



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 72511**

**C Patentti myönnetty**

**(45) Patent vällett 08 00 1987**

C 07 C 149/32, C 07 D 213/71, 233/20,

**(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> 233/42, 235/28, 239/06, 257/04, 277/78, 277/16, A 01 N 43/00**

**(21) Patentihakemus — Patentansökning 790762**

**(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 06.03.79**

**(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 06.03.79**

**(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 12.09.79**

**(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 27.02.87**

**(86) Kv. hakemus — Int. ansökan**

**(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 11.03.78**

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken  
Tyskland(DE) P 2810698.1

**(71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)**

**(72) Helmut Hagen, Frankenthal, Wolfgang Reuther, Heidelberg-Ziegelhausen, Ernst-Heinrich Pommer, Limburgerhof, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)**

**(74) Oy Kolster Ab**

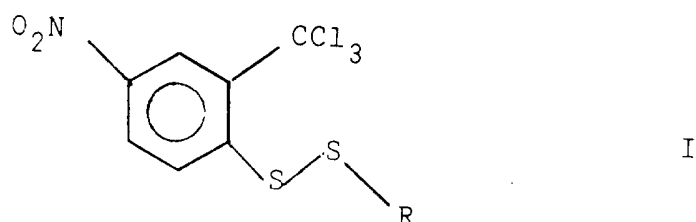
**(54) Mikroisideina, fungisideina tai bakterisideinä käytettävät 4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyldisulfidit - 4-nitro-2-triklorimetylfenylidisulfider användbara som mikrobicider, fungicider eller bakterisider**

Esillä oleva keksintö koskee uusia, arvokkaita 4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyldisulfideja, joilla on mikrosidinen, fungisidinen tai bakterisidinen vaikutus, menetelmää niiden valmistamiseksi, mikrosidejä, jotka sisältävät näitä yhdisteitä vaikuttavina aineina ja menetelmää sienien ja bakteerien torjumiseksi näillä yhdisteillä.

On esimerkiksi tunnettua käyttää N-trikloorimetyylitioftaali-imidiä (Chemical Week 1972, June 21, Seite 63), tetrametylitiuraanidisulfideja (Chemical Week 1972, July 26, Seite 39) tai 2-tiosyanometyylitio-bentsotiatsolia (Fam Chemicals Handbook 1976, Seite 43) fungisideinä. Niiden vaikutus on kuitenkin epätydyttävä.

Esilläolevan keksinnön tehtävänä on sen johdosta kehittää uusia vaikuttavia aineita ja mikrosidejä, joilla on parempi vaikutus.

Todettiin, että 4-nitro-2-trikloorimetyylifenyylidisulfideilla, joilla on kaava I,



jossa R on bentsotiatsoli, bentsimidatsoli, tetratsoli, pyridyyli, fenyyli, naftyyli, imidatsolinyylifenyyli, tetrahydropyrimidinyylifenyyli, jolloin näiden ryhmien bentseenirenkaassa voi olla 1 - 3 kloori-, nitro- ja/tai syaanisubstituenttia ja/tai heterosyklisessä renkaassa fenyylisubstituentti, tai R on tiatsoliini tai imidatsoliini, on parempi fungisidinen vaikutus kuin edellämainituilla tunnetuilla vaikuttavilla aineilla.

Edullisesti R on ryhmä



jossa X on S tai NH ja

Y merkitsee 2 vetyatomia tai kondensoitunutta fenyyli-ryhmää.

Erityisen edullinen keksinnön mukainen yhdiste on 2-(4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-ditio)-1,3-bentsotiatsoli. Se soveltuu erityisesti käytettäväksi aineena, joka suojaa puita sienten aiheuttamilta sairauksilta ja tähän tarkoitukseen sitä voidaan käyttää edullisella tavalla liuotinta sisältävissä valmisteissa.

Uudet vaikuttavat aineet soveltuvat erityisesti suojaamaan eri materiaaleja sienien ja bakteerien aiheuttamalta hajoamiselta tai tuhoutumiselta. Materiaaleja, joita voidaan säilöä uusien vaikuttavien aineiden kanssa tai jotka voidaan varustaa mikrosidisesti (pieneliöitä tuhoavilla aineilla) ovat esimerkiksi liimat ja liima-aineet, muovidispersiot, dispersiovärit, tiivistysmassat, paperi, tekstiilit, nahka, raakakalvot, muovit, erityisesti pehmeä-PVC, kumi ja puu. Edelleen yhdisteet soveltuvat käytettäväksi mikrosidisesti vaikuttavina lisäaineina puhdistus- ja desinfioimisaineisiin sekä limantorjunta-aineina paperiteollisuuteen.

Seuraavia mikro-organismeja voidaan torjua käyttämällä keksinnön mukaisia yhdisteitä materiaalin suojaamiseen:

*Chaetomium globosum*, *Chaetomium alba*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium glaucum*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma viride*, *Pullularia pullulans*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium resinae*, *Humicola grisea*, *Glenospora graphii*, *Phoma violacea*; *Coniophora cerebella*, *Merulius lacrymans*, *Poria monticola*, *Lenzites trabea*, *Lenzites abietina*, *Trametes versicolor*, *Armillaria mellea*; *Streptomyces albus*; *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Aerobacter aerogenes*, *Serratia marcescens*.

