

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771952 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771952

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C07D249/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.06.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.06.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.12.1977**

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

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

24.06.1976 DE 2628419 24.06.1976 DE 2628420

11.09.1976 DE 2628419 30.09.1976 DE 2628419

28.01.1977 DE 2628420

(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 • Homeyer, Bernhard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

1-asyylioksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaanit, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö fungisideinä ja nematisideinä

1-acyloxi-1-fenyl-2-azalyl-etaner, förfarande för deras framställning samt deras användning som fungicider och nematizider

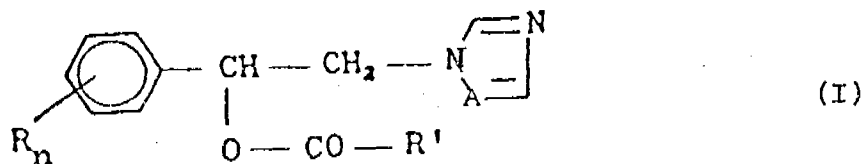
C. 31

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa

hoy sivulla 16, 40, 51, 52
sivunumerointi tarkistettuna

Fungisideinä ja nematisideinä käyttökelpoiset 1-assylioksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaanit - Såsom fungisider och nematicider användbara 1-acyloxi-1-fenyl-2-azolyl-etaner

Keksintö koskee uusia fungisideinä (sienimyrkkyinä) ja nematisideinä (ankeroisimyrkkyinä) käyttökelpoisia 1-assylioksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaaneja, joilla on kaava I



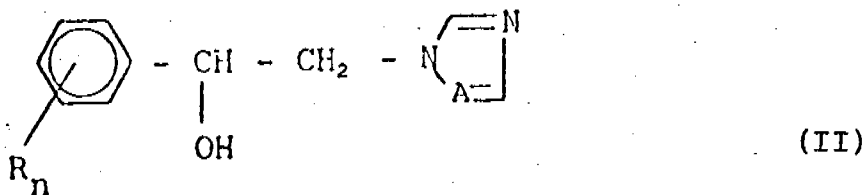
jossa R on halogeeni, mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenyyli tai mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenoksi, n merkitsee kokonaislukua 1 tai 2, R' on mahdollisesti halogeenisubstituoitu C₁₋₄-alkyyli, sykloheksyyli, amino, metyyliamino, dimetyyliamino, metoksimetyyliamino, mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenyyli tai mahdollisesti halogeeni substituoitu fenyyliamino, ja A on CH-ryhmä tai typpi atomi, ja niiden

fysiologisesti hyväksyttäviä suoloja.

On jo tullut tunnetuksi, että 1- β -alkoksi- β -(aryyli)-etyyliimidatsoleilla, kuten esim. 1- β -butoksi- β -(4'-kloorifenyyli)etyyliimidatsolilla on hyvä fungisidinen vaikutus (vrt. saksalainen hakemuskjulkaisu 2 063 857). Niiden vaikutus ei kuitenkaan aina ole täysin tyydyttävä määrätyillä indikaatioalueilla, erityisesti alhaisten käyttömäärien ja -konsentraatioiden ollessa kysymyksessä. Edelleen jo pitemmän ajan on ollut yleisesti tunnettua, että sinkkietyleni-1,2-bisditiokarbamidaatti on hyvä aine sienten aiheuttamien kasvitautien torjuntaan (vrt. Phytopathology 33, 1113 (1963)).

Kuitenkin sen käyttö siementen peittäusaineena on mahdollista vain rajoitetusti, koska alhaisilla käyttömäärillä ja -konsentraatioilla sen vaikutus on vähäisempi.

Kaavan I mukaisia 1-asyylioksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaaneja saadaan, kun 1-hydroksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaanien, joilla on kaava II



jossa R, A ja n merkitsevät samaa kuin edellä,

a) annetaan reagoida happohalogenidien kanssa, joilla on kaava



jossa R' merkitsee samaa kuin edellä ja Hal on halogeeni, liuottimen läsnäollessa ja mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

b) annetaan reagoida happoanhydridien kanssa, joilla on kaava



jossa R' merkitsee samaa kuin edellä, liuottimen läsnäollessa ja mahdollisesti katalysaattorin läsnäollessa, tai

c) annetaan reagoida keteenien kanssa, joilla on kaava V



jossa R'' on vety, alkyylili tai halogeenimetyyli liuottimen läsnäollessa tai

d) annetaan reagoida isosyanaattien kanssa, joilla on kaava VI

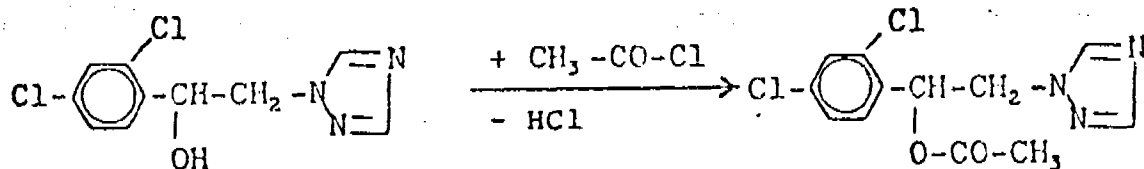


jossa R'' on alkyylili tai mahdollisesti substituoitu fenyyli, liuottimen läsnäollessa ja mahdollisesti katalysaattorin läsnäollessa.

