

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 791212 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 791212

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.04.1979**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.04.1979**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

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

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

18.04.1978 DE P_28_16_817.4

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Büchel, Karl Heinz, BRD, SAKSA, (DE)

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

3 • Frohberger, Paul-Ernst, BRD, SAKSA, (DE)

4 • Krämer, W., BRD, SAKSA, (DE)

5 • Timmler, Helmut, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Oksimimo-triaatsolyyli-etaaneja, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö sienimyrkkyinä.

Oximimo-triazolyl-etaner, förfarande för deras framställning och deras användning såsom fungicider.

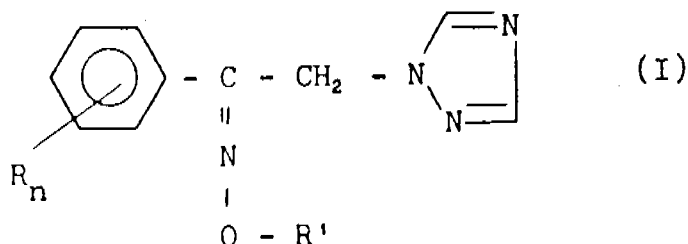
Bayer Aktiengesellschaft; Leverkusen, Länsi-Saksa

Oksimino-triatsolyyli-etaaneja, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö sienenmyrkkyinä - Oximino-triazolyl-etaner, förfarande för deras framställning och deras användning såsom fungicider

Tämä keksintö koskee uusia oksimino-triatsolyyli-etaaneja, menetelmää niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttöä sienenmyrkkyinä.

On jo ollut tunnettua, että imidatsolyyli-oksiimieettereillä ja niiden suoloilla, kuten esimerkiksi 1-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(imidatsol-1-yyli)-0-(2,4-diklooribentsyyli)-etanoni-oksiimi-nitraatilla on sienenmyrkkyominaisuuksia (vrt. DT-OS 26 57 578). Niiden vaikutus ei kuitenkaan, etenkin pienin käyttömäärin ja -konentraatioin, ole aina tyydyttävä.

Nyt on keksitty uusia oksimino-triatsolyyli-etaaneja, joiden yleiskaava on:



jossa

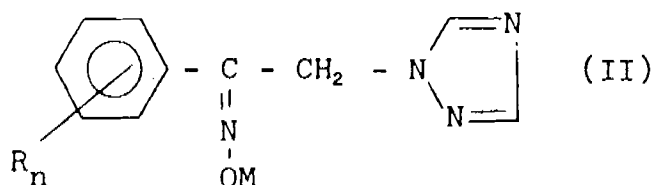
R vastaa halogeenia, alkyyliä, alkoksia, alkyyllitio-ryhmää, alkyyylisulfonyyliä, halogeenialkyyliä, nitroa, syaanoa, mahdollisesti substituoitua fenyyliä tai mahdollisesti substituoitua fenoksia;

R' vastaa alkyyliä, alkenyyliä, alkinyyliä, mahdollisesti substituoitua bentsyyliä tai mahdollisesti substituoitua styryyliä ja

n vastaa kokonaislukuja 0-3, ja niiden fysiologisesti hyväksyttäviä happoadditiosuoloja ja metallisuola-komplekseja. Niillä on voimakkaita sienenmyrkkyminai-suuksia.

Kaavan (I) mukaiset yhdisteet voivat esiintyä syn- tai anti-muodossa, lähinnä niitä saadaan molempien muotojen seoksina.

Kaavan (I) mukaisia oksimino-triatsolyyli-etaaneja saadaan annettaessa oksiimisuolojen, joiden kaava on:



jossa

R:llä ja n:llä on edellä mainittu merkitys ja vastaa alkali-metallia, kvaternääristä ammonium- tai fosfonium-ryhmää; reagoida halogenidin kanssa, jonka kaava on:

R'-Hal

(III)

jossa

R':lla on edellä mainittu merkitys ja

Hal vastaa klooria tai bromia;

laimentimen läsnäollessa.

Keksinnön mukaisesti saatavat kaavan (I) mukaiset oksimino-triatsolyyli-etaanit voidaan edelleen muuttaa, antamalla niiden reagoida happojen kanssa, suoloiksi, tai antamalla niiden reagoida metallisuolojen kanssa vastaaviksi metallikomplekseiksi.

Keksinnön mukaisilla oksimino-triatsolyyli-etaaneilla on yllättäen huomattavasti suurempi sienenmyrkkyvaikutus, erityisesti kasvihome- ja ruostehomelajeihin, kuin nykyisen tekniikan tuntemilla imidatsolyyli-oksiimi-eettereillä, kuten esimerkiksi 1-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(imidatsol-1-yyli)-0-(2,4-diklooribentsyyli)-etanonioksiimilla, jotka ovat kemiallisesti ja vaikutukseltaan niitä lähellä olevia aineita. Keksinnön mukaiset vaikutusaineet merkitsevät siten teknillistä parannusta.

Kaava (I) määrittelee yleisesti keksinnön mukaiset oksimino-triatsolyylietaanit. Tässä kaavassa R vastaa lähinnä halogeenia, erityisesti fluoria, klooria ja bromia; nitroa ja syaanoa; edelleen lähinnä alkyyliä ja alkyyli-sulfonyyliä, joissa on 1-4 hiiliatomia, alkoksia ja alkyyli-tio-ryhmää, joissa on 1-2 hiiliatomia sekä halogeenialkyyliä, jossa on enintään 4 hiiliatomia ja enintään 5 halogeeniatomia, erityisesti enintään 2 hiiliatomia ja enintään 3 samanlaista tai erilaista halogeeniatomia, jolloin halogeeniatomeina tulevat kysymykseen lähinnä fluori ja kloori ja esimerkkinä halogeenialkyylistä mainittakoon erityisesti trifluorimetyyli. R vastaa lisäksi lähinnä mahdollisesti yhden tai useamman samanlaisen tai erilaisen substituentin sisältävää fenyyliä tai fenoksia, jolloin substituentteina tulevat kysymykseen lähinnä: halogeeni, erityisesti fluori, kloori ja bromi; syaano, nitro, sekä halogeenialkyyli, jossa on enintään 2 hiiliatomia ja enintään 3 samanlaista halogeeniatomia, jolloin halogeeniatomeina tulevat kysymykseen lähinnä fluori ja kloori ja esimerkkinä halogeenialkyylistä mainittakoon erityisesti trifluorimetyyli. R' vastaa alkyyliä, alkenyyliä ja alkinyyliä, joissa kussakin on enintään 4 hiiliatomia

sekä mahdollisesti yhden tai useamman samanlaisen tai erilaisen substituentin sisältävää bentsyyliä tai styryyliä, jolloin substituentteina tulevat kysymykseen lähinnä: halogeeni, erityisesti fluori, kloori ja bromi; syaano, nitro, amino, alkyylili, jossa on 1-4 hiiliatomia, fenyyli, fenoksi ja halogeenialkyylili, jossa on enintään 2 hiiliatomia ja enintään 3 samanlaista tai erilaista halogeeniatomia, jolloin halogeeniatomeina tulevat kysymykseen erityisesti fluori ja kloori ja esimerkkinä halogeenialkyylistä mainittakoon erityisesti trifluorimetyyli. Luvulla n on lähinnä keksinnön määrittelyssä ilmoitettu merkitys.