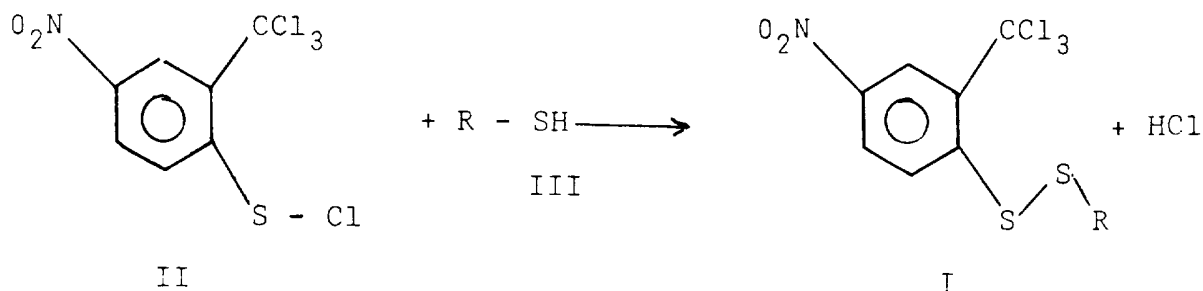
Aineet, jotka sisältävät 4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliidisulfideja vaikuttavina aineina, soveltuvat - yleisesti sanottuna - useiden aineiden suojaamiseen mikro-organismien aiheuttamalta sairauksilta ja mikro-organismien torjuntaan aineissa, joihin ne ovat aiheuttaneet tuhoja.

Ensisijainen käyttöalue on puunsuojaaminen, so. puun ja puuraaka-aineiden esim. kiinnityslevyjen suojaaminen, mikro-organismien aiheuttamilta sairauksilta ja näitä aineita tuhoavien mikro-organismien torjunta.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistus tapahtuu tarkoituksenmukaisesti antamalla kaavan II mukaisen 4-nitro-2-trikloorimetyyli-bentseenisulfeenihappokloridin reagoida merkaptoryhmän

sisältävän, kaavan III mukaisen yhdisteen kanssa, jossa R merkitsee samaa kuin edellä kaavassa I, inertissä liuottimessa lämpötilan ollessa  $-40 - 120^{\circ}\text{C}$ .

Reaktiota voidaan kuvata seuraavalla reaktiokaaviolla:



Reaktioissa tulevat kysymykseen inertteinä liuottimina tarkoituksenmukaisesti tyydytetyt alifaattiset tai sykliset eetterit, kuten dietyylieetteri, tetrahydrofuraani, dioksaani, dibutyylieetteri, alifaattiset karbonihappoesterit, kuten etikkahappoetyyliesteri, etikkahappobutyyliesteri, alemmat alkoholit, kuten isobutanoli, klooratut hiilivedyt, kuten metyleenikloridi, aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueeni tai ksyloli.

Mainituista liuottimista pidetään edullisina erityisesti dietyylieetteriä, tetrahydrofuraania, dibutyylieetteriä, etikkahappoetyyliesteriä, isobutanolia ja tolueeniä.

Edullisena pidetty lämpötila-alue reaktiossa on  $0 - +60^{\circ}\text{C}$ . Yhdisteet, jotka sisältävät emäksisen ryhmän tähteessä R, muodostavat keksinnönmukaisen valmistuksen yhteydessä hydrokloridin ja ne voidaan saada ilman vaikeuksia vapaana emäksenä.

Lähtöyhdisteenä käytettyä 4-nitro-2-trikloori-metyyli-bentseenisulfeenihappokloridia valmistetaan tarkoituksenmukaisesti FI-patenttijulkaisussa 65 776 kuvatun menetelmän mukaisesti klooraamalla 5-nitrobentso-1,2-ditio-3-tioni inertissä liuottimessa, kuten hiilitetrakloridissa, kloroformissa tai dikloorietaanissa, lämpötilan ollessa  $-20 - 100^{\circ}\text{C}$ , edullisesti  $0 - 50^{\circ}\text{C}$ .

Seuraava ohje selventää tätä menetelmää:

115 g 5-nitrobentso-1,2-ditio-3-tionia dispergoidaan 1000 ml:aan hiilitetrakloridia ja johdetaan  $10^{\circ}\text{C}$ :ssa 150 g klooria. Reaktioseosta sekoitetaan vielä 12 tunnin ajan huoneenlämpötilassa ( $25^{\circ}\text{C}$ ).

Liuotin ja rikkikloridit tislataan sen jälkeen vesisuihkupumppu-vakuumissa. Jäännöstä voidaan käyttää ilman muuta puhdistusta keksinnön mukaisten disulfidien synteisiin. Mutta siihen voidaan myös lisätä 400 ml dietyylieetteriä, eetteriliuos suodatetaan ja lopuksi tiivistetään ja tislataan vakuumissa.  $K_p$  ollessa 156-160°C saadaan 4-nitro-2-trikloorimetyyli-bentseenisulfeenihappokloridi. Yhdisteen sulamispiste on 56-67°C (ligroiinistä).