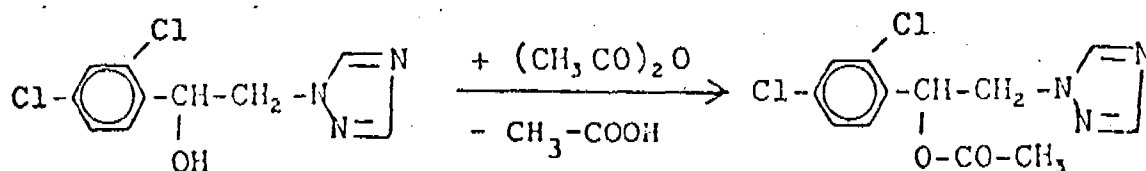
Saadut kaavan I mukaiset 1-asyylioksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaanit voidaan muuttaa suoloiksi antamalla reagoida happojen kanssa.

Yllättävää kyllä on keksinnön mukaisilla 1-asyylioksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaaneilla huomattavasti parempi fungisidinen vaikutus, erityisesti ruoste- ja härmäsienilajeja kohtaan, kuin mitä tämän hetken tekniikan tasosta tunnetuilla 1- β -alkoksi- β -aryylietyyli-imidatsoleilla, esimerkiksi 1- β -butoksi- β -(4'-kloorifenyyli)-etyyli-imidatsolilla, jotka ovat kemiallisesti ja myös vaikutukseltaan lähinnä olevia aineita, ja niillä on myös parempi vaikutus kuin mitä sinkkietyleeni-1,2-bis-ditiokarbamidaatilla, joka on saman vaikutussuunnan omaava tunnettu aine. Samoin yllättävä on niiden nematisidinen lisävaikutus, joka on 1- β -butoksi- β -(4'-kloorifenyyli)-etyyli-imidatsolin vastaavaa vaikutusta parempi. Keksinnön mukaiset vaikuttavat aineet rikastuttavat täten tekniikkaa.

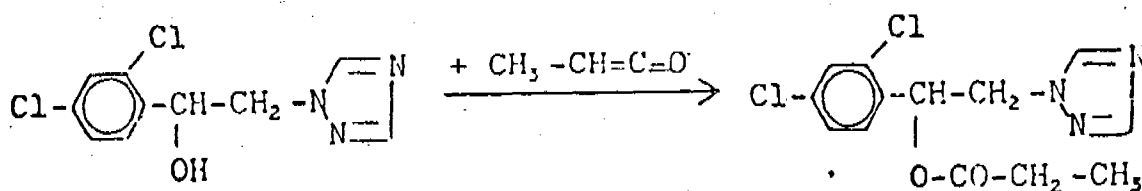
Jos käytetään 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania ja asetyylikloridia lähtöaineina, niin voidaan reaktionkulku ilmaista seuraavalla kaaviolla (menetelmä a):



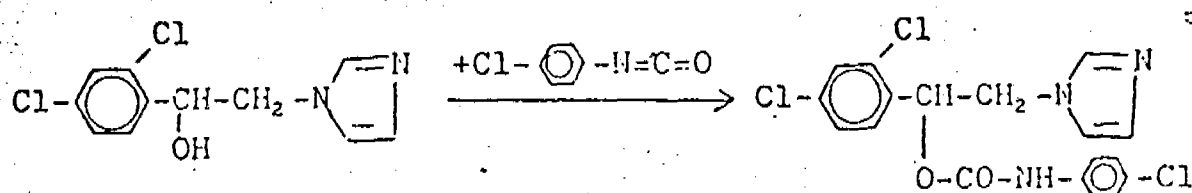
Jos käytetään 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania ja asetanhydridiä lähtöaineina, niin voidaan reaktionkulku ilmaista seuraavalla kaaviolla (menetelmä b):



Jos käytetään 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania ja metyyliketeeniä lähtöaineina, niin voidaan reaktionkulku ilmaista seuraavalla kaaviolla (menetelmä c):

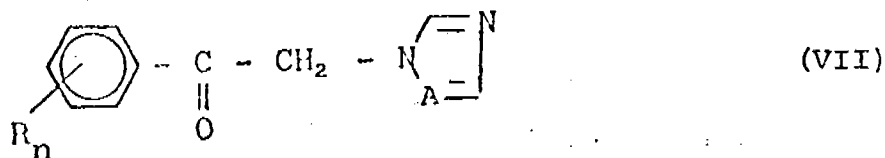


Jos käytetään 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaania ja 4-kloorifenyyli-isosyanaattia lähtöaineina, niin voidaan reaktionkulku ilmaista seuraavalla kaaviolla (menetelmä d):



Lähtöaineina käytettävät 1-hydroksi-1-fenyyli-2-atsolyylietaanit on yleisesti määriteltä kaavalla II. Tässä kaavassa R on halogeeni, edullisesti fluori, kloori tai bromi tai indeksi n merkitsee kokonaislukua 1 tai 2, ja A merkitsee CH-ryhmää tai typpiä, joten kaava II käsittää 1-hydroksi-1-fenyyli-2-imidatsolyyli-etaanit ja 1-hydroksi-1-fenyyli-2-triatsolyyli-etaanit.