Aivan erityisen ensisijaisia ovat ne kaavan (I) mukaiset oksiminotriatsolyyli-etaanit, joissa R vastaa klooria, bromia, fenyyliä, kloorifenyyliä, bromifenyyliä, nitrofenyyliä, fenoksia, kloorifenoksia, bromifenoksia tai nitrofenoksia; n vastaa lukuja 1 tai 2 ja R' vastaa metyyliä, etyyliä, n-propyyliä, isopropyyliä, n-butyliä, isobutyliä, sek.-butyyliä tai tert.-butyyliä; allyyliä, 2-metyyliallyyliä; propargyyliä; bentsyyliä, jossa mahdollisesti on substituentteina yksi tai kaksi klooria, bromia, nitroa, metyyliä, etyyliä, fenyyliä tai fenoksia; sekä mahdollisesti yksi tai kaksi kloorisubstituenttia sisältävää styryyliä.

Valmistusesimerkeissä ja taulukon 1 esimerkeissä esitettyjen yhdisteiden lisäksi mainittakoon erikseen seuraavat yhdisteet:

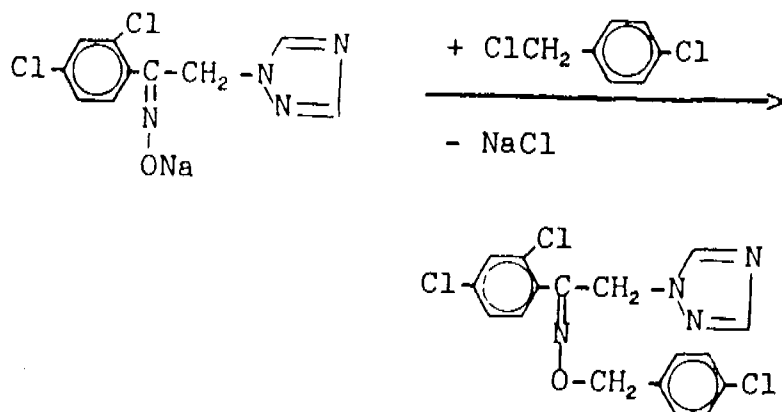
- 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
- 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
- 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(propargyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
- 1-(4-kloorifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
- 1-(4-kloorifenyyli)-1-(4-klooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
- 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(2,6-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
- 1-(4-kloorifenyyli)-1-(2,6-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
- 1-(4-kloorifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,

1-(4-fenoksifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-
 yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-tri-
 atsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-
 2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(4-nitrobentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(4-aminobentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(metyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-
 yyli)-etaani,
 1-(4-bromifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-
 etaani,
 1-(4,4'-klooribifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-(4-klooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-
 1-yyli)-etaani,
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-(2,6-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(metyylioksimino)-2-(1,2,4-triat-
 sol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-(propargyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-
 1 yyli)-etaani,
 1-(4-bromifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-bromifenoksifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-1-
 (4,4'-bromifenoksifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-
 1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-bromifenoksifenyyli)-1-(4-klooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(2-klooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(butyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-
 yyli)-etaani,

1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(3,4-diklooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(3-nitrobentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-bromifenoksifenyyli)-1-(3,6-diklooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-bromifenyyli)-1-(4-klooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-tri-
 atsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-klooribifenyyli)-1-(2,6-diklooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(2-metyyliallyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-klooribifenyyli)-1-(4-klooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(4-klooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(2,6-diklooribentsyylioksimino)-
 2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(2-metyyliallyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(propargyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(2-klooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(3,4-diklooribentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(3-nitrobentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-nitrofenoksifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-tri-
 atsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(4-metyylibentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(3-fenoksibentsyylioksimino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(3-fenoksibentsyylioksimino)-2-
 (1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(4-metyylibentsyyliamino)-2-(1,2,4-
 triatsol-1-yyli)-etaani,

1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(styryylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-bifenyylyyli)-1-(styryylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-klooribifenyylyyli)-1-(styryylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-(styryylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(styryylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(2,4-diklooristirylylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-klooribifenyylyyli)-1-(2,4-diklooristirylylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-(2,4-diklooristirylylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(3,4-dikloorifenyyli)-1-(2,4-diklooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(3,4-dikloorifenyyli)-1-(butoksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(3,4-dikloorifenyyli)-1-(allyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani.

Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaanin natriumalkano-
 laattia ja 4-klooribentsyylikloridia, reaktion kulku voidaan esit-
 tää seuraavan kaavion avulla:

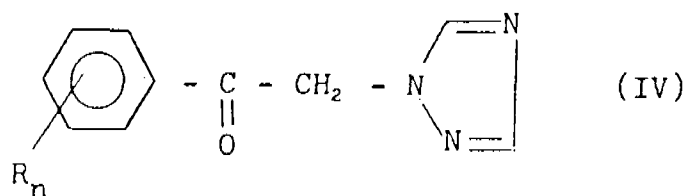


Yleiskaava (II) määrittelee lähtöaineina käytettävät oksimi-
 no-etylaatit. Tässä kaavassa R vastaa lähinnä halogeenia, erityi-

sesti fluoria, klooria ja bromia; nitroa ja syaanoa; edelleen lähinnä alkyyliä ja alkyyli-sulfonyyliä, jossa on 1-4 hiiliatomia, alkoksia ja alkyyli-tio-ryhmää, jossa on 1-2 hiiliatomia sekä halogeenialkyyliä, jossa on enintään 4 hiiliatomia ja enintään 5 halogeeniatomia, erityisesti enintään 2 hiiliatomia ja enintään 3 samanlaista tai erilaista halogeeniatomia, jolloin halogeeniatomeina tulevat kysymykseen lähinnä fluori ja kloori ja esimerkkinä halogeenialkyylistä mainittakoon erityisesti trifluorimetyyli. R vastaa lisäksi lähinnä mahdollisesti yhden tai useamman, samanlaisen tai erilaisen substituentin sisältävää fenyyliä tai fenoksia, jolloin substituentteina tulevat kysymykseen lähinnä: halogeeni, erityisesti fluori, kloori ja bromi; syaano, nitro, sekä halogeenialkyyli, jossa on enintään 2 hiiliatomia ja enintään 3 samanlaista tai erilaista halogeeniatomia, jolloin halogeeniatomeina tulevat kysymykseen lähinnä fluori ja kloori ja esimerkkinä halogeenialkyylistä mainittakoon erityisesti trifluorimetyyli. Luvulla n on lähinnä keksinnön määrittelyssä ilmoitettu merkitys. M vastaa lähinnä alkalimetalleja litium, natrium ja kalium. M vastaa lisäksi lähinnä seuraavia kvaternäärisiä ammoniumryhmiä: tetrabutyyliammonium, N-bentsyyli-N,N,N-trimetyyliammonium, heksadekyyli-trimetyyliammonium, 2-hydroksi-etyyli-trimetyyliammonium, tetraetyyliammonium, tetrametyyliammonium, tetra-n-propyyli-ammonium, (syklopropyyli-metyyli)-trimetyyliammonium, metyyli-trioktyyliammonium, N-fenyyli-N,N,N-trimetyyliammonium, N-(4-metyylibentsyyli)-N,N,N-trimetyyliammonium, N-bentsyyli-N,N-dimetyyli-N-dodekyyli-ammonium, N,N-dibentsyyli-N,N-dimetyyli-ammonium, bentsyyli-dimetyyli-n-heksadekyyli-ammonium, bentsyyli-dimetyyli-tetradekyyliammonium, bentsyyli-tributyyli-ammonium, bentsyyli-trietyyli-ammonium, butyyli-tripropyyli-ammonium, oktadekyyli-trimetyyli-ammonium, tetraheksyyli-ammonium, tetraoktyyli-ammonium, tetra-pentyyli-ammonium, trikapryylimetyyli-ammonium ja heksadekyyli-pyridinium sekä lähinnä seuraavia fosfoniumryhmiä: tetrafenyyli-fosfonium, heksadekyyli-tributyyli-fosfonium, etyyli-trifenyyli-fosfonium tai metyyli-trifenyyli-fosfonium.