Uusia vaikuttavia aineita käytetään valmisteiden muodossa. Esilläolevan keksinnön kohteena ovat sen mukaisesti myös aineet tai valmisteet, jotka sisältävät tavanomaisten kantaja-aineiden ja laimennusaineiden ohella kaavan I mukaista yhdistettä.

Valmisteita, kuten liuoksia, emulsioita, suspensioita, kostutettavissa olevia jauheita, pölytysaineita, tahnoja(pastoja) tai granulaatteja käytetään tunnetulla tavalla, esimerkiksi sekoittamalla, sivelemällä, upottamalla, peittaamalla. Valmisteet sisältävät yleensä 0,1-95 paino-% vaikuttavaa ainetta, edullisesti 0,5 - 90 %. Käyttömäärät ovat kulloinkin aina halutun tehon mukaan 0,001 - 5 % (paino%) ottaen huomioon suojattavan materiaalin paino, edullisesti kuitenkin 0,01 - 3 %.

Emulsioiden, tahnojen ja öljydispersioiden valmistamiseksi tulevat kysymykseen mineraaliöljyfraktiot, joilla on keskimääräinen - korkea kiehumispiste, kuten kerosiini tai dieselöljy, edelleen hiilitervaöljyt jne., sekä kasvi- tai eläinkunnasta peräisin olevat öljyt, alifaattiset, syklist ja aromaattiset hiilivedyt, esim. bentseeni, tolueni, ksyloli, parafiini, tetrahydronaftaliini, alkyloidut naftaliinit tai niiden johdannaiset, esim. metanoli, etanoli, propanoli, butanoli, kloroformi, hiilitetrakloridi, sykloheksanoli, sykloheksanoni, klooribentseeni, isoforoni jne., voimakkaasti pooliset liuottimet, esim. dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, N-metyylipyrrolidoni, vesi jne.

Vesipitoisia käyttömuotoja voidaan valmistaa emulsiokonsentraateista, tahnoista tai kostutettavissa olevista jauheista (ruiskutusjauheista), öljydispersioista lisäämällä vettä. Emulsioiden, tahnojen tai öljydispersioiden valmistamiseksi voidaan aineet homogenisoida sellaisenaan tai öljyyn tai liuottimeen liuotettuna, kostutus-, kiinnitys-, dispergointi- tai emulgointiaineen avulla vedessä. Mutta voidaan myös valmistaa vaikuttavasta aineesta,

kostutus-, kiinnitys-, dispergointi- tai emulgointiaineesta ja mahdollisesti liuottimesta tai öljystä koostuvia konsentratteja, jotka soveltuvat veden kanssa laimentamiseen.

Ulkopinta-aktiivisista aineista mainittakoon:

Ligniinisulfonihapon, naftaliinisulfonihappojen, fenolisulfonihappojen alkali-, maa-alkali-, ammoniumsuolat, alkyylaryyli-sulfonaatit, alkyylisulfaattit, alkyylisulfonaatit, dibutyylinaftaliinisulfonihapon alkali- ja maa-alkalisuolat, lauryylieetterisulfaatti, rasva-alkoholisulfaattit, rasvahapoiset alkali- ja maa-alkalisuolat, sulfatoitujen heksadekanolien, heptadekanolien, oktadekanolien suolat, sulfatoidun rasva-alkoholiglykolieetterin suolat, sulfonoidun naftaliinin ja naftaliinijohdannaisten kondensaatiotuotteet formaldehydin kanssa, naftaliinin tai naftaliinisulfonihappojen kondensaatiotuotteet fenolin ja formaldehydin kanssa, polyoksietyleenioktyylifenolieetteri, etoksiloitu iso-oktyylifenoli, oktyylifenoli, nonyyllifenoli, alkyylifenolipolyglykolieetteri, tributyyllifenolipolyglykolieetteri, alkyylaryylipolyeetterialkoholit, isotridekyylialkoholi, rasva-alkoholietyleenioksidi-kondensaattit, etoksiloitu risiiniöljy, polyoksietyleenialkyylieetteri, etoksiloitu polyoksipropyleeni, lauryyli-alkoholipolyglykolieetteriasetaali, sorbiittiesteri, ligniini, sulfiittijätelipeät ja metyyliiselluloosa.

Jauheita, sirote- ja pölytysaineita voidaan valmistaa sekoittamalla tai jauhamalla vaikuttavat aineet yhdessä kiinteän kantaja-aineen kanssa.

Seuraava lista, joka käsittää bakterisidit ja fungisidit, joiden kanssa keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan kombinoida, esittää sekoitusmahdollisuudet, mutta ei kuitenkaan rajoita. Kombinoimalla muiden vaikuttavien aineiden kanssa saavutetaan useissa tapauksissa mikrosidisen vaikutusspektrin laajeneminen; joidenkin näistä mikrosidisekoituksista kohdalla esiintyy synergistisiä vaikutuksia, s.o. kombinaatiotuotteen mikrosidinen vaikutus on suurempi kuin yksittäiskomponenttien yhteisvaikutus:

Organotinayhdisteet, kuten tributyyli-tinaoksidi ja tributyyli-tinabentsoaatti  
2-bromi-2-nitro-1,3-propaanidioli  
metyleenibistiosynaatti

kloorietyleenibistiosyanaatti  
formaldehydi  
glutaraldehydi  
klooriasetamidi  
N-metyloli-klooriasetamidi  
natrium- ja sinkkidimetyyliditiokarbamaatti  
tetrametyylitiuraamidisulfidi  
1,6-bis-(4-kloorifenyli-diguanido)-heksaani  
alkyyli-trimetyyli-ammoniumkloridi  
alkyyli-dimetyyli-bentsyyliammoniumkloridi  
cetyyli-pyridiniumkloridi  
dodekyyli-di-(aminoetyyli)-glysiini  
o-fenyli-fenoli  
p-kloori-m-kresoli  
klooratut fenolit  
p-hydroksibentsoehappoesteri  
tetrakloori-isoftaalihappo-dinitriili  
halogenoitut salisylianilidit  
2-halogeenibentsoehappoanilidi  
N-sykloheksyyli-N-metoksi-2,5-dimetyyli-furaani-3-karbonihappoamidi  
N,N-dimetyyli-N'-fenyyli-(N-fluoridikloorimetyylitio)-sulfamidi  
N-fenyli-N,N'-dimetyyli-N'-fluoridikloorimetyylitio-sulfonyyli-  
diamidi  
N-trikloorimetyylitioftaali-imidi  
N-(1,1,2,2-tetrakloorietyyli)-tetrahydroftaali-imidi  
bentsimidatsoli-2-karbamiinihappo-metyyliesteri  
2-(tiatsolyyli)-bentsimidatsoli  
2-merkaptobentstiatsoli  
2-tiosyanometyyli-tiobentsotiatsoli  
bentsisotiatsoloni  
2,5-dimetyyli-tetrahydro-1,3,5-2H-tiadiatsiini-2-tioni  
N'-hydroksi-N-sykloheksyyli-diatseniumoksidin alkali - ja metal-  
lisuolat.

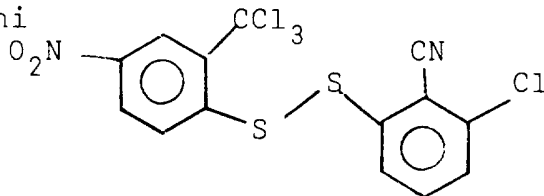
Näiden vaikuttavien aineiden sekoittaminen keksinnön mukai-  
siin yhdisteisiin voi tapahtua painosuhteessa 1:10 - 10:1.

Keksinnön mukaisilla vaikuttavilla aineilla on myös voima-  
kas fungitoksinen vaikutus kasvitautia aiheuttaviin sieniin,  
erityisesti vaikuttavat ne sieniluokkien: Phycomycetes (leväsienet)  
ja Ascomycetes (kotelosienet) sieniin.

Uudet yhdisteet soveltuvat sen vuoksi esimerkiksi Plasmo-para viticolan torjuntaan viiniköynnöksessä, Pseudoperonospora humulin torjuntaan humalassa, Phytophthora infestans'in torjuntaan perunoissa ja tomaateissa, Septoria nodorumin torjuntaan viljassa ja Venturia inaequalis'in torjuntaan omenapuissa. Fungisidiset aineet sisältävät 0,1 - 95 % (paino-%) vaikuttavaa ainetta, edullisesti 0,5 - 90 %. Käyttömäärät ovat kulloinkin aina toivotun tehon mukaan 0,1 - 3 kg vaikuttavaa ainetta/ha. Uusien vaikuttavien aineiden valmistusta selvennetään seuraavissa esimerkeissä.

#### Esimerkki 1

3-kloori-2-syanfenyyliditio-4-nitro-2-trikloori-metyyli-bentseeni



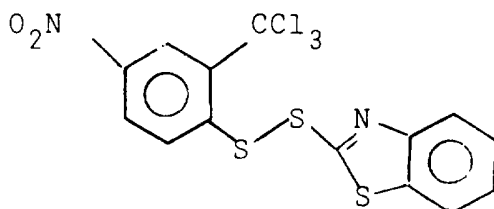
Sekoittimessa annetaan 30,7 g:n 4-nitro-2-trikloorimetyyllibentseenisulfeenihappokloridia 500 ml:ssa dietyylieetteriä reagoida 17 g:n 2-syan-3-klooritiofenolia kanssa 4 tunnin ajan 30°C:ssa. Saadaan 38 g (4-nitro-2-trikloorimetyyllifenyyli)-2-(2-syan-3-kloorifenyyli)-disulfidia, jonka jp. on 137°C.