Kaavan II mukaiset 1-hydroksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaanit ovat suurimmaksi osaksi tunnettuja (vrt. saksalainen hakemusjulkaisu 2 431 407 (Le A 15 735) ja saksalainen hakemusjulkaisu 2 063 857 ja niitä voidaan helposti valmistaa näissä julkaisuissa kuvattujen menetelmien mukaisesti. Niitä saadaan pelkistämällä vastaavat triatsolyylialkanonit, joilla on kaava VII,



jossa R, A ja n merkitsevät samaa kuin edellä, aluminium-isopropylaatin avulla, tai formamidiinisulfiinihapolla ja alkalihydroksidilla tai kompleksisilla hydrideillä.

Esimerkkeinä kaavan II mukaisista 1-hydroksi-1-fenyyli-2-imidatsolyylietaaneista mainittakoon:

1-(4-kloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(3-kloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-fluorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(3,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1- $\sqrt{4}$ -(4'-klooribifenylyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1- $\sqrt{4}$ -(4'-kloorifenoksi)-fenyyli-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-bifenylyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-fenyyli-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(2-fluorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(2-kloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-bromifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani
 1- $\sqrt{4}$ -(2',4'-diklooribifenylyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani ja
 1- $\sqrt{4}$ -(2',4'-dikloorifenoksi)-fenyyli-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaani.

Esimerkkeinä kaavan II mukaista 1-hydroksi-1-fenyyli-2-triatsolyylietaaneista mainittakoon:

1-(4-kloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(3-kloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-fluorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(3,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1- $\sqrt{4}$ -(4'-klooribifenylyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1- $\sqrt{4}$ -(4'-kloorifenoksi)-fenyyli-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-bifenylyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-fenoksifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-fenyyli-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(2-fluorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(2-kloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1-(4-bromifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani
 1- $\sqrt{4}$ -(2',4'-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani ja
 1- $\sqrt{4}$ -(2',4'-dikloorifenoksi)-fenyyli-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani.

Menetelmävaihtoehdossa a) tarvittavat happohalogenidit on määritetty yleisesti kaavalla (III). Tällöin R' on mahdollisesti halogeenisubstituoitu suoraketjuinen tai haarautunut alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia, sykloheksyyli mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenyyli tai fenyyliamino, amino, metyyliamino, dimetyyliamino tai metoksimetyyliamino ja Hal on halogeeni, edullisesti kloori tai bromi.

Kaavan III mukaiset happohalogenidit ovat tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa sinänsä tavanomaisten menetelmien mukaisesti, esimerkiksi antamalla karboksyylihappojen tai niiden alkalisuolojen reagoida fosforin tai rikin happohalogenidien kanssa.

Nämä menetelmät ovat tunnettuja orgaanisen kemian yleisistä oppikirjoista.

Esimerkkeinä mainittakoon: asetyylikloridi, asetyylibromidi, propionihappokloridi, n-voihappokloridi, i-voihappokloridi, kloorietikkahappokloridi, karbamoyylikloridi, dimetyylikarbamoyylikloridi, asetyylikarbamoyylikloridi, asetyyli-metyyli-karbamoyylikloridi, α -kloori-propionihappokloridi, bentsoyylikloridi, 4-klooribentsoyylikloridi ja 2,4-diklooribentsoyylikloridi.

Edelleen keksinnön mukaisten aineiden menetelmävaihtoehdon b) mukaisesti tapahtuvaan valmistukseen tarpeelliset happoanhydridit on yleisesti määritetty kaavalla IV. Tällöin R' merkitsee edullisesti substituentteja, jotka mainitaan jo kaavan III mukaisten happohalogenidien kohdalla.

Kaavan IV mukaiset happoanhydridit ovat tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa tunnettujen menetelmien mukaisesti, esim. antamalla happokloridien vaikuttaa karboksyylihappojen alkalisuoloihin. Nämä menetelmät ovat yleisesti tunnettuja.

Esimerkkeinä mainittakoon: asetanhydridi, propionihappoanhydridi, voihappoanhydridi, kloorietikkahappoanhydridi, bentsoehappoanhydridi, 4-klooribentsoehappoanhydridi ja 2,4-diklooribentsoehappoanhydridi.

Sen lisäksi keksinnön mukaisten aineiden menetelmävaihtoehdon c) mukaisesti tapahtuvaan valmistukseen tarpeelliset keteenit on määritetty yleisesti kaavalla V. Tällöin R" on edullisesti vety, alkyyli, jossa on 1-3 hiiliatomia, tai halogeenimetyyli, jossa on 1-3 halogeeniatomia, erityisesti fluori tai kloori.

Reaktioon käytettävät keteenit ovat samoin tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti, niinpä esim. ketonien termolyysillä tai dehydraamalla karboksyylihapot (vrt. Houben-Weyl, 'Methoden der organischen Chemie', Band 7/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart).