Kaavan (II) mukaiset oksimino-etylaatit eivät ole vielä tunnettuja. Niitä voidaan kuitenkin valmistaa yleisesti tunnetulla tavalla ja menetelmällä antamalla vastaavien oksiimien reagoida sopi-

vien vahvojen emästen kuten alkalimetalliamidien tai -hydridien, kvaternääristen ammoniumhydroksidien tai fosfoniumhydroksidien kanssa neutraalissa liuottimessa. Myöskään oksiimit, jotka ovat lähtöaineina valmistettaessa kaavan (II) mukaisia oksimino-etylaatteja, eivät ole vielä tunnettuja. Niitä saadaan antamalla etanonien, joiden kaava on:



jossa R:llä ja n:llä on edellä mainittu merkitys, lämpötilojen ollessa välillä 20-100°C, lähinnä välillä 50-80°C. Hydroksyyliaminiä käytetään tällöin lähinnä suolojensa muodossa, erityisesti hydrokloridina, mahdollisesti happoa sitovan aineen kuten esimerkiksi natriumasetaatin läsnäollessa. Eristäminen tapahtuu siten, että reaktion aikana syntynyttä tuotetta käsitellään edelleen, mahdollisesti liuottimen poistislaamisen jälkeen, tavanomaisin menetelmin (vertaa myös valmistusesimerkkeihin).

Lähtöaineina käytettävä kaavan (IV) mukaiset etanonit ovat tunnettuja (vertaa DT-OS 24 31 407 /LeA 15 735/) tai niitä saadaan siinä selostetuin menetelmin, esim. antamalla vastaavien halogeeniketonien reagoida 1,2,4-triatsolien kanssa happoa sitovan aineen läsnäollessa (vertaa myös valmistusesimerkkeihin). Tähän tarvittavat halogeeniketonit ovat tunnettuja (vertaa Bulletin de la Société Chimique de France 1955, sivut 1363-1383). Vielä tuntemattomia aineita voidaan valmistaa siinä selostetuin menetelmin (verrattakoon myös tällöin US-patenttiselitykseen 3 679 697 ja selitykseen DT-OS 20 63 857).

Esimerkkeinä oksiimeista, joihin keksinnön mukaisesti lähtöaineina käytettävät kaavan (II) mukaiset oksimino-etylaattit perustuvat, mainittakoon:

1-(4-kloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(3,4-dikloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-bromifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-nitrofenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-syaanifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2-metyylifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2-metoksifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2-etyyli-4-kloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2-etyylitiofenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-metyylisulfonyylifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(2,4,5-trikloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-bifenylyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-klooribifenylyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-bromibifenylyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-nitrobifenylyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-kloorifenoksifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-bromifenoksifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani,
 1-(4,4'-nitrofenoksifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani.

Kaava (III) määrittelee yleisesti lisäksi lähtöaineina käytettävät halogenidit. Tässä kaavassa R' vastaa lähinnä alkyylia, alkenyyliä ja alkinyyliä, joissa kussakin on enintään 4 hiili-

atomia sekä mahdollisesti yhden tai useamman samanlaisen tai erilaisen substituentin sisältävää bentsyyliä tai styryyliä, jolloin substituentteina tulevat kysymykseen lähinnä: halogeeni, erityisesti fluori, kloori ja bromi; syaano, nitro, amino, alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia, fenoksi ja halogeenialkyyli, jossa on enintään 2 hiiliatomia ja enintään 3 samanlaista tai erilaista halogeeniatomia, jolloin halogeeniatomeina tulevat kysymykseen erityisesti fluori ja kloori ja esimerkkinä halogeenialkyylistä mainittakoon erityisesti trifluorimetyyli.

Kaavan (III) mukaiset halogenidit ovat yleisesti tunnettuja orgaanisen kemian yhdisteitä. Esimerkkeinä mainittakoon: metyylikloridi ja -bromidi, etyylikloridi ja -bromidi, n-propyylikloridi ja -bromidi, isopropyylikloridi ja -bromidi, n-butylikloridi ja -bromidi, tert.-butyylikloridi ja -bromidi, allylikloridi ja -bromidi, 2-metyyliallylikloridi ja -bromidi, 4-klooribentsyylikloridi ja -bromidi, 2,4-diklooribentsyylikloridi ja -bromidi, 2-klooribentsyylikloridi ja -bromidi, 3,4-diklooribentsyylikloridi ja -bromidi, 3-nitrobentsyylikloridi ja -bromidi, 4-metyylibentsyylikloridi ja -bromidi, 3-fenoksibentsyylikloridi ja -bromidi, 4-fenoksibentsyylikloridi ja -bromidi, 4-fenyylibentsyylikloridi ja -bromidi, styrylikloridi ja -bromidi, 2,4-diklooristyyrylikloridi ja -bromidi, propargyylikloridi ja -bromidi.

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden happoadditiosuolojen valmistuksessa tulevat kysymykseen kaikki fysiologisesti hyväksyttävät hapot. Näitä ovat lähinnä halogeenivetyhapot, kuten esim. kloorivetyhappo ja bromivetyhappo, erityisesti kloorivetyhappo, edelleen fosforihappo, typpihappo, rikkihappo, mono- ja difunktioidet karbonihapot ja hydroksikarbonihapot, kuten esim. etikkahappo, maleiinihappo, meripihkahappo, fumaarihappo, viinihappo, sitruunahappo, selisyyliahappo, sorbiinihappo, maitohappo, sekä sulfonihapot, kuten esim. p-tolueenisulfonihappo ja 1,5-naftaliinidisulfonihappo.

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden suoloja voidaan saada yksinkertaisella tavalla tavanomaisin suolanmuodostusmenetelmin, esim. liuottamalla kaavan (I) mukainen yhdiste sopivaan neutraaliin liuottimeen ja lisäämällä siihen happoa, esim. kloorivetyhappoa, ja eristämällä tunnetulla tavalla, esim. suodattamalla, ja puhdistamalla haluttaessa pesemällä neutraalilla orgaanisella liuottimella.