Saanto: 86 % teoreettisesta määrästä

| Analyysi: | C    | H   | O   | N   | S    | Cl   |
|-----------|------|-----|-----|-----|------|------|
| laskettu  | 38,4 | 1,4 | 7,3 | 6,4 | 14,7 | 32,2 |
| todettu   | 38,2 | 1,4 | 7,3 | 6,4 | 14,6 | 32,3 |

#### Esimerkki 2

2-(4-nitro-2-trikloorimetyyllifenyyliditio)-1,3-bentstiat-soli



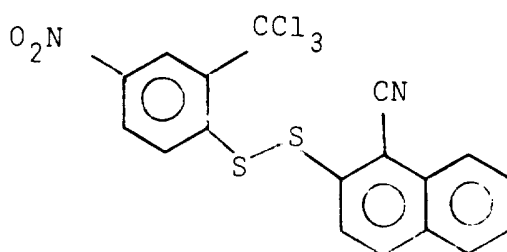
61,4 g:n 4-nitro-2-dikloorimetyyllibentseenisulfeenihappokloridia annetaan reagoida 800 ml:ssa isobutanolia 25-30°C:ssa

33,5 g:n 2-merkaptobentstiatsolia kanssa. Saadaan 84 g 2-(4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-ditio)-1,3-bentstiatsolia, jonka j.p. on 97°C. Saanto vastaa 96 % teoreettisesta määrästä.

| Analyysi: | C    | H   | O   | N   | S    | Cl    |
|-----------|------|-----|-----|-----|------|-------|
| laskettu  | 38,4 | 1,6 | 7,3 | 6,4 | 21,9 | 24,0  |
| todettu   | 38,4 | 1,6 | 7,3 | 6,4 | 21,9 | 24,3. |

### Esimerkki 3

2-(4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-ditio)-1-syannaftaliini



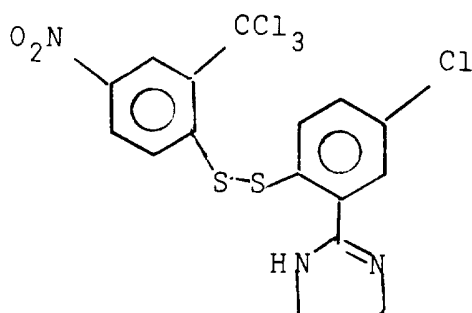
30,7 g:n 4-nitro-2-trikloorimetyylibentseenisulfeenihappokloridia annetaan reagoida 500 ml:ssa dioksaania 18,5 g:n 1-syan-2-merkapto-naftaliinin kanssa. Saadaan 37 g 2-(4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-ditio)-1-syannaftaliinia, jonka j.p. on 170°C, (tolueenistä). Saanto vastaa 81 % teoreettisesta määrästä.

| Analyysi: | C    | H   | O   | N   | S    | Cl    |
|-----------|------|-----|-----|-----|------|-------|
| laskettu  | 47,2 | 2,0 | 7,6 | 6,2 | 13,7 | 23,2  |
| todettu   | 47,0 | 1,0 | 7,8 | 6,1 | 13,9 | 23,2. |

Vastaavasti kuten esimerkissä 1. valmistetaan seuraavia yhdisteitä:

### Esimerkki 4

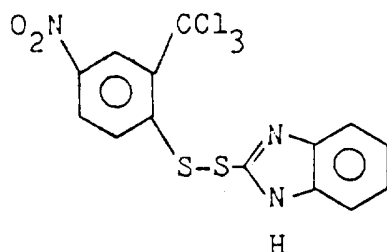
(4-kloori-2-(2)-imidatsolinyylifenyyli)-ditio-2-trikloorimetyyli-4-nitrobentseeni



Sulamispiste: 260°  
hajoten

Esimerkki 5

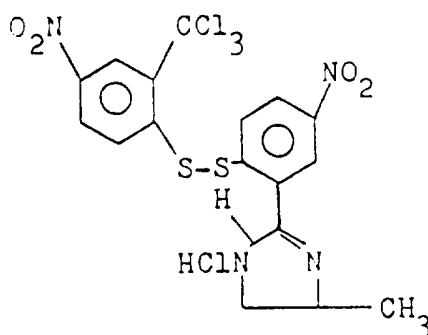
2-(1,3-bentsimidatsoli)-ditio-4-nitro-2-trikloorimetyyli-  
bentseeni



Sp.: 170°

Esimerkki 6

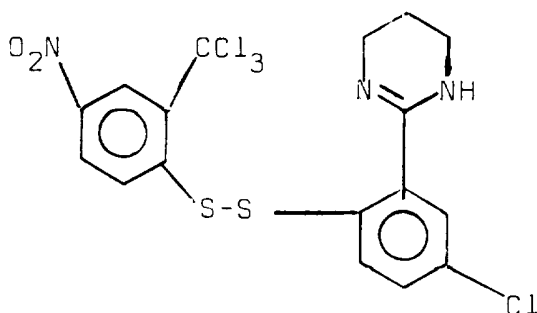
[2-(5-metyyli-imidatsoliini)-4-nitro-fenyyli]-ditio-4-  
nitro-2-trikloorimetyyllibentseenihydrokloridi



Sp.: 160°

Esimerkki 7

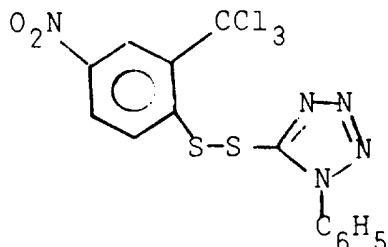
[2-(tetrahydropyrimidinyyli)-4-kloori-fenyyli]-ditio-4-  
nitro-2-trikloorimetyyllibentseeni



Sp.: 170°

Esimerkki 8

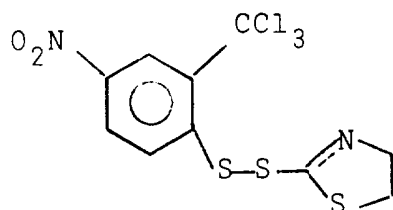
1-fenyyli-(1,2,3,4-tetratsoli)-ditio-4-nitro-2-trikloori-metyyllibentseeni



