(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 910579 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 910579

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification (IPC[6])
C07D239/42
A01N 43/54

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.02.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **06.02.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.08.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

07.02.1990 CH 388/90

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Novartis AG,** Schwarzwaldallee 215, 4058 BASEL, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Zondler, Helmut,** Switzerland, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

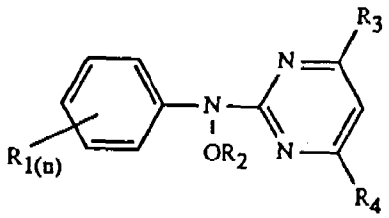
Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

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

Mikrobisidit

Tämän keksinnön kohteena ovat uudet kaavan I mukaiset pyrimidinyyli-fenyylihydroksyyliamiinijohdannaiset. Keksintö koskee edelleen näiden aineiden valmistusta sekä agrokemiallisia aineita, jotka sisältävät vaikuttavana aineena vähintään yhtä tällaista yhdistettä. Keksintö koskee samoin mainittujen aineiden valmistusta sekä vaikuttavien aineiden tai aineiden käyttöä fytopatogeenisten mikro-organismien, etenkin sienien aiheuttamien kasvitautien torjumiseksi tai ehkäisemiseksi.

Keksinnön mukaiset yhdisteet vastaavat yleistä kaavaa I



(I)

jossa kaavassa R_1 merkitsee vetyä tai halogeenia, n on 1, R_2 merkitsee vetyä, C_1-C_6-alkyyliä, syanolla substituoitua C_1-C_3-alkyyliä, tai C_2-C_5-alkynyyliä, bentsyyliä, ryhmää COR_5, $CON(R_5)R_6$, $CO(OR_6)$ tai $Si(R_6)_3$, R_3 ja R_4 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, syklopropyyliä tai metyylisyklopropyyliä ja toinen R_3:sta ja R_4:stä voi myös olla C_1-C_5-alkyyli, R_5 merkitsee vetyä, C_1-C_6-alkyyliä, fenyyliä tai 1 - 3 kertaa halogeenilla tai C_1-C_3-alkyylillä substituoitua fenyyliä ja R_6 merkitsee C_1-C_6-alkyyliä, vetyä tai fenyyliä.

Samoin keksintöön kuuluvat kaavan I mukaisten yhdisteiden happoadditiosuolat.

Käsitteellä alkyyli sellaisenaan tai toisen substituentin osana tarkoitetaan esitettyjen hiiliatomien määrästä riip-

puen esimerkiksi metyyliä, etyyliä, propyyliä, butyyliä, pentyyliä tai heksyyliä sekä esim. niiden isomeerejä, kuten isopropyyliä, isobutyyliä, tert-butyyliä, sek-butyyliä, isopentyyliä jne. Alkenyyli merkitsee esim. (1)-propenyyliä, allyyliä, (1)-butenyyliä, (2)-butenyyliä tai (3)-butenyyliä. Halogeeni tarkoittaa tässä ja seuraavassa fluoria, klooria, bromia tai jodia, etenkin fluoria, klooria tai bromia.

Kaavan I mukaiset yhdisteet ovat huoneen lämpötilassa stabiileja öljyjä, hartseja tai kiintoaineita, joilla on erittäin arvokkaita fysiologisia, kuten mikrobisidisiä, esimerkiksi kasvifungisidisiä ominaisuuksia. Niitä voidaan siten käyttää toisaalta agraarisektorilla tai läheisillä aloilla fytopatogeenisten mikro-organismien, etenkin sienien torjumiseksi.

Keksinnön kohteena ovat sekä vapaat kaavan I mukaiset yhdisteet että myös niiden additiosuolat, jotka on muodostettu epäorgaanisten ja orgaanisten happojen kanssa.

Keksinnön mukaisia suoloja ovat etenkin additiosuolat, jotka on muodostettu käyttötarkoituksen mukaisesti fysiologisesti vaarattomien epäorgaanisten tai orgaanisten happojen, kuten esimerkiksi halogeenivetyhappojen, esim. kloori-, bromi- tai jodivetyhapon, sekä rikkihapon, fosforihapon, fosforihapokkeen, typpihapon, mahdollisesti halogenoitujen rasvahappojen, kuten etikkahapon, trikloorietikkahapon ja oksaalihapon, tai sulfonihappojen, kuten bentseenisulfonihapon ja metaanisulfonihapon kanssa, tai myös additiosuolat, jotka on muodostettu sopivien suolojen, kuten esimerkiksi magnesium- tai kalsiumkloridin kanssa.

Seuraavat tehoaineryhmät ovat etenkin edullisia niiden erinomaisten kasveja suojaavien ominaisuuksien ansiosta:

a) kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa R_1 merkitsee vetyä, fluoria, klooria tai bromia, n on 1, R_2 merkitsee vetyä, C_1-C_4-alkyyliä, C_2-C_3-alkynyyliä, ryhmää COR_5, $CON(R_5)R_6$ tai $COOR_6$, R_3 ja R_4 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, syklopropyyliä tai metyylisyklopropyyliä ja toinen R_3:sta ja R_4:stä voi olla myös C_1-C_3-alkyyli, R_5 merkitsee vetyä, C_1-C_6-alkyyliä, fenyyliä tai kerran fluorilla, kloorilla, bromilla tai metyylillä substituoitua fenyyliä ja R_6 merkitsee C_1-C_3-alkyyliä.

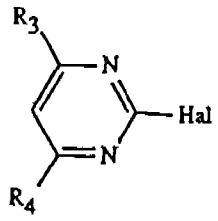
b) kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa R_1 merkitsee vetyä, fluoria tai klooria, n on 1, R_2 merkitsee vetyä, C_1-C_3-alkyyliä, ryhmää COR_5, $CON(R_5)R_6$ tai $COOR_6$, R_3 ja R_4 merkitsevät toisistaan riippumatta syklopropyyliä tai metyylisyklopropyyliä ja toinen R_3:sta ja R_4:stä voi olla myös C_1-C_3-alkyyli, R_5 merkitsee vetyä tai C_1-C_4-alkyyliä ja R_6 merkitsee C_1-C_3-alkyyliä.

Seuraaville yhdisteille ovat tunnusomaisia erittäin edulliset kasveja suojaavat ominaisuudet:

N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiini (yhdiste n:o 1.13),
N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiini (yhdiste n:o 1.16),
O-asetyyli-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiini (yhdiste n:o 1.26),
O-pivaloyyli-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiini (yhdiste n:o 1.36).

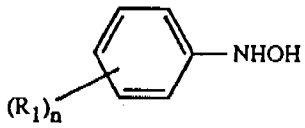
Kaavan I mukaiset yhdisteet valmistetaan siten, että

A) kaavan II



(II)

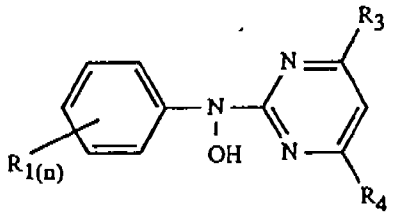
mukainen pyrimidinyylihalogenidi saatetaan reagoimaan kaavan III



(III)

mukaisen fenyylihydroksyyliamiinin kanssa, joissa symboleilla R_1, R_3 ja R_4 ja n on kaavan I yhteydessä esitetyt merkitykset ja Hal merkitsee halogeenia, etenkin klooria tai bromia, hapon läsnäollessa inerteissä orgaanisissa liuottimissa -30° - 100°C:n, etenkin 0° - 50°C:n lämpötiloissa ja

B) näin saatu kaavan Ia



(Ia)

mukainen yhdiste saatetaan reagoimaan

C) kaavan IV

$$R_2 - X \qquad \text{(IV)}$$

mukaisen yhdisteen kanssa, joissa symboleilla R_1, R_2, R_3, R_4 ja n on kaavan I yhteydessä esitetyt merkitykset ja X merkitsee halogeenia, etenkin klooria tai bromia, tai imidatsolyylitähdettä, tai

D) kaavan V

$$(R_5CO)_2O \qquad (V)$$

mukaisen anhydridin tai

E) kaavan VI

$$R_5-N=C=O \qquad (VI)$$

mukaisen isosyanaatin kanssa, inerteissä orgaanisissa liuottimissa -20° - 150°C:n, etenkin 0° - 100°C:n lämpötiloissa ja reaktioiden (C) ja (D) suhteen happoa sitovan aineen läsnäollessa.