Valmistettaessa kaavan (I) mukaisten yhdisteiden metalli-suola-komplekseja tulevat kysymykseen lähinnä pääryhmien II-IV ja sivuryhmien I ja II sekä IV-VIII metallien suolat, jolloin esimerkkeinä mainittakoon kupari, sinkki, mangaani, magnesium, tina, rauta ja nikkeli. Suolojen anioneina tulevat kysymykseen fysiologisten happojen johdannaiset. Näitä ovat lähinnä halogeenivetyhapot, kuten esim. kloorivetyhappo ja bromivetyhappo, edelleen fosforihappo, typpihappo ja rikkihappo. Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden metallisuolakomplekseja voidaan saada yksinkertaisella tavalla tavanomaisin menetelmin, kuten esim. liuottamalla metallisuola alkoholiin, esim. etanoliin, ja lisäämällä liuos kaavan (I) mukaisen yhdisteen joukkoon. Metallisuolakompleksit voidaan eristää tunnetulla tavalla, esim. suodattamalla, ja puhdistaa tarvittaessa kiteyttämällä uudelleen.

Keksinnön mukaisessa reaktiossa laimentimena tulevat kysymykseen neutraalit orgaaniset liuottimet. Näitä ovat lähinnä eetterit, kuten dietyylieetteri ja dioksaani; aromaattiset hiilivedyt, kuten tolueeni ja bentseeni; eräissä tapauksissa myös klooratut hiilivedyt kuten kloroformi, metyleenikloridi tai tetrakloorimetaani; samoin kuin heksametyylifosforihappo-triamidi.

Reaktiolämpötilat voivat vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä suoritus tapahtuu lämpötilavälillä $20-150^{\circ}\text{C}$, lähinnä huoneen lämpötilassa. Eräissä tapauksissa on edullista, että työn suoritus tapahtuu liuottimen kiehumislämpötilassa, esimerkiksi välillä $60-100^{\circ}\text{C}$.

Keksinnön mukaista menetelmää suoritettaessa mooliin kaavan (II) mukaista oksimino-etylaattia lisätään lähinnä 1-3 moolia kaavan (III) mukaista halogenidia. Lopputuotteiden eristämiseksi liuotin poistetaan reaktioseoksesta ja jäännökseen lisätään vettä ja orgaanista liuotinta. Orgaaninen faasi erotetaan, sitä käsitellään ja puhdistetaan edelleen tavalliseen tapaan; haluttaessa valmistetaan suolaa.

Ensisijaisessa suoritusmuodossa menetellään tarkoituksenmukaisuussyistä siten, että lähtöaineena käytetään 1-fenyyl-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani-johdannaista, jälkimmäinen muutetaan sopivassa neutraalissa orgaanisessa liuottimessa alkali-metallihydridin tai alkalimetalli-amidin avulla kaavan (II) mukai-

seksi oksimino-etylaatiksi, ja jälkimmäisen annetaan eristämättä reagoida heti kaavan (III) mukaisen halogenidin kanssa, jolloin alkalihalogenidin lohjetessa saadaan yhdessä työvaiheessa kaavan (I) mukaisia keksinnön mukaisia yhdisteitä.

Edelleen erään ensisijaisen suoritusmuodon mukaisesti kaavan (II) mukaisten oksimino-etylaattien tarkoituksenmukainen valmistus sekä keksinnön mukainen reaktio suoritetaan kaksifaasisessa systeemissä, kuten esimerkiksi vesipitoisessa natron- tai kalilipeä/tolueeni tai metyleeniklorid-seoksessa lisäämällä 0,01 moolia - 1 mooli faasinvaihto-katalyyttiä, kuten esimerkiksi ammonium- tai fosfoniumyhdisteitä, jolloin orgaanisessa faasissa tai rajapinnalla syntyy etylaatteja ja nämä reagoivat orgaanisessa faasissa olevien halogenidien kanssa.

Keksinnön mukaisilla vaikutusaineilla on voimakas sienenmyrkkyyvaikutus. Sienien torjumiseen tarvittavin konsentraatioinne eivät vahingoita viljeltyjä kasveja. Tämän vuoksi ne soveltuvat käytettäväksi kasvinsuojeluaineina sienien torjumiseksi. Kasveja suojeltaessa sienenmyrkkijä käytetään Plasmodiophora-sienien, munasienien, Chytridio-sienien, Zygo-sienien, kotelosienien, kantasienien, deuterio-sienien torjuntaan.

Keksinnön mukaisten vaikutusaineiden vaikutusspektri on laaja ja niitä voidaan käyttää loissieniä vastaan, jotka saastuttavat kasvien maanpäällisiä osia ja käyvät kasvien kimppuun maastakäsin, samoin kuin siementen välityksellä kulkeutuvia taudinaiheuttajia vastaan. Niillä on erityisen hyvä loissienien vastainen vaikutus kasvien maanpäällisissä osissa.

Kasvinsuojeluaineina keksinnön mukaisia vaikutusaineita voidaan erityisen hyvällä menestyksellä käyttää Ventura-lajien torjuntaan, kuten esim. omenaruven aiheuttajaa (*Fusicladium dendriticum*), Podosphaeralajeja, kuten esim. aidon omenanhärmäsienen (*Podosphaera leucotricha*) aiheuttajaa sekä viljatauteja kuten viljan härmäsientä ja ohran härmäsientä vastaan.

Lisäksi viitattakoon aineiden osittaiseen systeemiseen vaikutukseen. Siten kasveja onnistutaan suojelemaan sienien hyökkäyksiä vastaan jos vaikutusainetta levitetään maan pinnalle ja kasvien maanpinnan yläpuolisiin tyviosiin.

Siemenen peitaussaineena käytettynä keksinnön mukaiset yhp

disteet tehoavat siementen välityksellä kulkeutuviin sienikasvitauteihin ja etenkin desinfioimalla siemenen pinta, esim. ohran juovatautia vastaan, kuten myös systeemisesti siemenen sisäosien sienitaudin aiheuttajaa kuten vehnä- ja ohranokea vastaan. Lisäksi peittaamalla siementä itiöihin saadaan aikaan systeeminen suojavaikutus sieni-infektioita, esim. härmäsientä vastaan.

Keksinnön mukaisia vaikutusaineita voidaan käyttää kasvin-suojeluaineina siemenen tai maan käsittelyyn ja kasvien maanpinnan yläpuolisten osien käsittelyyn.

Vaikutusaineet voidaan muuttaa tavanomaisiksi seoksiksi kuten liuoksiksi, emulsioiksi, ruiskutettaviksi jauheiksi, suspensioiksi, jauheiksi, pölytteiksi, vaahtotuotteiksi, pastoiksi, liukoisiksi jauhoiksi, rakeiksi, aerosoleiksi, suspensio-emulsio-konsentraateiksi, siemenpuutereiksi, vaikutusaineella imeytetyiksi luonnontuote- ja synteettispohjaisiksi aineiksi, polymeeriaineisiin mikrokapseloituiksi aineiksi ja siemenen päällystemassoiksi, edelleen polttoainepanosten kuten savupanosten, -rasioiden, -spiraalien ja vastaavien tuotteiden yhteydessä käytettäväksi seoksiksi sekä ULV-kylmä- ja lämminsumutus-seoksissa käytettäväksi valmisteiksi.