Sp.: 155°

Esimerkki 9

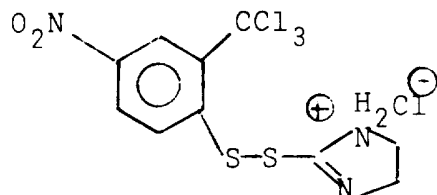
2-(1,3-tiatsoliini)-ditio-4-nitro-2-trikloorimetyyllibentseeni



Sp.: 100°

Esimerkki 10

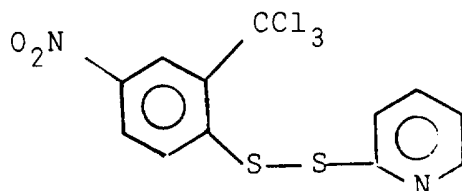
2-(1,3-imidatsolini)-ditio-4-nitro-2-trikloorimetyyllibentseenihydroklori



Sp.: 250°

Esimerkki 11

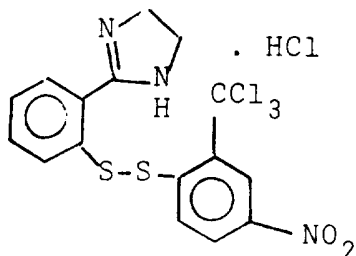
2-pyridyyli-ditio-4-nitro-2-trikloorimetyyllibentseeni



Sp.: öljy

Esimerkki 12

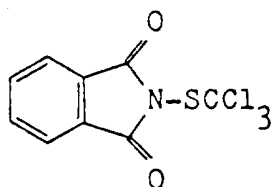
2-(imidatsolin-2-yyli)-fenyyli-ditio-2-trikloorimetyyli-4-nitro-bentsyyli-hydrokloridi



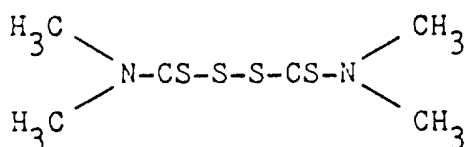
Sp.: 120-180°  
(hajoten)

Yhdiste kiteytyy 2 moolilla CH<sub>3</sub>OH:ta.

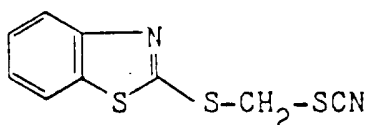
Seuraavissa esimerkeissä kuvataan keksinnön mukaisten yhdisteiden vaikutuksia ja verrataan niitä seuraavien kolmen tunnetun aineen kanssa.



Vaikuttava aine 11



Vaikuttava aine 12



Vaikuttava aine 13

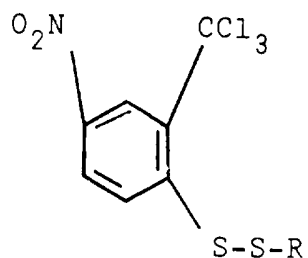
Esimerkki 13

Fungisidinen vaikutus *Aspergillus niger*'iä vastaan

Vaikuttavat aineet lisätään *Aspergillus niger*-sienen kasvuun optimaalisesti soveltuvaan ravintoliuokseen määrissä, jotka ovat 100, 50, 25, 10, 5 ja 1 paino-osaa miljoonaa osaa ravintoliuosta kohden. Tällöin ympätään kulloinkin 20 ml näin käsiteltyä ravintoliuosta 100 ml:n lasikolveissa 0,3 mg:lla *Aspergillus*-sieniä. Kolveja lämmitetään 120 tunnin ajan 36°C:ssa ja lopuksi arvioidaan sienten kehittyminen, mikä tapahtuu edullisesti ravintoliuoksen ulkopinnalla.

0 merkitsee ei mitään sienten kasvua, porrastettuna 5:een saakka estymätön sienten kasvu (sienipeite peittää ravintoliuoksen ulkopinnan kokonaan).

Vaikuttava  
aine  
nro



Vaikutusainemäärä ravinto-  
liuoksessa.....osaa  
miljoonaa osaa ravintoliuosta  
kohden

100 50 25 10 5 1

R =

|    |                              |   |   |   |   |   |   |
|----|------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| 7  |                              | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 5 |
| 8  |                              | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 9  | <br>·HCL·2CH <sub>3</sub> OH | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 5 |
| 10 |                              | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 5 |
| 11 | tunnettu                     | 0 | 1 | 1 | 3 | 5 | 5 |
| 12 | tunnettu                     | 1 | 2 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| 13 | tunnettu                     | 0 | 3 | 3 | 5 | 5 | 5 |

Esimerkki 14

Öljymäisen puunsuoja-aineen, jossa on 2 % 2-(4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-ditio)-1,3-bentstiatsolia (vaikuttava aine 10), valmistamiseksi sekoitetaan 2 osaa vaikuttavaa ainetta 15 osan alkydihartsia kanssa, jolla on keskimääräinen öljypitoisuus (20 % kiinteätä hartsia). Lopuksi lisätään 45 osaa aromaatipitoista bensiinifraktiota, suodatetaan, jotta saataisiin poistettua mahdolliset epäpuhtaudet, ja täytetään alifaattipitoisella bensiinifraktiolla 100 osaan saakka.