Reaktioväliaineina voidaan käyttää kulloinkin kyseessä olevien reaktio-olosuhteiden mukaisesti esim. seuraavia liuottimia ja laimentimia: alifaattisia ja aromaattisia hiilivetyjä, kuten bentseeniä, tolueenia, ksyleenejä, petrolieetteriä, halogenoituja hiilivetyjä, kuten klooribentseeniä, metyleenikloridia, etyleenikloridia, kloroformia, hiilitetrakloridia, tetrakloorietyleeniä, eettereitä ja eetterin tyyppisiä yhdisteitä, kuten dialkyylieettereitä (dietyylieetteri, di-isopropyylieetteri, tert-butyylimetyylieetteri jne.), anisolia, dioksaania, tetrahydrofuraania, nitriilejä, kuten asetonitriiliä, propionitriiliä, N,N-dialkyloituja amideja, kuten dimetyyliformamidia, edelleen dimetyylisulfoksidia tai N-metyylipyrrolidonia, sekä tällaisten liuottimien keskinäisiä seoksia.

Happoina käytetään sekä epäorgaanisia että orgaanisia happoja, kuten esimerkiksi halogeenivetyhappoja, esim. fluorivetyhappoa, kloorivetyhappoa tai bromivetyhappoa, edelleen rikkihappoa, fosforihappoa tai typpihappoa sekä esimerkiksi etikkahappoa, muurahaishappoa, oksaalihappoa, sitruunahappoa, trifluorietikkahappoa, metaanisulfonihappoa tai tolueenisulfonihappoa.

Happoa sitovina aineina toimivat protoniakseptorit, etenkin orgaaniset emäkset, kuten esimerkiksi tertiaariset amiinit, esim. trietyyliamiini, dimetyyliaminobentseeni, dietyyliaminobentseeni tai pyridiini, sekä orgaaniset emäkset, kuten esimerkiksi alkali- tai maa-alkalimetalliyhdisteet, esim. litiumin, natriumin, kaliumin, magnesiumin, kalsiumin, strontiumin ja bariumin hydroksidit, oksidit tai karbonaatit tai myös hydridit, esim. natriumhydridi.

Kaavan II mukaiset 2-halogeenipyrimidiinit ovat tunnettuja tai ne voidaan valmistaa ammattimiehelle tunnettujen menetelmien mukaisesti (kirj. vrt. D. J. Brown, The Pyrimidines in Heterocyclic Compounds, 1962, Interscience Publishers, New York). Edellä esitetyssä menetelmän muunnelmassa (A) käytetään etenkin 2-klooripyrimidiinejä.

Kaavan III mukaiset fenyylihydroksyyliamiinit valmistetaan pelkistämällä nitrobentseenijohdannaiset hydratsiinihydraatilla rodiumkatalysaattoreiden läsnäollessa (kirj. vrt. Oxley, Organic Synthesis 67, 187).

2-fenyyliamino-4,6-disubstituoidut pyrimidiinijohdannaiset ovat kirjallisuudesta tunnettuja. Tällaisia aineita on esitetty esim. eurooppalaisissa patenttihakemuksissa n:o 243 136 ja n:o 270 111 vaikuttavina aineina vahingollisia mikro-organismeja, näiden joukossa myös fytopatogeenisiä sieniä vastaan. Nämä aineet eivät kuitenkaan aina täytä käytännössä niille asetettuja vaatimuksia.

Yllättävästi on nyt todettu, että kaavan I mukaisilla yhdisteillä on käytännön tarpeisiin erittäin edullinen biosidinen kirjo hyönteisten ja fytopatogeenisten mikro-organismien, etenkin sienien torjumiseksi. Niillä on erittäin edullisia parantavia, ennaltaehkäiseviä ja etenkin systeemisiä ominaisuuksia ja niitä käytetään useiden viljelykas-

vien suojaamiseksi. Kaavan I mukaisilla vaikuttavilla aineilla voidaan ehkäistä tai hävittää erilaisten hyötyviljelmien kasveissa tai kasvinosissa (hedelmissä, kukissa, lehdistössä, varsissa, mukuloissa, juurissa) esiintyvät tuholaiset, jolloin myös myöhemmin kasvavat kasvinosat ovat suojattuja esim. fytopatogeenisiltä mikro-organismeilta.

Kaavan I mukaiset yhdisteet vaikuttavat seuraaviin luokkiin kuuluvia fytopatogeenisiä sieniä vastaan: Fungi imperfecti (etenkin Botrytis, edelleen Pyricularia, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora ja Alternaria), kantasienet (esim. Rhizoctonia, Hemileia, Puccinia). Tämän lisäksi ne vaikuttavat kotelosienien luokkaa vastaan (esim. Venturia ja Erysiphe, Podosphaera, Monilinia, Uncinula) ja leväsieniä vastaan (esim. Phytophthora, Pythium, Plasmopara). Kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää edelleen peittausaineena siementen (hedelmien, mukuloiden, jyvien) tai kasvipistokkaiden käsittelemiseksi niiden suojaamiseksi sieni-infektioilta sekä maassa esiintyviltä fytopatogeenisiltä sieniltä.

Keksinnön kohteena ovat myös aineet, jotka sisältävät vaikuttavana ainekomponenttina kaavan I mukaisia yhdisteitä, etenkin kasvinsuojeluaineet sekä niiden käyttö agraarisektorilla tai läheisillä aloilla.

Tämän lisäksi tämä keksintö sisältää myös näiden aineiden valmistuksen, joka on tunnettu siitä, että aktiivinen aine sekoitetaan perusteellisesti yhden tai useamman tässä esitetyn aineen tai vast. aineryhmän kanssa. Samoin keksintöön kuuluu myös menetelmä kasvien käsittelemiseksi, joka menetelmä on tunnettu siitä, että käytetään uusia kaavan I mukaisia yhdisteitä tai vast. uusia aineita.

Tässä esitetyn kasveja suojaavan käytön kohdeviljelminä tulevat tämän keksinnön puitteissa kysymykseen esimerkiksi

seuraavat kasvilajit: vilja (vehnä, ohra, ruis, kaura, riisi, maissi, durra ja vastaavat), juurikkaat (sokeri- ja rehujuurikkaat), sydän-, kivi- ja marjahedelmät (omenat, päärynät, luumut, persikat, mantelit, kirsikat, mansikka, vadelma ja karhunvatukka), palkokasvit (pavut, linssit, herneet, soija), öljykasvit (rapsi, sinappi, unikko, oliivi, auringonkukka, kookos, risiini, kaakao, maapähkinät), kurkkukasvit (kurpitsa, kurkut, melonit), kuitukasvit (puuvilla, pellava, hamppu, juutti), sitrushedelmät (appelsiinit, sitruunat, greipit, mandariinit), vihannekset (pinaatti, keräsalaatti, parsa, kaalilajit, porkkana, sipuli, tomaatti, peruna, paprika), laakerikasvit (avokado, kaneli, kamferi) tai kasvit, kuten tupakka, pähkinät, kahvi, sokeriruoko, tee, pippuri, viiniköynnökset, humala, banaani- ja luonnonkautsukasvit sekä koristekasvit.

Kaavan I mukaisia vaikuttavia aineita käytetään tavanomaisesti koostumusten muodossa ja niitä voidaan levittää samanaikaisesti tai peräkkäin muiden vaikuttavien aineiden kanssa käsiteltävälle alalle tai kasvin päälle. Nämä muut vaikuttavat aineet voivat olla sekä lannoitusaineita, hivenaineita että muita kasvin kasvuun vaikuttavia aineita. Ne voivat olla tällöin myös selektiivisiä herbisidejä sekä insektisidejä, fungisidejä, bakterisidejä, nematisidejä, molluskisidejä tai usean tällaisen valmisteen seoksia, yhdessä mahdollisesti muiden valmistustekniikassa tavanomaisten kantoaineiden, tensidien tai muiden levitystä helpottavien lisäaineiden kanssa.