Näitä seoksia valmistetaan tunnetulla tavalla, esim. sekoittamalla vaikutusaineita laimentimien kanssa, siis nestemäisten liuottimien, paineenalaisena olevien nesteytettyjen kaasujen ja/tai kiinteiden kantajien kanssa, käyttämällä tarvittaessa pinta-aktiivisia aineita, siis emulgaattoreita ja/tai dispergointiaineita ja/tai vaahtoamista aiheuttavia aineita. Käytettäessä laimentimena vettä apuliuottimina voidaan käyttää myös orgaanisia liuottimia. Nestemäisinä liuottimina tulevat kysymykseen pääasiallisesti: aromaattit kuten ksyleeni, tolueeni, tai alkyylinaftaliinit, klooratut aromaattit tai klooratut alifaattiset hiilivedyt kuten klooribentseenit, kloorietyleenit tai metyleenikloridi, alifaattiset hiilivedyt kuten sykloheksaani tai paraffiinit, esim. maaöljyfraktiot, alkolit, kuten butanoli tai glykoli sekä niiden eetterit ja esterit, ketonit, kuten asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutyryliketoni tai sykloheksanoni, vahvasti polaariset liuottimet, kuten dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi, sekä vesi; nesteytettyillä kaasumaisilla laimentimilla tai kantajilla tarkoitetaan sellaisia

nestettä, jotka normaalilämpötilassa ja normaalipaineessa ovat kaasuja, esim. aerosoli-generaattorikaasu, kuten halogeenihiilivedyt sekä butaani, propaani, typpi ja hiilidioksidi; kiinteinä kantajina tulevat kysymykseen: esim. luonnon kivijauheet, kuten kaoliinit, savimaat, talkki, liitu, kvartsi, attapulgiitti, montmorillonitti tai piimaat ja synteettiset kivijauheet, kuten erittäin hienojakoinen piihappo, aluminiumoksidi ja silikaatit; kiinteinä rakeiden kantajina tulevat kysymykseen: esim. murskatut ja fraktioidut luonnon mineraalit kuten kalsiitti, mormori, hohkakivi, merenvaha, dolomiitti sekä synteettiset rakeet, jotka on valmistettu epäorgaanisista ja orgaanisista jauheista, sekä orgaanisista aineista kuten sahajauhoista, kookospähkinäkuorista, maissintähkistä ja tupakanvarsista valmistetut rakeet. Emulgointi- ja/tai vaahtoa muodostavina aineina tulevat kysymykseen: esim. ionittomat ja anioniset emulgaattorit, kuten polyoksietyleenirasvahappo-esterit, polyoksietyleenirasva-alkoholi-eetterit, esim. alkyyliryylipolyglykolieetterit, alkyylisulfonaatit, alkyylisulfaattit, alyylisulfonaatit sekä munavalkuaishydrolysaatit; dispergointiaineina tulevat kysymykseen: esim. ligniini-sulfiitti-jätelipeät ja metyyliiselluloosa.

Seoksissa voidaan käyttää tartunta-aineita kuten karboksi-metyyliiselluloosaa, luonnosta saatavia ja synteettisiä jauhemaisia, jyväisiä tai lateksin muodossa olevia polymeerejä, kuten arabikumia, -polyvinyylialkoholia, polyvinyyliasetaattia.

Valmisteissa voidaan käyttää myös väriaineita kuten epäorgaanisia pigmenttejä, esim. rautaoksidia, titaanioksidia, ferrosyaanisinistä ja orgaanisia väriaineita, kuten alitsariini-, atso-li-metalliftaalisyaniini-väriaineita ja hivenravinteita kuten raudan, mangaanin, boorin, kuparin, koboltin, molybdeenin ja sinkin suoloja.

Seokset sisältävät vaikutusainetta yleensä 0,1-95 painoprosenttia, lähinnä 0,5-90 %.

Keksinnön mukaiset vaikutusaineet voivat olla seoksissa seoksena muiden tunnettujen vaikutusaineiden kuten sienemyrkköjen, hyönteismyrkköjen, punkkimyrkköjen, sukkulamatoja hävittävien aineiden, rikkiruohomyrkköjen, lintujen ruokahalua ehkäisevien aineiden, kasvuaineiden, kasvien ravinneaineiden ja maaperän rakennetta parantavien aineiden kanssa.

Vaikutusaineita voidaan käyttää sellaisinaan, seoksinaan tai niistä edelleen laimentamalla valmistettuina käyttömuotoina, kuten käyttövalmiina liuoksina, emulsioina, suspensioina, jauheina, pastoina ja rakeina. Käyttö tapahtuu tavalliseen tapaan, esim. kastelemalla, ruiskuttamalla, suihkuttamalla, pölyttämällä, sirottelemalla, kuivapeittaamalla, kostea-peittaamalla, märkäpeittaamalla, lietepeittaamalla tai kuorruttamalla.

Lehtisienienmyrkkyyinä käytettäessä käyttömuotojen vaikutusainekonsentraatiot voivat vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä ne ovat välillä 0,1-0,00001 paino-%, lähinnä välillä 0,05-0,0001 paino-%.

Siementen käsittelyssä tarvittavat vaikutusainemäärät ovat yleensä 0,001-50 g siemenkiloa kohden, lähinnä 0,01-10 g.

Maaperän käsittelyyn tarvittavat vaikutusainemäärät ovat 1-1000 g, kuten erityisesti 10-200 g kuutiometriä kohden maata.

Monipuoliset käyttömahdollisuudet ilmenevät seuraavista esimerkeistä.

Esimerkki A

Podosphaera-koe (omena)/suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

Emulgaattori: 0,3 paino-osaa alkyyli-aryyli-polyglykolieetteriä

Vesi: 95,0 paino-osaa

Ruiskutusnesteeseen haluttua vaikutusainekonsentraatiota vastaava määrä vaikutusainetta sekoitetaan ilmoitetun liuotinmäärän kanssa ja konsentraatti laimennetaan ilmoitetulla vesimäärällä, jossa on mainitut lisäaineet.

Ruiskutusnesteellä ruiskutetaan nuoret omenantaimet, jotka ovat 4-6-lehtiasteella, vettä valuviksi. Kasvit jäävät 24 tunniksi 20°C:seen kasvihuoneeseen, jonka ilman suhteellinen kosteus on 70 %. Tämän jälkeen niihin istutetaan pölyttämällä omenan härmäsien (Podosphaera leucotricha) konidioita ja pannaan kasvihuoneeseen, jonka lämpötila on 21-23°C ja ilman suhteellinen kosteus noin 70 %.