Esimerkki 15

Vastaavalla tavalla valmistetaan 2 %:nen öljymäinen puunsuoja-aine, joka sisältää vaikuttavaa ainetta 8.

Esimerkki 16

Jotta saataisiin selville esimerkeissä 27 ja 28 kuvattujen öljymäisten puunsuoja-aineiden vaikutus puuta tuhoaviin sieniin *Coniophora cerebella* ja *Trametes versicolor* -, siveltiin - käyttäen apuna DIN-ohjetta 25 176, "Blatt 1, "Prüfung von Holzschutzmitteln, Mykologische Kurzprüfung (Klötzchenverfahren)", männyn pintapuukappaleisiin, joiden mitat olivat 50 x 25 x 15 mm kulloinkin 200 g/m<sup>2</sup> puun ulkopintaa kohden öljymäisiä puunsuoja-ainevalmisteita 4 viikkoa kestäneen varastoinnin jälkeen asetettiin käsiteltyt kappaleet yhdessä käsittelemättömien kanssa lasimaljoihin, jotka sisälsivät koesienenä *Coniophora cerebella*'a tai *Trametes versicolor*'ia ravinto-agarilla. Maljoja idätettiin lopuksi sääkaapissa, jonka lämpötila oli 22°C ja jonka suhteellinen ilman kosteus oli 70 %.

Kolme kuukautta kestäneen kokeen jälkeen poistettiin kappaleista kiinnitakertunut sienirihmasto ja kuivattiin. Lopuksi todettiin DIN-ohjeessa ilmoitetun arviointikaavion mukaisesti puun tuhoutumisaste.

Puun käsittely valmisteilla,  
jotka sisältävät 2 % vaikutta-  
vaa ainetta

Sienten tuhoamisaste kolme kuu-  
kautta kestäneen kokeen jälkeen

Coniophora  
cerebella

Trametes  
versicolor

Vaikuttava aine 8  
Vaikuttava aine 10  
Kontrolli  
(käytetty ainoastaan  
liuottimia, ilman vai-  
kuttavaa ainetta

1  
1  
3a/4b

1  
1  
3b

Arviointikaavio: 1 vahingoittumaton

- 2a paikoitellen hieman vaurioitunut
- 2b kokonaisuudessaan vähän vaurioitunut
- 3a paikoitellen hyvin paljon vaurioitunut
- 3b kokonaisuudessaan hyvin paljon vaurioitunut
- 4a paikoitellen täysin tuhoutunut
- 4b kokonaisuudessaan täysin tuhoutunut

#### Esimerkki 17

Bakterisidinen vaikutus *Staphylococcus aureus*- ja *Escheria coli*-bakteereihin.

Kuolleisuusarvot bakteerien suhteen saatiin selville seuraavasti: kulloinkin 5 ml:aan vedessä olevaa aineiden laimennosta lisättiin 5 ml kahdesti konsentroitua steriileissä koeputkissa olevaa ravintolihalientä ja sekoitettiin. Lisäämällä yksi tippa 1:10 laimennettua, 16 tuntia vanhaa lihaliemi-viljelmää, jossa bakteerilajeina oli *Staphylococcus aureus* tai *Escheria coli*, ympätettiin sitten putket ja idätettiin 24 tunnin ajan 37°C:ssa. Tämän ajan jälkeen siirrettiin näytteet putkista bakteerielatusalustoille ja näitä idätettiin samoin 24 tunnin ajan 37°C:ssa. Se laimennusaste, jota käyttäessä näytteen elatusalustalle siirtämisen jälkeen ei enää tapahdu bakteerien kehittymistä, on kuolleisuusarvo.

Bakterisidinen vaikutus laimennos-  
suhteessa

| Vaikuttava<br>aine | Staphylococcus<br>aureus | Escherichia<br>coli |
|--------------------|--------------------------|---------------------|
| 7                  | 1 : 40 000               | 1 : 20 000          |
| 8                  | 1 : 100 000              | 1 : 16 000          |
| 10                 | 1 : 40 000               | 1 : 20 000          |
| 13 (tunnettu)      | 1 : 16 000               | 1 : 8 000           |

Esimerkki 18

Fungisidinen vaikutus viiniköynnöksessä esiintyvään Plasmo-  
para viticolasieneen.