Sopivat kantoaineet ja lisäaineet voivat olla kiinteitä tai nestemäisiä ja ne vastaavat valmistustekniikassa tarkoituksenmukaisia aineita, kuten esim. luonnollisia tai regeneroituja mineraaliaineita, liuottimia, dispergointi-, kostutus-, kiinnitys-, sakeutus-, side- tai lannoitusaineita.

Eräs edullinen menetelmä kaavan I mukaisen vaikuttavan aineen tai vast. agrokemiallisen aineen levittämiseksi, joka sisältää vähintään yhtä tällaista vaikuttavaa ainetta, on levitys lehdistöön (lehtilevitys). Levityskerrat ja käyttömäärä riippuvat tällöin kyseisen taudinaiheuttajan aiheuttamasta tautipaineesta. Kaavan I mukaiset vaikuttavat aineet voidaan johtaa myös maaperän kautta juuriston läpi kasviin (systeeminen vaikutus) siten, että kasvin kasvupaikka kostutetaan nestemäisellä valmisteella tai aineet levitetään kiinteässä muodossa maahan, esim. granulaatin muodossa (maaperälevitys). Vesiriisiviljelmissä tällaiset granulaatit voidaan annostella tulvivaan riisivainioon. Kaavan I mukaiset yhdisteet voidaan levittää myös siemenjyvien päälle (coating) siten, että jyvät joko kostutetaan vaikuttavan aineen nestemäisessä valmisteessa tai ne päällystetään kiinteällä valmisteella.

Kaavan I mukaisia yhdisteitä käytetään tällöin muuttumattomassa muodossa tai etenkin yhdessä valmistustekniikassa tavanomaisten apuaineiden kanssa. Tätä varten ne käsitellään tarkoituksenmukaisesti esim. emulsiokonsentraateiksi, siveltäviksi tahnoiksi, suoraan ruiskutettaviksi tai laimennettaviksi liuoksiksi, laimennetuiksi emulsioiksi, ruiskutusjauheiksi, liukeneviksi jauheiksi, pölytysaineiksi, granulaateiksi, kapseloimalla esim. polymeerisiin aineisiin tunnetulla tavalla. Käyttömenetelmä, kuten ruiskutus, sumutus, pölytys, levitys, päällystys tai kastelu valitaan samoin kuin aineiden laatu pyrittyjen päämäärien ja vallitsevien olosuhteiden mukaisesti. Edulliset käyttömäärät ovat yleensä 10 g - 5 kg aktiivista ainetta (AA)/ha, edullisesti 20 g - 1 kg AA/ha.

Valmisteet, s.o. kaavan I mukaista vaikuttavaa ainetta ja mahdollisesti kiinteää tai nestemäistä lisäainetta sisältävät aineet, valmisteet tai koostumukset valmistetaan tunnetulla tavalla, esim. sekoittamalla ja/tai jauhamalla

perusteellisesti vaikuttavat aineet täyteaineiden, kuten esim. liuottimien, kiinteiden kantoaineiden ja mahdollisesti pinta-aktiivisten yhdisteiden (tensidien) kanssa.

Liuottimina tulevat kysymykseen aromaattiset hiilivedyt, etenkin fraktiot C_8 - C_{12}, kuten esim. ksyleeniseokset tai substituoidut naftaleenit, ftaalihappoesterit, kuten dibutyyli- tai dioktyyliftalaatti, alifaattiset hiilivedyt, kuten sykloheksaani tai parafiinit, alkoholit ja glykolit sekä niiden eetterit ja esterit, kuten etanoli, etyleeniglykoli, etyleeniglykolimonometyyli- tai etyylieetterit, ketonit, kuten sykloheksanoni, vahvasti polaariset liuottimet, kuten N-metyyli-2-pyrrolidoni, dimetyylisulfoksidi tai dimetyyliformamidi, sekä mahdollisesti epoksidoidut kasviöljyt, kuten epoksidoitu kookospähkinöljy tai soijaöljy, tai vesi.

Kiinteinä kantoaineina, esim. pölytysaineita ja dispergoitavia jauheita varten käytetään yleensä luonnollisia kivijauheita, kuten kalsiittia, talkkia, kaoliinia, montmorilloniittiä tai attapulgiittia. Fysikaalisten ominaisuuksien parantamiseksi voidaan käyttää myös korkeadisperssiä piihappoa tai korkeadisperssejä imukykyisiä polymeraatteja. Rakeistettuina, adsorptiivisina granulaattikantoaineina tulevat kysymykseen huokoiset tyypit, kuten esim. hohkakivi, tiilimurska, sepioliitti tai bentoniitti, ei-sorptiivisinä kantoaineina tulevat kysymykseen esim. kalsiitti tai hiekka. Tämän lisäksi voidaan käyttää useita epäorgaanisia tai orgaanisia esigranuloituja aineita, kuten etenkin dolomiittia tai hienonnettuja kasvijätteitä.

Erittäin edullisia levitystä edistäviä lisäaineita, jotka voivat vähentää huomattavasti käyttömäärää, ovat edelleen luonnolliset (eläin- tai kasvi-) tai synteettiset fosfolipidit.

Pinta-aktiivisina yhdisteinä tulevat kysymykseen valmistettavan kaavan I mukaisen vaikuttavan aineen laadusta riippuen ei-ionogeeniset, kationi- ja/tai anioniaktiiviset tensidit, joilla on hyvät emulgointi-, dispergointi- ja kostutusominaisuudet. Tensideillä tarkoitetaan myös tensidiseoksia.

Sopivia anionisia tensidejä voivat olla sekä nk. vesiliukoiset saippuat että vesiliukoiset synteettiset pinta-aktiiviset yhdisteet.

Saippuoina mainittakoon korkeampien rasvahappojen (C_{10}-C_{22}) alkali-, maa-alkali- tai mahdollisesti substituoidut ammoniumsuolat, kuten esim. öljy- tai steariinihapon Na- tai K-suolat, tai luonnollisten rasvahapposeosten vastaavat suolat, jotka voidaan saada esim. kookos- tai taliöljystä. Edelleen mainittakoon myös rasvahappo-metyylitauriinisuolat.

Useimmiten käytetään kuitenkin niin kutsuttuja synteettisiä tensidejä, etenkin alkaanisulfonaatteja, rasva-alkoholisulfaatteja, sulfonoituja bentsimidatsolijohdannaisia tai alkyylisulfonaatteja.

Rasva-alkoholisulfonaatit tai -sulfaatit esiintyvät yleensä alkali-, maa-alkali- tai mahdollisesti substituoituina ammoniumsuoloina ja niissä on 8 - 22 C-atomia sisältävä alkyylitähde, jolloin alkyyli käsittää myös asyylitähteiden alkyyliosan, esim. ligniinisulfonihapon, dodekyylirikkihappoesterin tai luonnollisista rasvahapoista valmistetun rasva-alkoholisulfaattiseoksen Na- tai Ca-suola. Näihin kuuluvat myös rasva-alkoholi-etyleenioksidi-additiotuotteiden rikkihappoestereiden ja sulfonihappojen suolat. Sulfonoidut bentsimidatsoli-johdannaiset sisältävät edullisesti 2 sulfonihapporyhmää ja yhden 8 - 22 C-atomia sisältävän rasvahappotähteen. Alkyyliaryylisulfonaatteja

ovat esim. dodekyylibentseenisulfonihapon, dibutyylinaftaleenisulfonihapon tai naftaleenisulfonihappo-formaldehydikondensaatiotuotteen Na-, Ca- tai trietanoliamiinisuolat.

Edelleen tulevat kysymykseen myös vastaavat fosfaatit, kuten esim. p-nonyylifenoli-(4-14)-etyleenioksidi-additiotuotteen fosforihappoesterin suolat.