Kun sienen istuttamisesta on kulunut 10 päivää määritetään taimien saastuminen. Saadut luokitusarvot lasketaan sairastumisprosentteiksi. 0 % merkitsee, että sairautta ei ole, 100 % merkit-

see, että kasvit ovat täysin sairaita. Ilmoitetaan vaikutusaineet, vaikutusainekonsentraatiot ja tulokset. Tässä kokeessa esim. seuraavilla yhdisteillä ilmenee erittäin hyvä vaikutus, joka on selvästi parempi kuin nykyisen tekniikan tuntemilla yhdisteillä: valmistusesimerkkien 2, 3, 1 mukaiset yhdisteet.

Esimerkki B

Fusicladium-koe (omena)/suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

Emulgaattori: 0,3 paino-osaa alkyyli-aryyli-polyglykoli-eetteriä,

Vesi: 95,0 paino-osaa

Ruiskutusnesteen haluttua vaikutusainekonsentraatiota vastaava määrä vaikutusainetta sekoitetaan ilmoitetun liuotinmäärän kanssa ja konsentraatti laimennetaan ilmoitetulla vesimäärällä, jossa on mainitut lisäaineet.

Ruiskutusnesteellä ruiskutetaan nuoret omenantaimet, jotka ovat 4-6-lehtiasteella, vettä valuviksi. Kasvit jäävät 24 tunniksi 20°C:seen kasvihuoneeseen, jonka ilman suhteellinen kosteus on 70 %. Tämän jälkeen niihin istutetaan omenaruven aiheuttajan (*Fusicladiumdendriticum*) konidiosuspensiota ja idätetään 18 tuntia kosteuskammiossa lämpötilan ollessa 18-20°C ja ilman suhteellisen kosteuden ollessa 100 %. Kasvit joutuvat sitten uudelleen 14 päiväksi kasvihuoneeseen.

15 päivää sienien istuttamisen jälkeen määritetään taimien sairastuminen. Saadut luokitusarvot lasketaan sairastumisprosentteiksi. 0 % merkitsee, että sairautta ei ole, 100 % merkitsee, että kasvit ovat täysin sairaita.

Ilmoitetaan vaikutusaineet, vaikutusainekonsentraatiot ja tulokset. Tässä kokeessa esim. seuraavilla yhdisteillä ilmenee erittäin hyvä vaikutus, joka on selvästi parempi kuin nykyisen tekniikan tuntemilla yhdisteillä: Valmistusesimerkkien 3, 1 mukaiset yhdisteet.

Esimerkki C

Versojenkäsittely-koe/viljahärmäsieni/suojaava

(Lehtiä hävittävä sienitauti)

Tarkoituksenmukaisen vaikutusainevalmisteen valmistamiseksi 0,25 paino-osaa vaikutusainetta lisätään 25 paino-osaan dimetyy-

liformamidia ja 0,06 paino-osaan alkyyli-aryyli-polyglykolieetteriä ja tähän lisätään 975 paino-osaa vettä. Konsentraatti laimennetaan vedellä ruiskutusliuoksen halutun lopullisen konsentraation mukaiseksi.

Suojausvaikutuksen koestamiseksi yksilehtiset nuoret ohra-kasvit, laji Amsel, ruiskutetaan vaikutusainevalmisteella kasteen kosteiksi. Kuivumisen jälkeen ohra-kasveihin pölytetään Erysiphe graminis var. hordei-itiöitä.

Kasvien oltua 6 vuorokautta 21-22°C:n lämpötilassa ilman kosteuden ollessa 80-90 % arvioidaan härmäsienirakkulakanta. Sairastumisaste ilmoitetaan prosentteina käsittelemättömien kontrollikasvien sairastumisasteesta. Tällöin 0 % merkitsee, että sairautta ei ole ja 100 % ilmoittaa sairastumisasteen olevan sama kuin käsittelemättömillä kontrollikasveilla. Vaikutusaine on sitä tehokkaampi mitä vähäisempi härmäsienisairaus on.

Ilmoitetaan vaikutusaineet, vaikutusainekonsentraatio ruiskutusliuoksessa ja sairastumisasteet. Tässä kokeessa esimerkiksi seuraavilla yhdisteillä on erittäin hyvä vaikutus, joka on selvästi parempi kuin nykyisen tekniikan tuntemilla yhdisteillä: Valmistusesimerkkien 2, 3, 1, 4 mukaiset yhdisteet.

Esimerkki D

Ohran härmäsieni-koe (Erysiphe graminis var. hordei):
systeeminen (sienen aiheuttama viljanversosairaus)

Vaikutusaineita käytetään jauhemaisina siemenen käsittelyaineina. Niitä valmistetaan laimentamalla kulloinkin kysymyksessä olevaa vaikutusainetta seoksella, jossa on samoin paino-osin talkkia ja piimaata, hienojauheiseksi seokseksi, jonka vaikutusainekonsentraatio on haluttu.

Siemenen käsittelemiseksi ohransiementä ravistellaan suljetussa lasipullossa laimennetun vaikutusaineen kanssa. Siementä kylvetään 3 x 12 jyvää kukkaruukku kohden 2 cm:n syvyyteen seokseen, jossa on yksi tilavuusosa homogenisoitua kevätturvemaata ja yksi tilavuusosa kvartsihiekkää. Itäminen ja taimelle nousu tapahtuvat edullisissa olosuhteissa kasvihuoneessa. 7 päivän kuluttua kylvöstä, ohra-kasvien ensimmäisen lehden avauduttua, niihin pölytetään tuoreita Erysiphe graminis var. hordei-itiöitä ja viljellään edelleen 21-22°C:ssa ilman suhteellisen kosteuden ollessa 80-90 % ja valottamalla 16 tuntia. 6 vuorokauden kuluessa leh-

tiin muodostuu tyypillisiä härmäsienirakkuloita.

Sairausaste ilmoitetaan prosentteina käsittelemättömien kontrollikasvien sairastumisesta. Siten 0 % merkitsee, että sairautta ei ole ja 100 %, että sairastumistaso on sama kuin käsittelymättömillä kontrollikasveilla. Vaikutusaine on sitä tehokkaampi mitä vähäisempi härmäsienisairaus on.

Ilmoitetaan vaikutusaineet, siemenen käsittelyaineen vaikutusainekonsentraatiot sekä niiden käyttömäärät ja prosentuaalinen härmäsienisairaus. Tässä kokeessa esim. seuraavilla yhdisteillä on erittäin hyvä vaikutus, joka on selvästi parempi kuin nykyisen tekniikan tuntemilla yhdisteillä: Valmistusesimerkkien 3, 4 mukaiset yhdisteet.

Esimerkki E

Siemenen peittäusaine-koe/ohran juovatauti
(Siemensyntyinen sienitauti)

Tarkoituksenmukaisen kuivapeittäusaineen valmistamiseksi vaikutusainetta laimennetaan seoksella, jossa on samoin paino-osin talkkia ja piimaata hienojauheiseksi seokseksi, jonka vaikutusainekonsentraatio on haluttu.