Edelleen keksinnön mukaisten aineiden menetelmävaihtoehtoon d) mukaisesti tapahtuvaan valmistukseen tarvittavat isosyanaatit on yleisesti määriteltä kaavalla VI. Tässä kaavassa R'' on alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia, edullisesti 1-2 hiiliatomia tai mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenyyli.

Kaavan VI mukaiset isosyanaatit ovat tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa yleisesti tavanomaisten ja tunnettujen menetelmien mukaisesti, esim. antamalla amiinien reagoida fosgeenin kanssa ja lopuksi kuumentamalla. Nämä menetelmät ovat tunnetut orgaanisen kemian yleisistä oppikirjoista.

Esimerkkeinä mainittakoon: metyyli-isosyanaatti, etyyli-isosyanaatti, i-propyyli-isosyanaatti, t-butyli-isosyanaatti, fenyyli-isosyanaatti, 4-kloorifenyyli-isosyanaatti ja 2,4-dikloorifenyyli-isosyanaatti.

Kaavan I mukaisten yhdisteiden suoloina tulevat kysymykseen suolat fysiologisesti siedettävien happojen kanssa. Näihin kuuluvat edullisesti halogeenivetyhapot, kuten esim. kloorivetyhappo ja bromivetyhappo, erityisesti kloorivetyhappo, fosforihappo, typpihappo, mono- ja bifunktionaaliset karboksyylihapot ja hydroksikarboksyylihapot, kuten esim. etikkahappo, maleiinihappo, meripihkahappo, fumaarihappo, viinihappo, sitruunahappo, salisyyliahappo, sorbiinihappo, maitohappo, 1,5-naftaliinidisulfonihappo.

Kaavan I mukaisten yhdisteiden suoloja saadaan tavanomaisilla suolanmuodostusmenetelmillä esim. liuottamalla emäs eetteriin, esim. dietyylieetteriin, ja lisäämällä happoa esim. fosforihappoa, ja ne voidaan eristää sinänsä tunnetulla tavalla, esim. suodattamalla, ja ne voidaan mahdollisesti puhdistaa.

Liuottimina tulevat kysymykseen menetelmävaihtoehtoon a) mukaisessa reaktiossa edullisesti kaikki inertit orgaaniset liuottimet. Näihin kuuluvat edullisesti ketonit, kuten dietyyliketoni, erityisesti asetoni ja metyylietyyliketoni; nitriilit, kuten propionitriili, erityisesti asetonitriili; eetterit, kuten tetrahydrofuraani tai dioksaani; esterit, kuten etikkahappoetyyliesteri; aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni tai tolueeni ja halogenoidut hiilivedyt, kuten metyleenikloridi, hiilitetrakloridi tai kloroformi.

Menetelmä a) voidaan suorittaa mahdollisesti happoa sitovien aineiden (halogeenivety-akseptorien) läsnäollessa; tällaisina tulevat kysymykseen kaikki tavanomaiset happoa sitovat aineet.

Näihin kuuluvat orgaaniset emäket, edullisesti tertiääriset amiinit, kuten esim. trietyyliamiini, edelleen epäorgaaniset emäket, kuten esim. alkalihydroksidit ja alkalikarbonaatit.

Edelleen voidaan kaavan (II) mukaisia yhdisteitä käyttää edullisesti myös niiden alkalimetallietanolaattien muodossa. Nämä eivät vielä ole tunnettuja, mutta niitä on osittain kuvattu eräässä omassa vanhemmassa hakemuksessa, joka ei vielä kuulu tämänhetkisen tekniikan tasoon (vrt. saksalainen patenttihakemus P 25 47 953.2; 27.10.1975 (Le A 16 749)). Niitä saadaan siten, että vastaavien 1-hydroksi-1-fenyyl-2-atsolyylietaanien annetaan reagoida sopivien vahvojen emästen, kuten alkalimetalliamidien tai -hydridien kanssa, indifferentissä liuottimessa. Esimerkkeinä mainittakoon esim. esitettyjen 1-hydroksi-1-fenyyl-2-imidatsolyyli-etaanien ja kaavan (II) mukaisten vastaavien triatsolyyli-yhdisteiden natrium-alkoholaatit.

Reaktiolämpötilat voivat vaihdella suuresti menetelmävaihtoehtoon a) suorituksessa. Yleensä työskennellään 0 - 120°C:een välisessä lämpötilassa, edullisesti 20-100°C:ssa.

Suoritettaessa menetelmävaihtoehtoa a) käytetään edullisesti 1 moolia kaavan (II) mukaista yhdistettä kohden 1-2 moolia kaavan (III) mukaista halogenidia. Kaavan (I) mukaiset yhdisteet muodostuvat niiden hydrohalogenidien muodossa ja ne voidaan eristää sellaisenaan siten, että ne saostetaan lisäämällä orgaanista liuotinta, esim. heksaania, imusuodatetaan ja mahdollisesti puhdistetaan uudelleenkiteyttämällä. Kaavan (I) mukaiset yhdisteet voidaan

myös eristää niiden vapaiden emästen muodossa siten, että reaktio-seokseen lisätään vesipitoista natriumvetykarbonaattiliuosta ja emäs eristetään tavanomaisten menetelmien mukaisesti.