Ei-ionisia tensidejä ovat etenkin alifaattisten tai sykloalifaattisten alkoholien, tyydyttyneiden tai tyydyttymättömien rasvahappojen ja alkyylifenolien polyglykolieetterijohdannaiset, jotka sisältävät 3 - 30 glykolieetteriryhmää ja 8 - 20 hiiliatomia (alifaattisessa) hiilivetyosassa ja 6 - 18 hiiliatomia alkyylifenolien alkyylitähteessä.

Muita sopivia ei-ionisia tensidejä ovat vesiliukoiset, 20 - 250 etyleeniglykolieetteriryhmää ja 10 - 100 propyleeniglykolieetteriryhmää sisältävät polyetyleenioksidiadditiotuotteet, jotka on muodostettu polypropyleeniglykolin, etyleenidiaminopolypropyleeniglykolin ja alkyylipolypropyleeniglykolin kanssa, joissa on 1 - 10 hiiliatomia alkyyliketjussa. Nämä yhdisteet sisältävät tavallisesti 1 - 5 etyleeniglykoliyksikköä propyleeniglykoliyksikköä kohden.

Esimerkkeinä ei-ionisista tensideistä mainittakoon nonyylifenolipolyetoksietanolit, risiiniöljypolyglykolieetterit, polypropyleeni-polyetyleenioksidi-additiotuotteet, tributyylifenoksipolyetyleenietanoli, polyetyleeniglykoli ja oktyylifenoksipolyetoksietanoli.

Edelleen kysymykseen tulevat myös polyoksietyleenisorbitaanin rasvahappoesterit, esim. polyoksietyleenisorbitaani-trioleaatti.

Kationiset tensidit ovat ennen kaikkea kvaternaarisia ammoniumsuoloja, jotka sisältävät N-substituenttina vähin-

tään yhden 8 - 22 C-atomia sisältävän alkyylitähteen ja muina substituentteina alempia, mahdollisesti halogenoituja alkyyli-, bentsyyli- tai alempia hydroksialkyylitähteitä. Suolat esiintyvät edullisesti halogenideina, metyylisulfaatteina tai etyylisulfaatteina, esim. stearyylitrimetyyliammoniumkloridi tai bentsyylidi(2-kloorietyyli)-ammoniumbromidi.

Alan ammattihenkilö tuntee muita valmistustekniikassa tavanomaisia tensidejä tai niitä voidaan löytää asiaankuuluvasta ammattikirjallisuudesta.

Agrokemialliset valmisteet sisältävät yleensä 0,1 - 99 %, etenkin 0,1 - 95 % kaavan I mukaista vaikuttavaa ainetta, 99,9 - 1 %, etenkin 99,9 - 5 % kiinteää tai nestemäistä lisäainetta ja 0 - 25 %, etenkin 0,1 - 25 % tensidiä.

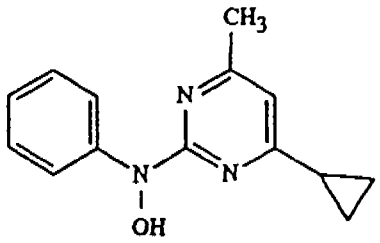
Vaikkakin kauppatavarana etusijalla ovat mieluummin konsentroidut aineet, loppukuluttaja käyttää yleensä laimennettuja aineita.

Aineet voivat sisältää myös muita lisäaineita, kuten stabiliontiaineita, vaahdonestoaineita, viskositeetin säätöaineita, sideaineita, kiinnitysaineita sekä lannoitteita tai muita vaikuttavia aineita erityisten vaikutusten aikaansaamiseksi.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä lähemmin rajoittamatta sitä millään tavoin.

1. Valmistusesimerkkejä

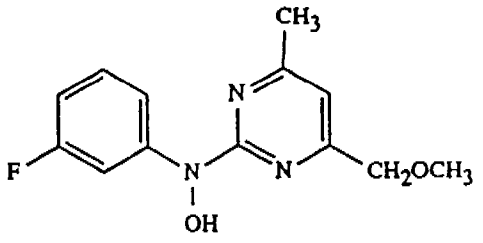
1.1: N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiinin valmistus



4,22 g (0,025 moolia) 2-kloori-4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidiiniä ja 3,06 g (0,028 moolia) fenyylihydroksyyliamiinia liuotetaan 25 ml:aan metanolia, sitten lisätään 2 ml etikkahappoa ja liuoksen annetaan seistä huoneen lämpötilassa yön yli. Ohutkerroskromatogrammissa ei voida tämän jälkeen osoittaa enää mitään lähtöpyrimidiiniä. Seos kaadetaan veden ja etikkahappoetyyliesterin seokseen, sekoitetaan ja neutraloidaan natriumvetykarbonaatilla pH-arvoon 7. Orgaaninen faasi erotetaan, uutetaan kaksi kertaa, uutteet kuivatetaan natriumsulfaatilla ja liuotin poistetaan kiertohaihduttimessa, jolloin saadaan 6,5 g raakatuotetta, jonka uudelleenkiteyttäminen 16 ml:sta etikkahappoetyyliesteriä tuottaa 3,77 g (62,5 % teoreettisesta) puhdasta tuotetta, sp. 121,5 - 123°C. Emäliuoksesta saadaan lisää 0,73 g puhdasta ainetta, niin että kokonaissaanto kasvaa 74,6 %:iin teoreettisesta.

Analyysi: $C_{14}H_{15}N_3O$ (M = 241,29):
laskettu (%): C 69,69, H 6,27, N 17,42, O 6,63,
saatu (%) C 69,83, H 6,16, N 16,93, O 7,13.

1.2 N-(4-metyyli-6-metoksimetyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiinin valmistus

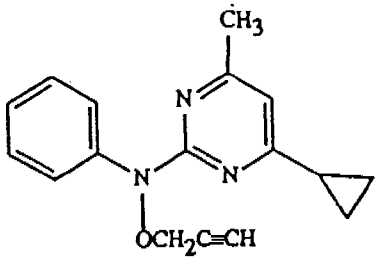


4,32 g:aan (0,025 moolia) 2-kloori-4-metyyli-6-metoksime-

tyylipyrimidiiniä lisätään 25 ml:ssa metanolia ja 2 ml:ssa jääetikkaa huoneen lämpötilassa 3,81 g (0,03 moolia) 3-fluorifenyylihydroksyyliamiinia. Reaktio käynnistyy vain hitaasti ja se nopeutuu lisättäessä 2 ml väkevää vesipitoista suolahappoa (ohutkerroskromatografia). Lähtöpyrimidiinin täydellisen muunnon jälkeen uutetaan vedellä ja etikkahappoetyyliesterillä, jolloin saadaan raakatuote (6,7 g). Sen kromatografinen käsittely (piihappogeeli, ajoaine: 25 osaa etikkahappoetyyliesteriä ja 75 osaa heksaania) tuottaa 4,59 g (69,7 % teoreettisesta) puhdasta ainetta öljynä. NMR-arvot on esitetty taulukossa 2.

Analyysi: $C_{13}H_{14}FN_3O_2$ (M = 263,27):
laskettu (%): C 59,31, H 5,36, N 15,96, O 7,22,
saatu (%): C 59,44, H 5,52, N 15,60, O 7,28.

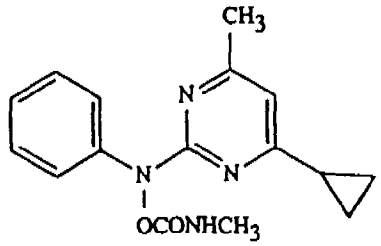
1.3 O-propargyyli-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiinin valmistus



1,32 g (0,0055 moolia) N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiinia sekoitetaan propargyylibromidin (0,72 g, 0,006 moolia) ja setyylitrimetyyliammoniumbromidin (0,2 g) kanssa 10 ml:ssa metyleeniklorida ja 5 ml:ssa 30%:ista natriumhydroksidia 60 minuutin ajan huoneen lämpötilassa. Alkylointi tapahtuu täydellisesti (ohutkerroskromatografia). Uuttaminen vedellä ja kloroformilla tuottaa raakatuotteen, joka puhdistetaan pylväskromatografialla (piihappogeeli, ajoaine: seos, joka koostuu 20 osasta etikkahappoetyyliesteriä ja 80 osasta heksaania), jolloin saadaan 1,55 g puhdasta ainetta öljynä. NMR-arvot on esitetty taulukossa 2.