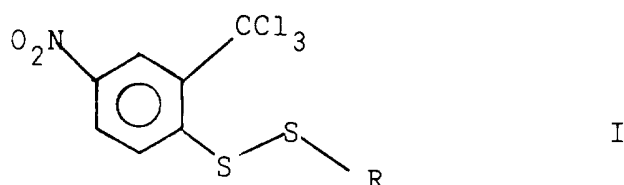
Müller-Thurgau-lajia olevan, ruukku-viiniköynnöksen lehdet ruiskutetaan vesipitoisella suspensiolla, joka sisältää 80 % (paino-%) tutkittavaa vaikuttavaa ainetta ja 20 % natriumligniini-sulfonaattia kuiva-aineessa. Käytetään 0,05 ja 0,025 %:sta ruiskutusliuosta (ottaen huomioon kuiva-aine). Ruiskutuskerroksen kuivumisen jälkeen tartutetaan lehtiin Plasmopara viticolan parveiluitiö-lietettä. Kasveja pidetään sitten ensiksi 16 tunnin ajan vesihöyryllä kyllästetyssä (kosteassa) tilassa 20°C:ssa ja lopuksi 8 päivän ajan kasvihuoneessa lämpötilan ollessa 20-30°C. Tämän ajan päätyttyä asetetaan kasvit itiöemien muodostumisen kiihdyttämiseksi ja voimistamiseksi uudelleen 16 tunnin ajaksi kosteaan tilaan. Sitten suoritetaan sairauden puhkeamisen arviointi; tällöin 0 merkitsee - ei mitään sienten aiheuttamaa sairautta, porrastettuna 5:een saakka täydellinen sairastuminen (kontrolli).

Lehtien sairastuminen sen jälkeen  
kun on ruiskutettu + %:sta vaikutus-  
aineliuosta

| Vaikuttava aine               | + = 0,05 | 0,025 |
|-------------------------------|----------|-------|
| 7                             | 0        | 0     |
| 9                             | 0        | 0     |
| 10                            | 0        | 0     |
| 11 (tunnettu)                 | 1        | 3     |
| 12 (tunnettu)                 | 2        | 4     |
| Kontrolli<br>(käsittelemätön) | 5        |       |

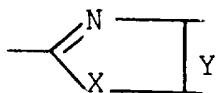
## Patenttivaatimukset

1. Mikrobisideina, fungisideina, bakterisideina käytettävät 4-nitro-2-trikloorimetyylifenyylidisulfidit, joiden kaava on



jossa R on bentsotiatsoli, bentsimidatsoli, tetratsoli, pyridyyli, fenyylili, naftyyli, imidatsolinyylifenyyli, tetrahydropyrimidinyylifenyyli, jolloin näiden ryhmien bentseenirenkaassa voi olla 1-3 kloori-, nitro- ja/tai syaanisubstituenttia ja/tai heterosyklisessä renkaassa fenyyli substituentti, tai R on tiatsooliini tai imidatsoliini.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset yhdisteet, t u n n e - t u t siitä, että R on ryhmä



jossa X on S tai NH ja Y on 2 vetyatomia tai kondensoitunut fenyylirengas.

3. Menetelmä kaavan I mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että 4-nitro-2-trikloorimetyylibentseenisulfeenihappokloridi saatetaan reagoimaan merkaptoryhmän sisältävän, kaavan R-SH mukaisen yhdisteen kanssa, jossa R merkitsee samaa kuin kaavassa I, inertissä liuottimessa  $-40^{\circ}\text{C}$  -  $120^{\circ}\text{C}$  välisessä lämpötilassa.

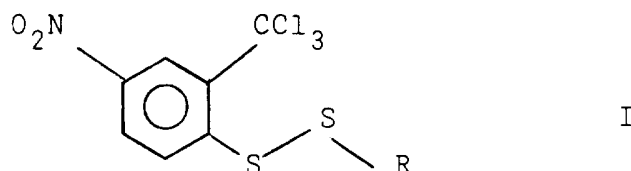
4. 2-(4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliditio)-1,3-bentsotiatsoli.

5. Mikrobisidi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kaavan I mukaista yhdistettä vaikuttavana aineena.

6. Puunsuoja-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 2-(4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliditio)-1,3-bentsotiatsolia vaikuttavana aineena.

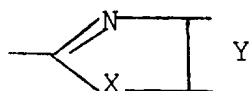
## Patentkrav

1. 4-nitro-2-triklormetylfenyldisulfider användbara som mikrobicider, fungicider, baktericider och med formeln



vari R är benstiazol, bensimidazol, tetrazol, pyridyl, fenyl, naftyl, imidazolinylfenyl, tetrahydropyrimidinylfenyl, varvid bensenringen i dessa grupper kan bära 1-3 klor-, nitro- och/eller cyansubstituenten och/eller den heterocykliska gruppen kan ha en fenylsubstituent, eller R är tiazolin eller imidazolin.

2. Föreningar enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d e därav, att R är gruppen



vari X är S eller NH och Y är 2 väteatomer eller en anellerad fenylrest.

3. Förfarande för framställning av föreningarna med formeln I, k ä n n e t e c k n a t därav, att man omsätter 4-nitro-2-triklormetylbensensulfensyraklorid med en förening som innehåller en merkaptogrupp och har formeln R-SH, vari R har den för formel I angivna betydelsen, i ett inert lösningsmedel vid temperaturer från -40 till 120°C.

4. 2-(4-nitro-2-triklormetylfenylditio)-1,3-benstiazol.

5. Mikrobicid, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en förening med formeln I som aktiv substans.

6. Träskyddsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att den innehåller 2-(4-nitro-2-triklormetylfenylditio)-1,3-benstiazol som aktiv substans.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Chemical Abstracts vol. 81 (1974), 22237g - Japani-Japan(JP) Kokai 7398030.  
Chemical Abstracts vol. 81 (1974), 135720c - Japani-Japan(JP) Kokai 7441328.