Erään edullisenapidetyn menetelmävaihtoehdon a) suoritus-tavan mukaisesti menetellään tarkoituksenmukaisesti siten, että lähdetään 1-hydroksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaani-johdannaisesta ja - kuten edellä sanottiin - viimeksimainittu muutetaan sopivassa inertissä liuottimessa alkalimetalli-hydridin tai alkalimetalli-ami-din avulla alkalimetalli-alkanolaatiksi, ja jälkimmäisen annetaan reagoida ilman eristämistä heti kaavan (III) mukaisen halogenidin kanssa, jolloin alkalihalogenidin poistuessa saadaan yhdellä työs-kentelykerralla kaavan (I) mukaiset keksinnön mukaiset yhdisteet.

Laimennusaineina tulevat kysymykseen menetelmävaihtoehdon b) mukaisessa reaktiossa edullisesti kaikki inertit orgaaniset liuottimet. Näihin kuuluvat edullisesti menetelmävaihtoehdossa a) luetellut liuottimet sekä kulloinkin käytetyt kaavan (IV) mukaiset happoanhydridit.

Katalysaattoreina voidaan käyttää menetelmävaihtoehdossa b) edullisesti kaikkia tavanomaisia happamia ja emäksisiä katalysaat-toreita, kuten esim. rikkihappoa, kloorivetyä, bromivetyä, boori-trifluoridia, sinkkikloridia, natriumasetaattia, natriumbentsoaat-tia, natriumkarbonaattia, kalsiumoksidia, magnesiumoksidia.

Reaktiolämpötilat voivat vaihdella suuresti menetelmävaih-toehdon b) suorituksessa. Yleensä työskennellään 0 -150°C:een väli- sessä lämpötilassa, edullisesti 80-120°C:ssa.

Suoritettaessa menetelmävaihtoehdot b) työskennellään edul- lisesti käyttäen molaarisia määriä. Yksinkertaisuuden vuoksi voi- daan käytettyä kaavan (IV) mukaista happoanhydridiä käyttää myös liuottimena, jolloin vaaditaan vastaava ylimäärä. Kaavan (I) mu- kaisten yhdisteiden eristäminen tapahtuu tavanomaisella tavalla.

Laimennusaineina tulevat kysymykseen menetelmävaihtoehdon c) mukaisessa reaktiossa edullisesti kaikki inertit orgaaniset liuot- timet. Näihin kuuluvat edullisesti menetelmävaihtoehdon a) yhtey- dessä luetellut liuottimet.

Reaktiolämpötilat voivat vaihdella määrättyllä alueella menetelmävaihtoehdon c) mukaisessa suorituksessa. Yleensä työsken-

nellään $-10 - 70^{\circ}\text{C}$:een välisessä lämpötilassa, edullisesti $0 - 40^{\circ}\text{C}$:ssa.

Laimennusaineina tulevat kysymykseen menetelmävaihtoehdon d) mukaisessa reaktiossa edullisesti kaikki inertit orgaaniset liuottimet. Näihin kuuluvat edullisesti menetelmävaihtoehdon a) yhteydessä luetellut liuottimet.

Katalysaattoreina voidaan käyttää menetelmässä d) edullisesti seuraavia: tertiäärisiä emäksiä, kuten trietyyliamiinia ja pyridiiniä tai tinaorgaanisia yhdisteitä, kuten dibutyylitina-dilaauraattia.

Reaktiolämpötilat voivat vaihdella suuresti suoritettaessa menetelmävaihtoehtoa d). Yleensä työskennellään $0-100^{\circ}\text{C}$:ssa, edullisesti $20 - 80^{\circ}\text{C}$:ssa.

Suoritettaessa menetelmävaihtoehtoa d) työskennellään edullisesti käyttäen molaarisia määriä. Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden eristämiseksi tislataan liuotin ja jäännöstä käsitellään edelleen tavanomaisten menetelmien mukaisesti.

Keksinnön mukaisilla vaikuttavilla aineilla on voimakas sienimyrkkymäinen ja bakteerimyrkkymäinen vaikutus. Ne eivät vahingoita viljelykasveja sienien ja bakteerien torjumiseen vaadittavissa konsentraatioissa. Näistä syistä soveltuvat ne käytettäviksi kasviensuojeluaineina sienien ja bakteerien torjuntaan. Sienimyrkkymäisiä aineita käytetään kasviensuojelussa seuraavien lajien torjuntaan: Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes (kotelosienet), Basidiomycetes (kantasienet), Deuteromycetes (vaillinaisesti tunnetut sienet).

Keksinnön mukaisilla vaikuttavilla aineilla on laaja vaikutusspektri ja niitä voidaan käyttää loissieniä vastaan, jotka vahingoittavat maanpinnan yläpuolella olevia kasvien osia tai jotka valtaavat kasvit maaperästä käsin, sekä siemeniä tartuttavia taudinaiheuttajia vastaan.

Erityisen hyvä vaikutus on niillä maanpäällisissä kasvienosissa olevia loissieniä vastaan kuten Erysiphe- (härmäsieni)-lajeja, Podosphaera-lajeja ja Venturia-lajeja vastaan, esim. omena - ruven aiheuttajaa vastaan (*Fusicladium dendriticum*). Niillä on edelleen hyvä vaikutus viljatauteihin, kuten viljan härmää ja viljan ruostetta vastaan.