Analyysi: $C_{17}H_{17}N_3O$ (M = 279,34):
laskettu (%): C 73,10, H 6,14, N 15,04,
saatu (%) C 72,91, H 6,11, N 14,94.

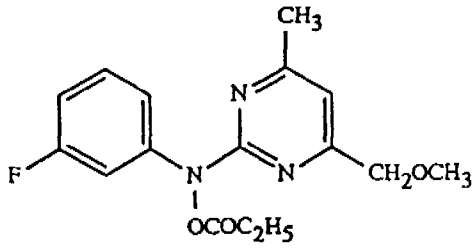
1.4 O-metyylikarbamyyli-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiinin valmistus



3,14 g (0,013 moolia) N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiinia liuotetaan metyyli-isosyanaatin (0,86 g, 0,015 moolia) kanssa 40 ml:aan tetrahydrofuraania ja sitten lisätään muutama tippa trietyyliamiinia. Reaktio tapahtuu huoneen lämpötilassa tunnin kuluessa. Liuotin poistetaan kiertohaihduttimessa ja jäännös kiteytetään uudelleen seoksesta, joka sisältää 4 ml tolueenia ja 6 ml sykloheksaania. Saanto: 3,60 g (92,7 % teoreettisesta), sp. 96 - 97°C.

Analyysi: $C_{16}H_{18}N_4O_2$ (M = 298,35):
laskettu (%): C 64,41, H 6,08, N 18,78,
saatu (%) C 64,40, H 6,15, N 18,91.

1.5 O-propionyyli-N-(4-metyyli-6-metoksimetyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiinin valmistus

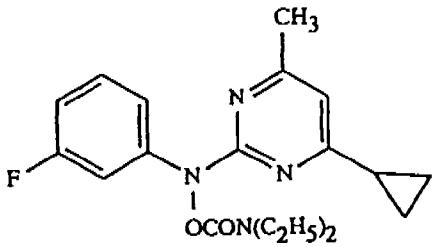


2,49 g (0,0095 moolia) N-(4-metyyli-6-metoksimetyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiinia liuotetaan

trietyyliamiinin (1,5 g) kanssa 30 ml:aan tetrahydrofuraania ja sitten lisätään tipoittain korkeintaan 10°C:ssa liuos, jossa on 1,16 g (0,0125 moolia) propionihappokloridia 10 ml:ssa tetrahydrofuraania. Trietyyliamiinihydrokloridi eroaa. Uutetaan vedellä ja kloroformilla ja sitten saadaan liuottimen poistamisen jälkeen 3,71 g raakatuotetta, joka puhdistetaan pylväskromatografialla. Puhdas saanto on 1,99 g öljyä (65,7 % teoreettisesta). NMR-arvot on esitetty taulukossa 2.

Analyysi: $C_{16}H_{18}FN_3O_3$ (M = 319,34):
laskettu (%): C 60,18, H 5,68, N 13,16, F 5,95,
saatu (%): C 59,84, H 5,60, N 13,45, F 6,01.

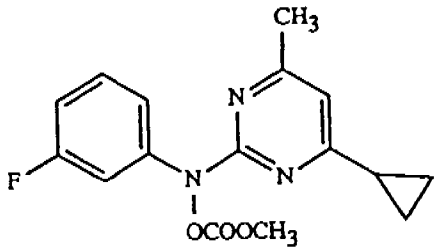
1.6 O-dietyylikarbamyyli-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiinin valmistus



2,20 g (0,0085 moolia) N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiinia liuotetaan dietyylikarbamoyylikloridin (1,33 g, 0,0098 moolia) kanssa 20 ml:aan tetrahydrofuraania ja sitten lisätään 1,12 g (0,011 moolia) trietyyliamiinia. Vasta sen jälkeen, kun on lisätty 0,20 g dimetyyliaminopyridiiniä, reaktio käynnistyy keitettäessä ja se etenee puhtaasti loppuun. Uutetaan vedellä ja etikkahappoetyyliesterillä, sitten raakatuote eristetään ja puhdistetaan pylväskromatografialla. Saanto 3,07 g öljyä. NMR-arvot on esitetty taulukossa 2.

Analyysi: $C_{19}H_{23}FN_4O_2$:
laskettu (%): C 63,67, H 6,47, N 15,63, F 5,30,
saatu (%): C 63,79, H 6,67, N 15,36, F 5,29.

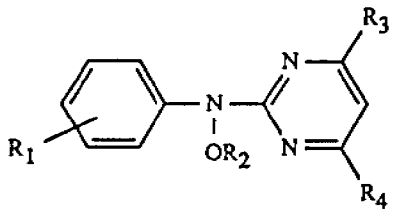
1.7 O-karbometoksi-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiinin valmistus



3,89 g (0,015 moolia) N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiinia liuotetaan trietyyliamiinin (2,02 g, 0,02 moolia) kanssa 20 ml:aan tetrahydrofuraania ja sitten lisätään tipoittain jäähdyttäen huoneen lämpötilassa liuos, jossa on 1,56 g (0,0165 moolia) kloorimuurahaishappometyyliesteriä 8 ml:ssa tetrahydrofuraania. Trietyyliamiinihydrokloridi eroaa tällöin heti. Uutetaan etikkahappoetyyliesterillä ja raakatuote puhdistetaan pylväskromatografialla piihappogeelillä. Saadaan 4,40 g tuotetta, joka kiteytetään uudelleen 15 ml:sta n-heksaania ja 6 ml:sta etikkahappoetyyliesteriä. Saanto on 4,10 g (86 % teoreettisesta), sp. 59 - 60°C.

Analyysi: $C_{16}H_{16}FN_3O_3$ (molekyylipaino = 317,32):
laskettu (%): C 60,56, H 5,08, N 13,24, F 5,99,
saatu (%): C 60,74, H 5,18, N 13,43, F 6,08.

TAULUKKO 1



Yhdiste	R_1	R_2	R_3	R_4	fysik.vakio
1.13	H	H	CH_3	syklo-C_3H_5	sp. 121-123°C
1.14	H	H	CH_3		
1.16	3-F	H	syklo-C_3H_5	CH_3	sp. 124-126°C
1.17	H	CH_3	syklo-C_3H_5	CH_3	ks. Taulukko 2
1.22	H	$CH_2C_6H_5$	CH_3	syklo-C_3H_5	ks. Taulukko 2
1.23	H	$Si(CH_3)_3$	CH_3	syklo-C_3H_5	
1.26	H	$COCH_3$	CH_3	syklo-C_3H_5	ks. Taulukko 2
1.33	3-F	$COOCH_3$	syklo-C_3H_5	CH_3	sp. 59-60°C
1.36	H	$COC(CH_3)_3$	syklo-C_3H_5	CH_3	ks. Taulukko 2
1.37	H	$CONHCH_3$	syklo-C_3H_5	CH_3	sp. 96-97°C
1.38	H	$SiC(CH_3)_2C(CH_3)_3$	syklo-C_3H_5	CH_3	
1.39	3-F	$Si(CH_3)_3$	syklo-C_3H_5	CH_3	kp. 145°C/6,5 Pa
1.40	3-F	CH_2CH_2CN	syklo-C_3H_5	CH_3	sp. 54-55°C

TAULUKKO 1 (jatk)

