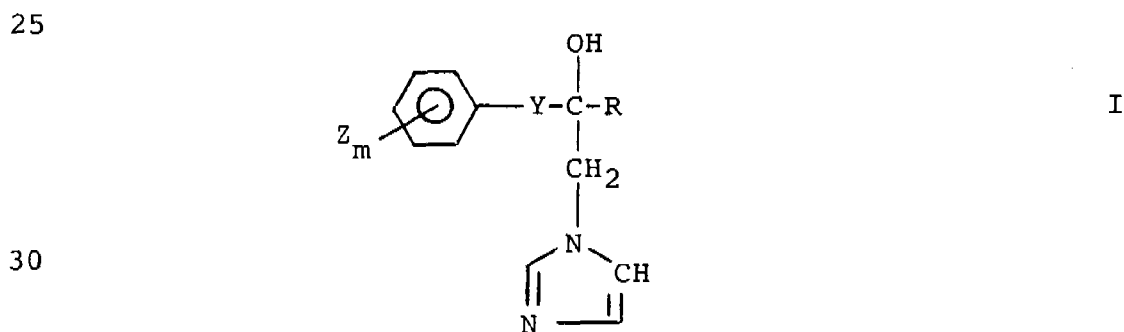
Patenttivaatimukset

1. 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaiset, joilla on
kaava I



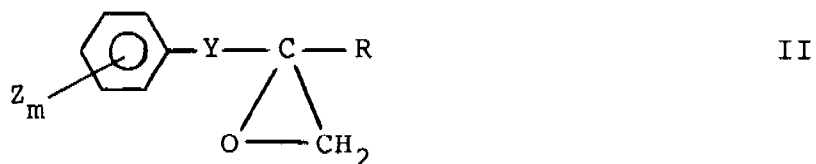
jossa R on tert-butyylä, mahdollisesti metyyllillä substi-
tuoitu syklopentyyli tai fenyyli, joka voi olla substitu-
oitu yhdellä tai kahdella samalla tai eri substituentil-
15 la joukosta fluori, kloori ja metyyli, Y on ryhmä $-OCH_2-$ tai
 $-CH_2-CH_2-$, Z on fluori, kloori, metyyli, tert-butyylä, me-
toksi, metyyllitio, trifluorimetyyli, trifluorimetoksi tai
fenyyli-ryhmä, joka voi olla substituoitu yhdellä tai kah-
della samalla tai eri substituentilla joukosta fluori,
20 kloori ja metyyli, ja m on 0, 1 tai 2, sekä niiden vety-
kloridi- ja naftaleeni-1,5-disulfonihapposuolat.

2. Menetelmä 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaisten
valmistamiseksi, joilla on kaava I



jossa R on tert-butyylili, mahdollisesti metyyllillä substi-
 tuoitu syklopentyyli tai fenyyli, joka voi olla substitu-
 oitu yhdellä tai kahdella samalla tai eri substituentilla
 5 joukosta fluori, kloori ja metyyli, Y on ryhmä $-OCH_2-$ tai
 $-CH_2-CH_2-$, Z on fluori, kloori, metyyli, tert-butyylili, me-
 toksi, metyyllitio, trifluorimetyyli, trifluorimetoksi tai
 fenyylliryhmä, joka voi olla substituoitu yhdellä tai kah-
 della samalla tai eri substituentilla joukosta fluori,
 kloori ja metyyli, ja m on 0, 1 tai 2, sekä niiden vety-
 10 kloridi- ja naftaleeni-1,5-disulfonihapposuolojen valmista-
 miseksi, t u n n e t t u siitä, että annetaan oksiraanin,
 joilla on kaava II

15



20
 TVK

jossa R, Y, Z ja m ovat edellä määritellyt, reagoi^{imid}da atso-
 lin kanssa, joilla on kaava III

25



laimennusaineen ja mahdollisesti emäksen läsnäollessa,
 11 minkä jälkeen saatu kaavan (I) mukainen yhdiste mahdollisesti
 30 muutetaan vetykloridi- tai naftaleeni-1,5-disulfonihappo-
 suolakseen.

35

3. Kasvien kasvua säätelevät ja sieniä tappavat aineet, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät ainakin yhtä 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaista, jolla on kaava I, tai ainakin yhtä 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaista, jolla on kaava I, vetykloridi- tai naftaleeni-1,5-disulfonihapposuolaa.

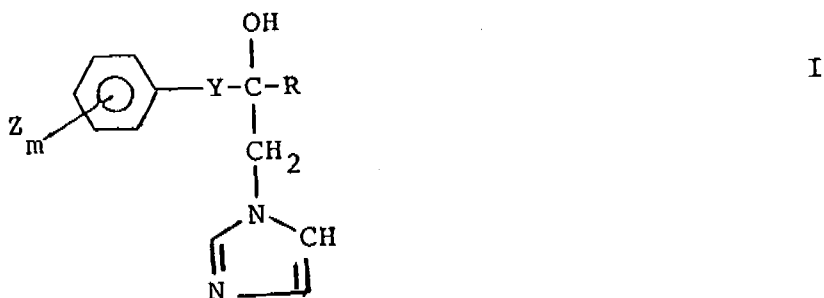
4. Menetelmä kasvien kasvun säätelemiseksi ja sienien torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaissilla, joilla on kaava I, tai niiden vetykloridi- tai naftaleeni-1,5-disulfonihapposuoloilla käsitellään kasveja ja/tai niiden kasvuympäristöä tai sieniä ja/tai niiden kasvuympäristöä.

5. 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaisten, joilla on kaava I, sekä niiden vetykloridi- ja naftaleeni-1,5-disulfonihapposuolojen käyttö kasvien kasvun säätelemiseen ja sienien torjumiseen.