Peittäusta varten ohransiementä, joka on saastutettu luonnollisella tavalla lajilla Drehslera graminea (Syn. Helminthosporium gramineum), ravistellaan peittäusaineen kanssa suljetussa lasipullossa. Siementä pidetään kosteilla suodatinlevyillä suljetuissa Petri-maljoissa jääkaapissa 10 vuorokauden ajan 4°C:n lämpötilassa. Tällöin käynnistyy ohran itäminen ja mahdollisesti myös sienitiöiden itäminen.

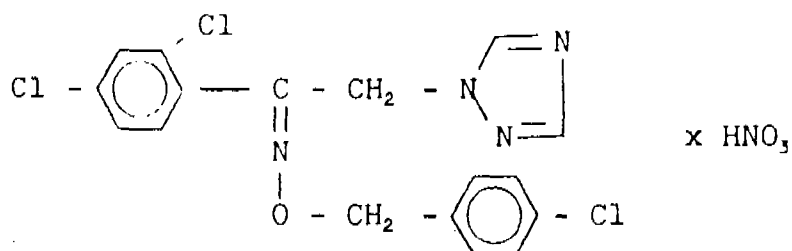
Tämän jälkeen esi-idätetyt ohrat kylvetään 2 x 50 jyvän erinä 2 cm:n syvyyteen homogenisoituun kevätturvepitoiseen maahan ja niitä viljellään kasvihuoneessa noin 18°C:n lämpötilassa kylvölaatikoissa, joita valotetaan päivittäin 16 tuntia. 3-4 viikon kuluessa muodostuu tyypillisiä juovataudin oireita. Tämän ajan kuluessa määritetään sairaiden kasvien lukumäärä prosenttina taimelle nousseiden kasvien kokonaismäärästä. Vaikutusaine on sitä tehokkaampi mitä vähemmän kasveja on sairastunut.

Ilmoitetaan vaikutusaineet, peittäusaineen vaikutusainekonsentraatiot, peittäusaineen käyttömäärät ja sairastuneiden kasvien lukumäärä. Tässä kokeessa esimerkiksi seuraavilla yhdisteillä on

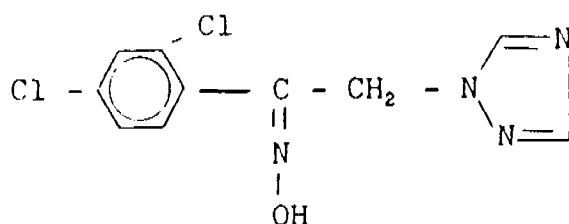
erittäin hyvä vaikutus, joka on selvästi parempi kuin nykyisen tekniikan tuntemien yhdisteiden vaikutus: Valmistusesimerkin 3 mukaiset yhdisteet.

Valmistusesimerkkejä

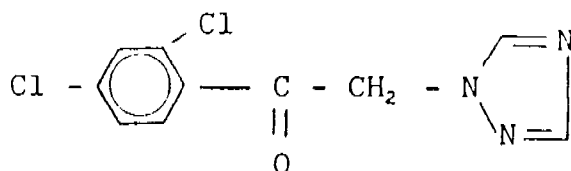
Esimerkki 1



13,8 g (0,05 moolia) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania lisätään seokseen, jossa on 100 ml väkevää natronlipeää (45 %), 100 ml tolueenia ja 3 g tetrabutyyliammoniumjodidia ja sekoitetaan 20 tuntia huoneen lämpötilassa 25 gramman kanssa (0,15 moolia) 4-klooribentsyylikloridia. Sen jälkeen orgaaninen faasi erotetaan, pestään kaksi kertaa 100 ml:n erillä kyllästettyä natriumkloridiliuosta, kuivataan natriumsulfaatilla ja konsentroidaan tislaamalla liuotin pois vakuumissa. Jäännös liuotetaan 100 ml:aan n-butanolia ja huoneen lämpötilassa lisätään tiputtamalla 3,2 g väkevää typpihappoa (98-prosenttista). Seoksen annetaan olla paikoillaan 15 tuntia 0°C:ssa ja erottunut kiteinen sakka suodatetaan pois. Saadaan 7 g (30,5 % teoreettisesta) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-(4-klooribentsyylioksimino)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)etaani-nitraattia, jonka sulamispiste on 130-135°C (hajoten).

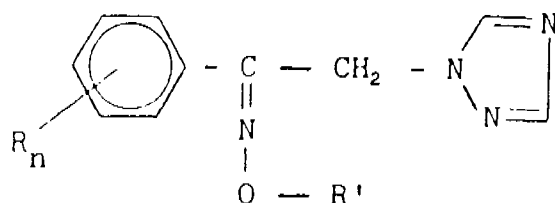
Esivaiheiden valmistus:

106,8 g (0,44 moolia) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etan-1-onia liuotetaan 780 ml:aan etanolia, lisätään 48 g hydroksyyliammoniumhydrokloridia ja lämmitetään kiehua 5 tuntia. Sen jälkeen reaktioseokseen lisätään 1000 ml vettä ja suodatetaan. Saadaan 51 g (45 % teoreettisesta) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-oksimino-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania, jonka sulamispiste on 165-170°C.

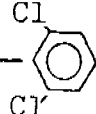


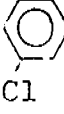
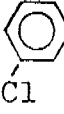
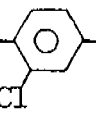
269 g (1 mooli) ω-bromi-2,4-diklooriasetofenonia liuotetaan 250 ml:aan asetonitriiliä. Tämä liuos lisätään tiputtamalla kiehuvaan suspensioon, jossa on 69 g (1 mooli) 1,2,4-triatsolia ja 150 g kaliumkarbonaattia 2 litrassa asetonitriiliä. 20-tuntisen kiehuttamisen jälkeen jäähtynyt suspensio suodatetaan, liuotin poistetaan suodoksesta ja jäännös liuotetaan etikkaesteriin, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja liuotin poistetaan. Lisättäessä isopropanolia etikkaesteri-jäännös kiteytyy. Ligroini/isopropanoli-seoksesta suoritettun uusintakiteytyksen jälkeen saadaan 154 g (60 % teoreettisesta) ω-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-2,4-diklooriasetofenonia, jonka sulamispiste on 117°C.