Yhdiste	R_1	R_2	R_3	R_4	fysik.vakio
1.46	3-F	CH_3	CH_3	syklo-C_3H_5	ks. Taulukko 2
1.47	H	$CON(C_2H_5)_2$	CH_3	syklo-C_3H_5	
1.48	3-F	$CON(CH_3)_2$	CH_3	syklo-C_3H_5	
1.48	H	4-Cl-C_6H_4CO	CH_3	syklo-C_3H_5	
1.50	3-F	n-C_3H_7	CH_3	syklo-C_3H_5	ks. Taulukko 2
1.54	3-F	$CON(C_2H_5)_2$	syklo-C_3H_5	CH_3	ks. Taulukko 2
1.55	4-F	H	syklo-C_3H_5	CH_3	
1.56	4-F	$COCH_3$	syklo-C_3H_5	CH_3	
1.57	4-F	$CON(CH_3)_2$	syklo-C_3H_5	CH_3	
1.58	3-F	$CONHC_3H_7$(n)	syklo-C_3H_5	CH_3	sp. 118-119°C
1.59	3-F	$COOC_6H_5$	syklo-C_3H_5	CH_3	sp. 71-71°C
1.70	3-F	3-Cl-C_6H_4NHCO	syklo-C_3H_5	CH_3	sp. 122-123°C
1.71	3-F	H	CH_3		sp. 108-119°C
1.74	3-F	H	C_2H_5	syklo-C_3H_5	sp. 88-89°C
1.75	3-F	$COC(CH_3)_3$	CH_3	syklo-C_3H_5	ks. Taulukko 2
1.76	3-F	CO-C_6H_4-CH_3	CH_3	syklo-C_3H_5	sp. 83-84°C

Taulukko 2: Ei-kiteytyvien yhdisteiden NMR-arvot

Yhd. n:o	NMR, ppm-arvot:
1.17	0,8 - 1,1 M ($-CH_2CH_2-$), 1,5 - 1,9 M (CH), 2,38 S ($C-CH_3$), 3,90 S (OCH_3), 6,53 S (H_5-pyrim.), 7,1 - 7,8 M (arom. H),
1.22	1,1 - 1,5 T (CH_3CH_2), 2,40 S (CH_3, pyrim.), 2,6 Q (CH_2CH_3), 3,43 S (OCH_3), 4,38 S (CH_2O), 6,87 S (H_5-pyrim.),
1.26	0,8 - 1,1 M (CH_2CH_2), 1,7 - 2,0 M (CH), 2,25 S (CH_3CO), 2,32 S (CH_3-pyrim.), 6,60 S (H_5-pyrim.),
1.36	0,9 - 1,2 M (CH_2CH_2), 1,37 S ($C(CH_3)_3$), 1,5 - 1,9 M (CH), 2,27 S (CH_3), 6,52 S (H_5-pyrim.),
1.46	0,8 - 1,1 M (CH_2CH_2), 1,5 - 2,0 M (CH), 2,40 S (CH_3-pyrim.), 3,92 S (OCH_3), 6,60 S (H_5-pyrim.),
1.50	1,03 T + M (CH_3, CH_2CH_2), 1,5 - 2,0 M (CH_2, CH), 2,40 S (CH_3-pyrim.), 4,03 T (OCH_2), 6,60 S (H_5-pyrim.),
1.54	0,7 - 1,3 T + M (CH_3, CH_2CH_2), 1,5 - 2,0 M (CH), 2,33 S (CH_3), 3,47 Q (CH_2CH_3), 6,60 S (H_5-pyrim.),
1.75	0,7 - 1,2 M (CH_2CH_2), 1,4 S ($C(CH_3)_3$), 2,32 S (CH_3), 6,68 S (H_5-pyrim.), 7,2 - 7,6 M (arom. H).

2. Valmistusesimerkkejä nestemäisille kaavan I mukaisille vaikuttaville aineille (% = painoprosentti)

2.1 Emulsio-konsentraatit

	a)	b)	c)
taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	25 %	40 %	50 %
Ca-dodekyylibentseenisulfonaattia	5 %	8 %	6 %
risiiniöljy-polyetyleeniglykolieetteriä (36 moolia etyleenioksidia)	5 %	-	-

tributyylifenoli-polyetyleeniglykoli-eetteriä (30 moolia etyleenioksidia)	-	12 %	4 %
sykloheksanonia	-	15 %	20 %
ksyleeniseosta	65 %	25 %	20 %

Tällaisista konsentraateista voidaan valmistaa laimentamalla vedellä halutun konsentraation omaavia emulsioita.

2.2 Liuokset

	a)	b)	c)	d)
taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	80%	10%	5%	95%
etyleeniglykoli-monometyyli-eetteriä	20%	-	-	-
polyetyleeniglykoli MG 400:aa	-	70%	-	-
N-metyyli-2-pyrrolidonia	-	20%	-	-
epoksidoitua kookospähkinäöljyä	-	-	1%	5%
bentsiiniä (kiehumisrajat 160-190°C)	-	-	94%	-

(MG = molekyylipaino)

Liuokset voidaan käyttää erittäin hienojen pisaroiden muodossa.

2.3 Granulaatit

	a)	b)
taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	5 %	10 %
kaoliinia	94 %	-
korkeadisperssiä piihappoa	1 %	-
attapulgiittia	-	90 %

Vaikuttava aine liuotetaan metyleenikloridiin, suihkutetaan kantoaineen päälle ja liuotin haihdutetaan tämän jälkeen tyhjössä.

2.4 Pölytysaineet

	a)	b)
taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	2 %	5 %
korkeadisperssiä piihappoa	1 %	5 %

talkkia	97 %	-
kaoliinia	-	90 %

Sekoittamalla tehokkaasti kantoaineet vaikuttavan aineen kanssa saadaan käyttövalmiita pölytysaineita.

Valmistusesimerkkejä kiinteille kaavan I mukaisille vaikuttaville aineille (% = painoprosentti)

2.5 Ruiskutusjauheet

	a)	b)	c)
taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	25 %	50 %	75 %
Na-ligniinisulfonaattia	5 %	5 %	-
Na-lauryylisulfaattia	3 %	-	5 %
Na-di-isobutyylinaftaleenisulfonaattia	-	6 %	10 %
oktyylifenolipolyetyleeniglykolieetteriä (7-8 moolia etyleenioksidia)	-	2 %	-
korkeadisperssiä piihappoa	5 %	10 %	10 %
kaoliinia	62 %	27 %	-

Vaikuttava aine sekoitetaan hyvin lisäaineiden kanssa ja jauhetaan hyvin sopivassa myllyssä. Saadaan ruiskutusjauhe, joka voidaan laimentaa vedellä halutun konsentraation omaaviksi suspensioiksi.

2.6 Emulsio-konsentraatti

taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	10 %
oktyylifenolipolyetyleeniglykolieetteriä (4-5 moolia etyleenioksidia)	3 %
Ca-dodekyylibentseenisulfonaattia	3 %
risiiniöljypolyglykolieetteriä (35 moolia etyleenioksidia)	4 %
sykloheksanonia	34 %
ksyleeniseosta	50 %

Tästä konsentraatista voidaan valmistaa laimentamalla vedellä halutun konsentraation omaavia emulsioita.

2.7 Pölytysaine

	a)	b)
taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	5 %	8 %
talkkia	95 %	-
kaoliinia	-	92 %

Käyttövalmiita pölytysaineita saadaan siten, että vaikuttava aine sekoitetaan kantoaineen kanssa ja jauhetaan sopivassa myllyssä.

2.8 Suulakepuristettu granulaatti

taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	10 %
Na-ligniinisulfonaattia	2 %
karboksimetyyliselluloosaa	1 %
kaoliinia	87 %

Vaikuttava aine sekoitetaan lisäaineiden kanssa, jauhetaan ja kostutetaan vedellä. Tämä seos suulakepuristetaan ja kuivatetaan tämän jälkeen ilmavirrassa.

2.9 Päällystetty granulaatti

taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	3 %
polyetyleeniglykolia (MG 200)	3 %
kaoliinia	94 %

(MG = molekyylipaino)

Hienoksi jauhettu vaikuttava aine levitetään tasaisesti sekoittimessa polyetyleeniglykolilla kostutetun kaoliinin päälle. Tällä tavalla saadaan pölyttömiä päällystettyjä granulaatteja.