Sen lisäksi osoitettakoon aineiden osittainen systeeminen

vaikutus. Niinpä onnistutaan suojaamaan kasvit sienien aiheuttamilta taudeilta, kun johdetaan vaikuttava aine maaperän ja juurten kautta kasvien maanpinnan yläpuolella oleviin osiin.

Kasviensuojeluaineina voidaan keksinnön mukaisia vaikuttavia aineita käyttää siementenkäsittelyyn ja maanpinnan yläpuolella olevien kasvien osien käsittelyyn. Niillä on ainoastaan vähäinen lämmönverisiin kohdistuva toksisuus ja niiden vähäisen hajun ja hyvän siedettävyyden johdosta eivät ne ole ihmisen iholle epämiellyttäviä käyttää.

Käytettäessä keksinnön mukaisia yhdisteitä siementen peittäusaineina vaikuttavat ne siemeniä tartuttaviin sienten aiheuttamiin kasvitauteihin ja nimittäin siementen ulkopinnan desinfioimisen johdosta, esim. ohran viirutautiin, sekä myös systeemisesti sienitaudin aiheuttajia vastaan siemenen sisällä, kuten ohran ja vehnän lentonoessa. Sen lisäksi saavutetaan siementen peittäyksessä systeminen suojavaikutus sienten aiheuttamia versojen infektoita vastaan, esim. härmää vastaan.

Vaikuttavat aineet soveltuvat myös eläin-tuholaisten torjuntaan, erityisesti ankeroiden torjuntaan, joita esiintyy maanviljelyksillä ja metsissä. Ne vaikuttavat normaalisti herkkiin ja resistentteihin lajeihin sekä kaikkiin tai yksittäisiin kehitysvaiheisiin.

Kasveissa loisiviin ankeroiisiin kuuluvat:

Pratylenchus spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heteodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp..

Keksinnön mukaiset vaikutusaineet voidaan muuttaa tavanomaisiksi valmisteiksi, kuten liuoksiksi, emulsioiksi, suspensioiksi, jauheiksi, tahnoiksi (pastoiksi) ja granulaateiksi. Näitä valmistetaan tunnetulla tavalla, esim. sekoittamalla vaikutusaineet sivelyaineisiin, siis nestemäisiin liuottimiin, paineen alaisiin nesteytettyihin kaasuihin ja/tai kiinteisiin kantaja-aineisiin, mahdollisesti käyttäen ulkopinta-aktiivisia aineita, siis emulgointiaineita ja/tai dispergointiaineita ja/tai vaahtoa tuottavia aineita. Siinä tapauksessa, että käytetään vettä sivelyaineena voidaan myös käyttää esim. orgaanisia liuottimia apuliuottimina. Nestemäisinä liuottimina tulevat pääasiallisesti kysymykseen: aromaattit, kuten ksyloli, tolueeni, bentseeni tai alkyyli-naftaliinit, klooratut aromaattit tai

klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten klooribentseenit, kloorietyleenit tai metyleenikloridi, alifaattiset hiilivedyt, kuten sykloheksaani tai parafiinit, esim. maaöljyfraktiot, alkoholit, kuten butanoli tai glykoli sekä niiden eetterit ja esterit, ketonit, kuten asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutyryliketoni tai sykloheksanoni, voimakkaasti pooliset liuottimet, kuten dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi, sekä vesi; nesteytetyillä kaasumaisilla sivelyaineilla tai kantaja-aineilla tarkoitetaan sellaisia nesteitä, jotka ovat normaalilämpötilassa ja normaalipaineessa kaasumaisia, esim. aerosoli-ponnekaasua, kuten diklooridifluorimetaania tai trikloorifluorimetaania kiinteillä kantaja-aineilla tarkoitetaan: luonnollisia kivijauheita, kuten kaoliineja, savimaata, talkkia, liitua, kvartsia, attapulgiittia, montmorilloniittia tai piimaata ja synteettisiä kivijauheita kuten korkeadispersistä piihappoa, aluminiumoksidia ja silikaatteja; emulgointiaineilla tarkoitetaan: ei-ionisia ja anionisia emulgattoreita, kuten polyoksietyleni-rasvahappo-estereitä, polyoksietyleni-rasva-alkoholi-eettereitä, esim. alkyyliryryli-polyglykoli-eetteriä, alkyylisulfonaatteja, alkyylisulfaatteja, ja aryylisulfonaatteja sekä valkuaishydrolysaatteja; dispergointiaineilla tarkoitetaan: esim. ligniiniä, sulfiittijätelipeätä ja metyyli-selluloosaa.

Keksinnön mukaiset vaikuttavat aineet voivat esiintyä valmisteissa seoksena muiden tunnettujen vaikuttavien aineiden kanssa, kuten fungisidien (sienimyrkkyjen), insektisidien (hyönteismyrkkyjen), akarisidien (punkkimyrkkyjen), nematisidien (ankeroismyrkkyjen), herbisidien (rikkaruohojen torjunta-aineiden), lintujen syöntiä vastaan tarkoitettujen suoja-aineiden, kasvuaineiden, kasvienravintoaineiden ja maaperän rakennetta parantavien aineiden kanssa.