Vastaavalla tavalla saadaan seuraavia yleiskaavan:

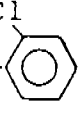
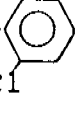


mukaisia yhdisteitä:

Esim.n:o	R _n	R'	Sulamispiste (°C)
2	2,4-Cl ₂	-CH ₂ 	135-37 (hajoa) (x HNO ₃)
3	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	145-46 (hajoa) (x HCl)
4	2,4-Cl ₂	C ₃ H ₇	108-12
5	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	65-72
6	2,4-Cl ₂	-CH ₂ 	160 (hajoa) (x HNO ₃)
7	2,4-Cl ₂	CH ₃	90-92 (x HNO ₃)
8	4-O-  -Cl	C ₃ H ₇	154-156 (x HNO ₃)
9	4-O-  -Cl	C ₄ H ₉	53-55

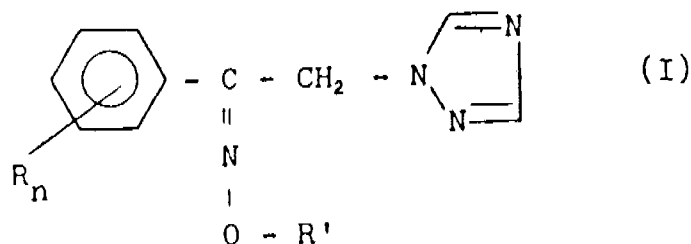
Esim.n:o	R _n	R'	Sulamispiste (°C)
10	4-O-  -Cl	-CH ₂ -  -Cl	110-118
11	4- 	-CH ₂ -  -Cl	129-130
12	4- 	C ₄ H ₉	129-130
13	4-  -Cl	-CH ₂ -  -Cl	166
14	4-O- 	C ₄ H ₉	142-144 (x HNO ₃)
15	2,5-Cl ₂	-CH ₂ -  -Cl	158-160 (x HCl)
16	3,4-Cl ₂	-CH ₂ -  -Cl	120-121

Samalla tavalla voidaan edelleen syntesoida vielä seuraavia yleiskaavan (I) mukaisia yhdisteitä:

R_n	R'
2,4-Cl ₂	-CH ₂ -CH=CH ₂
2,4-Cl ₂	-H ₂ C-  -Cl
2,4-Cl ₂	-CH ₂ -  -NO ₂
2,4-Cl ₂	-CH ₂ -C≡CH
3,4-Cl ₂	-CH ₂ -CH=CH ₂
3,4-Cl ₂	-C ₄ H ₉
4-NO ₂ -  -	-CH ₂ -CH=CH ₂
4-Cl-  -	-C ₄ H ₉
4-Cl-  -	-C ₂ H ₅
4-  -O-	-CH ₂ -  -Cl
4-Br	-CH ₂ -  -Cl

Patenttivaatimukset:

1. Oksimino-triatsolyyli-etaanit, joiden yleiskaava on:



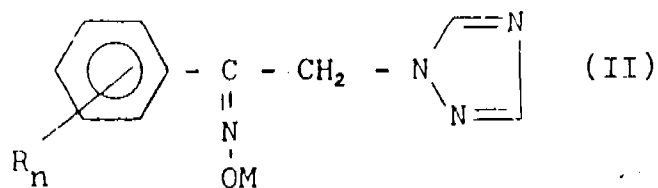
jossa

R vastaa halogeenia, alkyylia, alkoksi, alkyylitio-ryhmää, alkyylisulfonyyliä, halogeenialkyylia, nitroa, syaanoa, mahdollisesti substituoitua fenyyliä tai mahdollisesti substituoitua fenoksia,

R' vastaa alkyylia, alkenyyliä, alkinyyliä, mahdollisesti substituoitua bentsyyliä tai mahdollisesti substituoitua styryyliä ja

n vastaa kokonaislukuja 0-3, ja niiden fysiologisesti hyväksyttävät happoadditiosuolat ja metallisuola-kompleksit.

2. Menetelmä oksimino-triatsolyyli-etaanien valmistamiseksi, tunnettu siitä, että oksiimien suolojen, joiden yleiskaava on:



jossa R:llä ja n:llä on edellä mainittu merkitys ja M vastaa alka-

limetallia, kvaternääristä ammonium- tai fosfonium-ryhmää, annetaan reagoida halogenidin kanssa, jonka kaava on:

R'-Hal

(III)

jossa R':llä on edellä mainittu merkitys ja Hal vastaa klooria tai bromia, laimentimen läsnäollessa, ja haluttaessa saadut yhdisteet muutetaan vielä happojen kanssa tapahtuvin reaktioin happoaddukteiksi tai metallisuolojen kanssa tapahtuvan reaktion avulla vastaaviksi metalli-komplekseiksi.

2. Sienenmyrkyt, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät ainakin yhtä patenttivaatimuksen 1 mukaista oksimino-triatsolyyli-etaania.

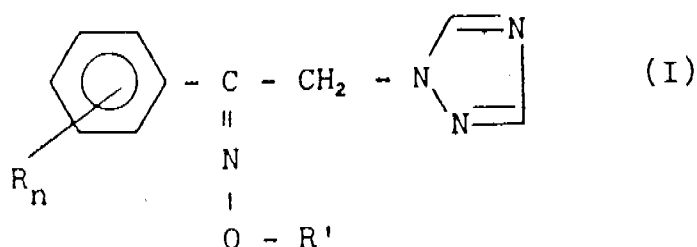
4. Menetelmä sienien torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 mukaisten oksimino-triatsolyyli-etaanien annetaan vaikuttaa sieniin tai niiden elintilaan.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten oksimino-triatsolyyli-etaanien käyttö sienien torjuntaan.

6. Menetelmä sienenmyrkkyaaineiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 mukaisia oksimino-triatsolyyli-etaaneja sekoitetaan laimentimien ja/tai pinta-aktiivisten aineiden kanssa.

Patentkrav:

1. Oximino-triazolyl-etaner med den allmänna formeln:

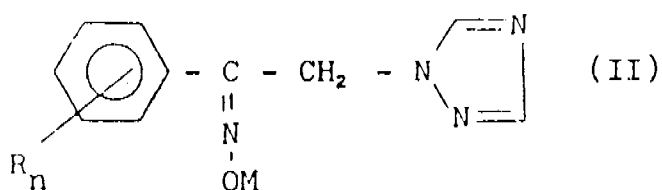


vari

R står för halogen, alkyl, alkoxi, alkyltio, alkylsulfonyl, halogenalkyl, nitro, cyano, eventuellt substituerad fenyl eller eventuellt substituerad fenoxi, R' står för alkyl, alkenyl, alkinyl, eventuellt substituerad bensyl eller eventuellt substituerad styryl och

n står för heltal från 0 till 3, samt deras fysiologiskt fördragbara syraadditionssalt och metallsalt-komplex.

2. Förfarande för framställning av oximino-triazolyl-etener, k ä n n e t e c k n a t därav, att man omsätter salter av oxim med formeln:



vari R och n har ovan angivna betydelse och M står för en alkali-

metall, en värtär ammonium- eller fosfoniumgrupp, med en halogenid med formeln:

R'-Hal

(III)

vari R' har ovan angivna betydelse och Hal står för klor eller brom, i närvaro av ett utspädningsmedel, och eventuellt ännu överför de erhållna föreningarna genom omsättning med syror i syraaddukter resp. genom reaktion med metallsalter i motsvarande metallkomplex.

3. Fungicida medel, k ä n n e t e c k n a d e av att de innehåller åtminstone ett oximino-triazolyl-etan enligt patentkravet 1.

4. Förfarande för bekämpning av svampar, k ä n n e t e c k n a t därav, att man låter oximinotriazolyl-etaner enligt patentkravet 1 inverka på svampar eller deras livsrum.

5. Användning av oximino-triazolyl-etaner enligt patentkravet 1 för bekämpning av svampar.

6. Förfarande för framställning av fungicida medel, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar oximino-triazolyl-etaner enligt patentkravet 1 med utdrygningsmedel och/eller ytaktiva medel.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland

2635883

2704682

2732942

6070

240/08

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

Op.