2.10 Suspensiokonsentraatti

taulukon 1 vaikuttavaa ainetta	40 %
etyleeniglykolia	10 %
nonyylifenolipolyetyleeniglykolieet-teriä (15 moolia etyleenioksidia)	6 %
Na-ligniinisulfonaattia	10 %
karboksimetyyliselluloosaa	1 %
37 %:sta formaldehydin vesiliuosta	0,2 %
silikoniöljyä 75%:isen vesiemulsion muodossa	0,8 %
vettä	32 %

Hienoksi jauhettu vaikuttava aine sekoitetaan perusteellisesti lisäaineiden kanssa. Näin saadaan suspensiokonsentraatti, josta voidaan valmistaa halutun konsentraation omaavia suspensioita laimentamalla vedellä.

3. Biologiset esimerkit

Esimerkki 3.1: Vaikutus Venturia inaequalista vastaan omenantaimissa

Jäännössuojavaikutus

Omenanpistokkaita, joissa on 10 - 20 cm pitkiä uusia versoja, ruiskutetaan vaikuttavan aineen ruiskutusjauheesta valmistetulla ruiskutusliemellä (0,006 % aktiivista ainetta). 24 tunnin kuluttua käsitellyt taimet infektoidaan sienen konidiosuspensiolla. Taimia inkuboidaan sitten 5 päivän ajan 90 - 100 %:n suhteellisessa ilmankosteudessa ja sijoitetaan edelleen 10 päivän ajaksi kasvihuoneeseen 20 - 24°C:ssa. Rupisuus arvioidaan 15 päivän kuluttua infektoinnista.

Taulukon 1 mukaisilla yhdisteillä on Venturiaa vastaan hyvä vaikutus (tautia alle 20 %:issa). Siten esim. yhdis-

teet n:o 1.13, 1.16, 1.17, 1.26, 1.36 ja 1.37 vähensivät Venturia-taudin 0 - 10 %:iin. Käsittelemättömissä, mutta infektoiduissa kontrollitaimissa esiintyi sitä vastoin 100%:sesti Venturian aiheuttamaa tautia.

Esimerkki 3.2: Vaikutus Botrytis cinereaa vastaan omenissa

Jäännössuojavaikutus
Keinotekoisesti vioitettuja omenia käsitellään siten, että vaikuttavan aineen ruiskutusjauheesta valmistettua ruiskutuslientä (0,002 % aktiivista ainetta) tiputetaan vioittuneisiin kohtiin. Käsitellyt omenat inokuloidaan tämän jälkeen sienen itiösuspensiolla ja inkuboidaan viikon ajan suuressa ilmankosteudessa ja n. 20°C:ssa. Arvioinnissa lasketaan pilaantuneet vioittuneet kohdat ja tästä johdetaan testiaineen fungisidinen vaikutus.

Taulukon 1 mukaisilla yhdisteillä on Botrytistä vastaan hyvä vaikutus (tautia alle 20 %:ssa). Siten esim. yhdisteet n:o 1.1, 1.6, 1.7, 1,13, 1.16, 1.17, 1.22, 1.27, 1.32, 1.36, 1.37 ja 1.54 vähensivät Botrytis-taudin 0 - 10 %:iin. Käsittelemättömissä, mutta infektoiduissa kontrollitaimissa esiintyi sitä vastoin 100%:sesti Botrytisin aiheuttamaa tautia.

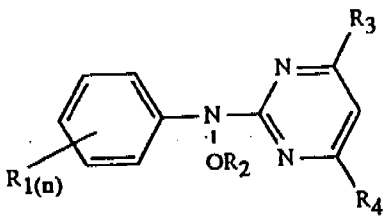
Esimerkki 3.3: Vaikutus Erysiphae graminista vastaan ohrassa

a) Jäännössuojavaikutus
N. 8 cm korkeille ohrantaimille ruiskutetaan vaikuttavan aineen ruiskutusjauheesta valmistettua ruiskutuslientä (0,006 % aktiivista ainetta). 3 - 4 tunnin kuluttua käsitellyt taimet pölytetään sienen konidioilla. Infektoidut ohrantaimet sijoitetaan kasvihuoneeseen n. 22°C:ssa ja sienitauti arvioidaan 10 päivän kuluttua.

Taulukon 1 mukaisilla yhdisteillä on Erysiphaetä vastaan hyvä vaikutus (tautia alle 20%:ssa). Siten esim. yhdisteet n:o 1.1, 1.16, 1.26 ja 1.36 vähensivät Erysiphae-taudin 0 - 10 %:iin. Käsittelemättömissä, mutta infektoiduissa kontrollitaimissa esiintyi sitä vastoin 100%:sesti Erysiphaen aiheuttamaa tautia.

Patenttivaatimukset

1. Kaavan I



(I)

mukaiset yhdisteet ja kaavan I mukaisten yhdisteiden happoadditiosuolat, jossa kaavassa R_1 merkitsee vetyä tai halogeenia, n on 1, R_2 merkitsee vetyä, C_1-C_6-alkyyliä, syanolla substituoitua C_1-C_3-alkyyliä, tai C_2-C_5-alkynyyliä, bentsyyliä, ryhmää COR_5, $CON(R_5)R_6$, $CO(OR_6)$ tai $Si(R_6)_3$, R_3 ja R_4 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, syklopropyyliä tai metyylisyklopropyyliä ja toinen R_3:sta ja R_4:stä voi myös olla C_1-C_5-alkyyli, R_5 merkitsee vetyä, C_1-C_6-alkyyliä, fenyyliä tai 1 - 3 kertaa halogeenilla tai C_1-C_3-alkyylillä substituoitua fenyyliä ja R_6 merkitsee C_1-C_6-alkyyliä, vetyä tai fenyyliä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kaavan I yhdisteet, joissa R_1 merkitsee vetyä, fluoria, klooria tai bromia, n on 1, R_2 merkitsee vetyä, C_1-C_4-alkyyliä, C_2-C_3-alkynyyliä, ryhmää COR_5, $CON(R_5)R_6$ tai $COOR_6$, R_3 ja R_4 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, syklopropyyliä tai metyylisyklopropyyliä ja toinen R_3:sta ja R_4:stä voi olla myös C_1-C_3-alkyyli, R_5 merkitsee vetyä, C_1-C_6-alkyyliä, fenyyliä tai kerran fluorilla, kloorilla, bromilla tai metyylillä substituoitua fenyyliä ja R_6 merkitsee C_1-C_3-alkyyliä.

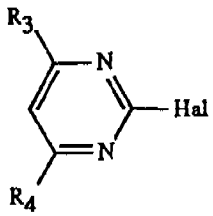
3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kaavan I yhdisteet, joissa R_1 merkitsee vetyä, fluoria tai klooria, n on 1, R_2 merkitsee vetyä, C_1-C_3-alkyyliä, ryhmää COR_5, $CON(R_5)R_6$ tai $COOR_6$, R_3 ja R_4 merkitsevät toisistaan riippumatta

syklopropyyliä tai metyylisyklopropyyliä ja toinen R_3:sta ja R_4:stä voi olla myös C_1-C_3-alkyyli, R_5 merkitsee vetyä tai C_1-C_4-alkyyliä ja R_6 merkitsee C_1-C_3-alkyyliä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaavan I yhdiste, joka on jokin seuraavista:
N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiini,
N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-3-fluorifenyylihydroksyyliamiini,
O-asetyyli-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiini,
O-pivaloyyli-N-(4-metyyli-6-syklopropyylipyrimidinyyli-2)-fenyylihydroksyyliamiini.