Valmisteet sisältävät yleensä 0,1 - 95 paino-% vaikuttavaa ainetta, edullisesti 0,5 - 90 %.

Vaikuttavia aineita voidaan käyttää sellaisenaan, niiden valmisteiden muodossa tai niistä edelleen laimentamalla valmisteissa käyttömuodoissa, kuten käyttövalmiina liuoksina, emulsioina, suspensioina, jauheina, pastoina ja granulaatteina. Käyttö tapahtuu

tavanomaisella tavalla, esim. kaatamalla, ruiskuttamalla, purskut-
tamalla, pölyttämällä, sirottelemalla, kuivapeittaamalla, kostea-
peittaamalla, märkäpeittaamalla, lietepeittaamalla tai inkrustoi-
malla (kuorruttamalla).

Käytettäessä aineita lehtifungisideinä voivat vaikutusaine-
konsentraatiot vaihdella eri käyttömuodoissa suuresti. Yleensä ne
ovat 0,1 - 0,00001 paino-%, edullisesti 0,05-0,0001 %.

Siementen käsittelyssä käytetään yleensä vaikutusainemääriä,
jotka ovat 0,001 - 50 g/kg siemeniä kohden, edullisesti 0,01 - 10 g.

Käytettäessä aineita nematisideinä (ankeroismyrkkyinä)
voi vaikutusainepitoisuus vaihdella suuresti. Käyttömuotojen vaiku-
tusainekonsentraatiot voivat olla 0,0000001 - 100 paino-% vaikutta-
vaa ainetta, edullisesti 0,01 - 10 paino-%. Monipuoliset käyttö-
mahdollisuudet käyvät ilmi seuraavista taulukoista.

Esimerkki A

Fusicladium-testi (omena)/suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

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

Vettä: 95 paino-osaa

Sekoitetaan se määrä vaikuttavaa ainetta, joka tarvitaan
halutun vaikutusainekonsentraation saavuttamiseksi ruiskutusnestees-
sä ilmoitettuun määrään liuotinta ja laimennetaan konsentraattia
ilmoitetulla määrällä vettä, joka sisältää mainittuja lisäaineita.

Ruiskutusnesteellä ruiskutetaan nuoret, 4-6-lehtivaiheessa
olevat omenantaimet läpimäriksi. Kasvit jätetään 24 tunnin ajaksi
kasvihuoneeseen, jonka lämpötila on 20°C ja jonka suhteellinen il-
man kosteus on 70 %. Lopuksi istutetaan niihin omenaruven aiheutta-
jan (*Fusicladium dendriticum*) vesipitoista kuromaitiösusensiota ja
idätetään 18 tunnin ajan kosteassa huoneessa 18 - 20°C:ssa suhteel-
lisen ilman kosteuden ollessa 100 %.

Sitten kasvit asetetaan uudelleen 14 päivän ajaksi kasvi-
huoneeseen.

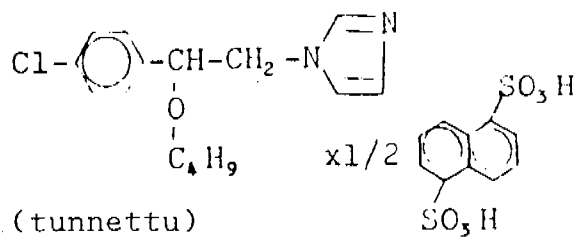
15 päivän kuluttua istutuksesta määritetään taimien sairas-
tuminen. Saadut tulkinta-arvot lasketaan sairausprosentin mukaan.
0 % merkitsee, ettei yksikään taimista ole sairastunut, 100 % mer-
kitsee, että kaikki kasvit ovat täydellisesti sairastuneet.

Vaikuttavat aineet, vaikutusainekonsentraatiot ja tulokset
käyvät ilmi seuraavasta taulukosta.

Taulukko A

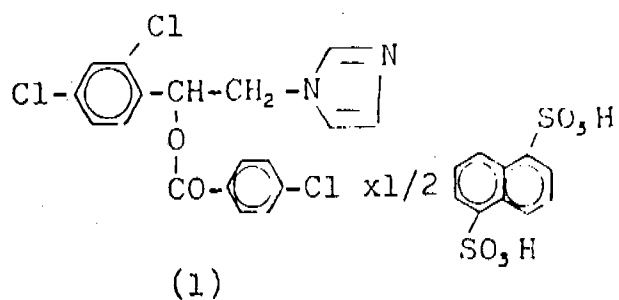
Fusicladium-testi (omena) /suojaava

Vaikuttava aine	Sairastuminen %:ssa vaikutusainekonsentraation ollessa	
	0,00062 %	0,00025 %