6. Menetelmä kasvien kasvua säätelevien ja sieniä tappavien aineiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan 1-hydroksietyyli-imidatsolijohdannaissia, joilla on kaava I, tai niiden vetykloridi- tai naftaleeni-1,5-disulfonihapposuoloja väliaineiden ja/tai pinta-aktiivisten aineiden kanssa.

Patentkrav

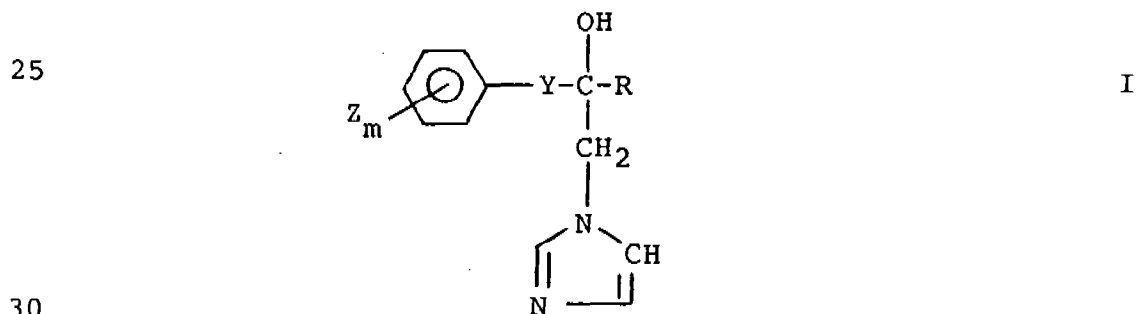
1. 1-hydroxietylimidazolderivat med formeln I



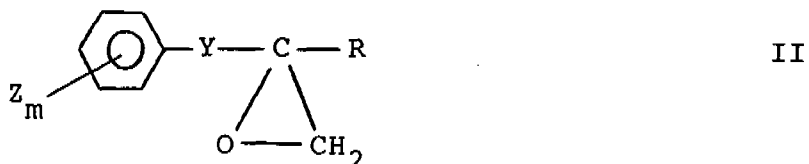
10

vari R är tert-butyl, eventuellt med metyl substituerad
 cyklopentyl eller fenyl som kan vara substituerad med en
 eller två samma eller olika substituenten ur gruppen fluor,
 klor och metyl, Y är gruppen $-OCH_2-$ eller $-CH_2-CH_2-$, Z är
 15 fluor, klor, metyl, tert-butyl, metoxi, metyltio, trifluor-
 metyl, trifluormetoxi, eller en fenylgrupp som kan vara
 substituerad med en eller två samma eller olika substi-
 tuenter ur gruppen fluor, klor och metyl, och m är 0, 1
 eller 2, samt väteklorid- och naftalen-1,5-disulfonsyra-
 20 salter därav.

2. Förfarande för framställning av 1-hydroxietyl-
 imidazolderivat med formeln I



vari R är tert-butyl, eventuellt med metyl substituerad
 cyklopentyl eller fenyl som kan vara substituerad med en
 eller två samma eller olika substituenten ur gruppen
 fluor, klor och metyl, Y är gruppen $-OCH_2-$ eller $-CH_2-CH_2-$,
 5 Z är fluor, klor, metyl, tert-butyl, metoxi, metyltio, tri-
 fluormetyl, trifluormetoxi eller en fenylgrupp som kan vara
 substituerad med en eller två samma eller olika substitu-
 enter ur gruppen fluor, klor och metyl, och m är 0, 1 eller 2,
 väteklorid- och naftalen-1,5-disulfonsyrasalter därav,
 10 k ä n n e t e c k n a t därav, att oxiranen med formeln II



15

vari R, Y, Z och m är som ovan definierats, omsätts med
~~imidazoler~~ med formeln III

20



25 i närvaro av ett utspädningsmedel och eventuellt i närvaro
 av en bas, varefter den erhållna föreningen med formeln I,
 eventuellt omvandlas till ett väteklorid- eller naftalen-
 1,5-disulfonsyrasalt därav.

3. Växternas tillväxtreglerande och fungicidiska medel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller
 TVK åtminstone ett 1-hydroxyetyl^limidazolderivat med formeln I
 eller åtminstone ett väteklorid- eller naftalen-1,5-di-
 " 5 sulfonsyrasalt av ett 1-hydroxietyl^{imid}azolderivat med formeln I.

4. Förfarande för reglering av tillväxten av växter och för bekämpning av svampar, k ä n n e t e c k n a t därav, att man behandlar med 1-hydroxietylimidazolderivat med formeln I, respektive deras väteklorid- eller naftalen-
 10 1,5-disulfonsyrasalter växterna och/eller deras livsrum, respektive svamparna och/eller deras livsrum.

5. Användning av 1-hydroxietylimidazolderivat med formeln I och deras väteklorid- och naftalen-1,5-disulfonsyrasalter för reglering av tillväxten av växter och för
 15 bekämpning av svampar.

6. Förfarande för framställning av tillväxtreglerande ämnen för växter och fungicida medel, k ä n n e t e c k -
 " n a t därav, att man blandar 1-hydroxietylimidazolderivat med formeln I, respektive deras väteklorid- eller naftalen-
 " 20 1,5-disulfonsyrasalter med utdrygningsmedel och/eller yaktiva medel.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

77 1618 (vast. DE-A-2 623 129)Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

H 2 618 979 ja H 2 736 122

DK

FR

GB

NO

SE

US

P 4 123 542

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

6.3.1989

TVK

Ailekirjoitus