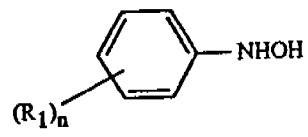
5. Menetelmä kaavan I mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

A) kaavan II



(II)

mukainen pyrimidinyylihalogenidi saatetaan reagoimaan kaavan III

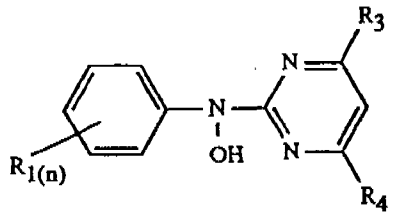


(III),

mukaisen fenyylihydroksyyliamiinin kanssa, joissa symboleilla R_1, R_3 ja R_4 ja n on kaavan I yhteydessä esitetyt merkitykset ja Hal merkitsee halogeenia, etenkin klooria tai bromia, hapon läsnäollessa inerteissä orgaanisissa

liuottimissa -30° - 100°C:n, etenkin 0° - 50°C:n lämpötiloissa ja

B) näin saatu kaavan Ia



(Ia)

mukainen yhdiste saatetaan reagoimaan

C) kaavan IV

$$R_2 - X \qquad (IV)$$

mukaisen yhdisteen kanssa, joissa symboleilla R_1, R_2, R_3, R_4 ja n on kaavan I yhteydessä esitetyt merkitykset ja X merkitsee halogeenia, etenkin klooria tai bromia, tai imidatsolyylitähdettä, tai

D) kaavan V

$$(R_5CO)_2O \qquad (V)$$

mukaisen anhydridin tai

E) kaavan VI

$$R_5-N=C=O \qquad (VI)$$

mukaisen isosyanaatin kanssa, inerteissä orgaanisissa liuottimissa -20° - 150°C:n lämpötiloissa ja reaktioiden (C) ja (D) suhteen happoa sitovan aineen läsnäollessa.

6. Aine vahingollisten mikro-organismien aiheuttaman taudin torjumiseksi tai ehkäisemiseksi, t u n n e t t u sii-

tä, että se sisältää aktiivisena komponenttina vähintään yhtä patenttivaatimuksen 1 mukaista kaavan I yhdistettä yhdessä sopivan kantoaineen kanssa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aktiivisena komponenttina vähintään yhtä patenttivaatimuksen 2 mukaista kaavan I yhdistettä.

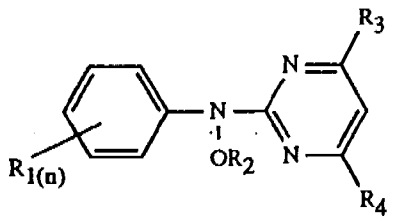
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aktiivisena komponenttina vähintään yhtä patenttivaatimuksen 3 mukaista kaavan I yhdistettä.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aktiivisena komponenttina vähintään yhtä patenttivaatimuksen 4 mukaista kaavan I yhdistettä.

10. Menetelmä viljelykasvien fytopatogeenisten mikro-organismien aiheuttaman taudin torjumiseksi tai ehkäisemiseksi, t u n n e t t u siitä, että kasviin, kasvin osille tai niiden kasvupaikoille levitetään vaikuttavana aineena patenttivaatimuksen 1 mukaista kaavan I yhdistettä.

Patentkrav

1. Föreningar med formeln I



(I)

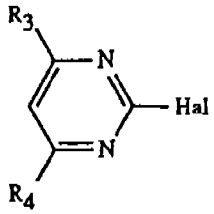
och syraadditionssalter av föreningar med formeln I, i vilken formel R_1 betecknar väte eller halogen, n är 1, R_2 betecknar väte, C_1-C_6-alkyl, med cyano substituerad C_1-C_3-alkyl, eller C_2-C_5-alkynyl, bensyl, en grupp COR_5, $CON(R_5)R_6$, $CO(OR_6)$ eller $Si(R_6)_3$, R_3 och R_4 betecknar oberoende av varandra väte, cyklopropyl eller metylcyklopropyl och en av R_3 och R_4 kan också vara C_1-C_5-alkyl, R_5 betecknar väte, C_1-C_6-alkyl, fenyl eller 1 - 3 gånger med halogen eller C_1-C_3-alkyl substituerad fenyl och R_6 betecknar C_1-C_6-alkyl, väte eller fenyl.

2. Föreningar med formeln I enligt patentkravet 1, i vilka R_1 betecknar väte, fluor, klor eller brom, n är 1, R_2 betecknar väte, C_1-C_4-alkyl, C_2-C_3-alkynyl, en grupp COR_5, $CON(R_5)R_6$ eller $COOR_6$, R_3 och R_4 betecknar oberoende av varandra väte, cyklopropyl eller metylcyklopropyl och en av R_3 och R_4 kan också vara C_1-C_3-alkyl, R_5 betecknar väte, C_1-C_6-alkyl, fenyl eller en gång med fluor, klor, brom eller metyl substituerad fenyl och R_6 betecknar C_1-C_3-alkyl.

3. Föreningar med formeln I enligt patentkravet 1, i vilka R_1 betecknar väte, fluor eller klor, n är 1, R_2 betecknar väte, C_1-C_3-alkyl, en grupp COR_5, $CON(R_5)R_6$ eller $COOR_6$, R_3 och R_4 betecknar oberoende av varandra cyklopropyl eller metylcyklopropyl och en av R_3 och R_4 kan också vara C_1-C_3-alkyl, R_5 betecknar väte eller C_1-C_4-alkyl och R_6 betecknar C_1-C_3-alkyl.

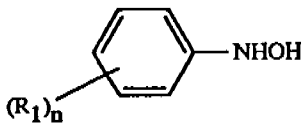
4. En förening med formeln I enligt patentkravet 1, som är en av de följande:
N-(4-metyl-6-cyklopropylpyrimidinyl-2)-fenylhydroxylamin,
N-(4-metyl-6-cyklopropylpyrimidinyl-2)-3-fluorfenylhydroxylamin,
O-acetyl-N-(4-metyl-6-cyklopropylpyrimidinyl-2)-fenylhydroxylamin,
O-pivaloyl-N-(4-metyl-6-cyklopropylpyrimidinyl-2)-fenylhydroxylamin.

5. Förfarande för framställning av föreningar med formeln I, k ä n n e t e c k n a t därav, att
A) en pyrimidinylhalogenid med formeln II



(II)

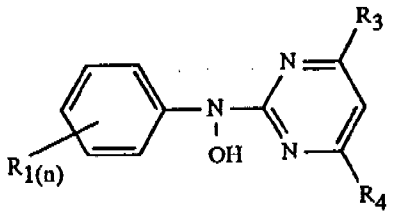
omsättes med en fenylhydroxylamin med formeln III



(III),

i vilka symbolerna R_1, R_3 och R_4 och n har de i formeln I angivna betydelserna och Hal betecknar halogen, företrädesvis klor eller brom, i närvaro av en syra i inerta organiska lösningsmedel i temperaturer av -30° - 100°C, företrädesvis 0° - 50°C, och

B) en så erhållen förening med formeln Ia



(Ia)

omsättes med

C) en förening med formeln IV

$$R_2 - X \qquad (IV)$$

i vilka symbolerna R_1, R_2, R_3, R_4 och n har de vid formeln I angivna beteckningarna och X betecknar halogen, företrädesvis klor eller brom, eller en imidazolylrest, eller

D) en anhydrid med formeln V

$$(R_5CO)_2O \qquad (V)$$

eller

E) en isocyanat med formeln VI

$$R_3-N=C=O \qquad (VI)$$

i inerta organiska lösningsmedel i temperaturer av -20° - 150°C, och vid reaktionerna (C) och (D) i närvaro av ett syrabindande medel.

6. Medel för att bekämpa eller förhindra en sjukdom förorsakad av skadliga mikroorganismer, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller som aktiv komponent minst en förening med formeln I enligt patentkravet 1 tillsammans med en lämplig bärare.

7. Medel enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller som aktiv komponent minst en förening med formeln I enligt patentkravet 2.

8. Medel enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller som aktiv komponent minst en förening med formeln I enligt patentkravet 3.

9. Medel enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller som aktiv komponent minst en förening med formeln I enligt patentkravet 4.

10. Metod för att bekämpa eller förhindra en sjukdom förorsakad av fytopatogena mikroorganismer hos kulturväxter, k ä n n e t e c k n a d därav, att på en växt, på delar av en växt eller på deras växtort appliceras som aktivämne en förening med formeln I enligt patentkravet 1.