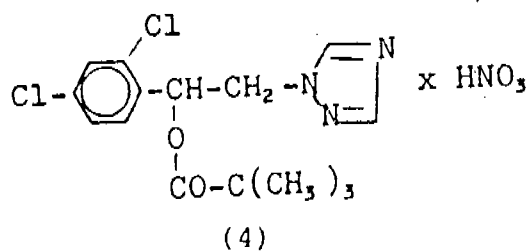


80

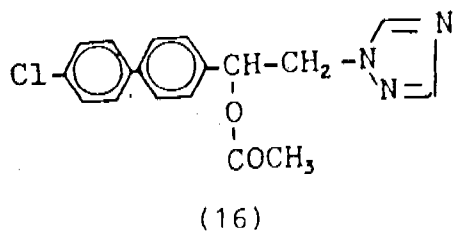
19



51



5



17

Esimerkki B

Erysiphe-testi (kurkut) /suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

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

Vettä: 95 paino-osaa

Sekoitetaan se määrä vaikuttavaa ainetta, joka tarvitaan halutun vaikutusainekonsentraation saavuttamiseksi ruiskutusnesteesä ilmoitettuun määrään liuotinta ja laimennetaan konsentraattia ilmoitetulla määrällä vettä, joka sisältää mainittuja lisäaineita.

Ruiskutusnesteellä ruiskutetaan noin 3-lehtivaiheessa olevat nuoret kurkkukasvit läpimäriksi. Kurkkukasveja pidetään kuivumista varten 24 tunnin ajan kasvihuoneessa. Sitten pölytetään niihin istuttamista varten Erysiphe cichoriacearum-sienen kuromaitiöitä. Lopuksi kasvit viedään kasvihuoneeseen, jonka lämpötila on 23-24°C ja suhteellinen ilman kosteus on noin 75 %.

12 päivän kuluttua määritetään kurkkukasvien sairastuminen. Saadut tulkinta-arvot lasketaan sairausprosentin mukaan. 0 % merkitsee, ettei mitään tartuntaa ole tapahtunut, 100 % merkitsee, että kaikissa kasveissa esiintyy tartuntaa.

Vaikuttavat aineet, vaikutusainekonsentraatiot ja tulokset käyvät ilmi seuraavasta taulukosta.

Taulukko B

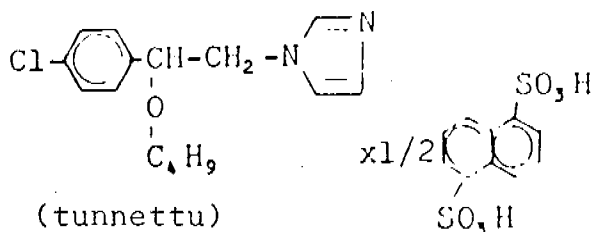
Erysiphe-testi (kurkut) /suojaava

Sairastuminen %:ssa
vaikutuskonsentraation
ollessa:

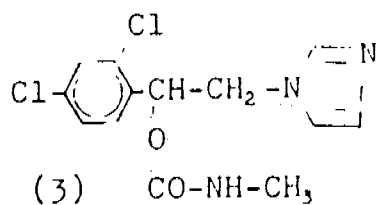
Vaikuttava aine

0,00062 %

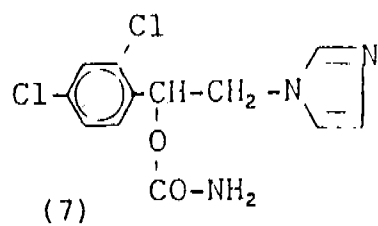
0,0005 %



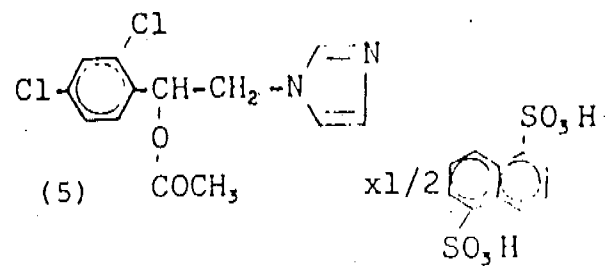
62



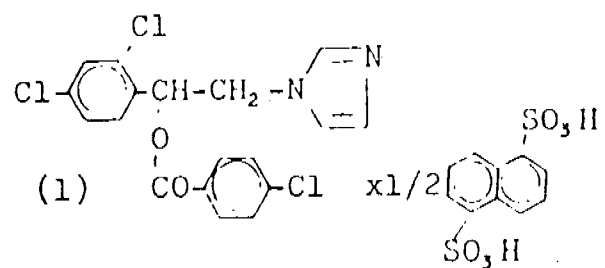
50



46



59



16

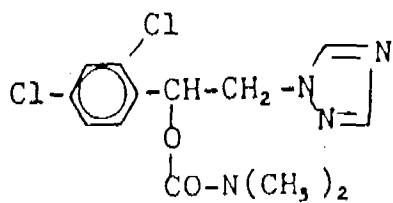
Erysiphe-testi (kurkut) / suojaava

Sairastuminen %:ssa
vaikutuskonsentraation
ollessa:

Vaikuttava aine

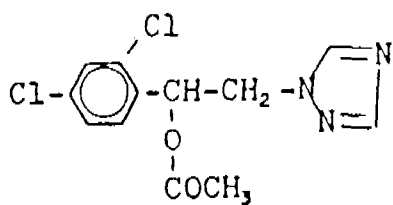
0,00062 %

0,0005 %



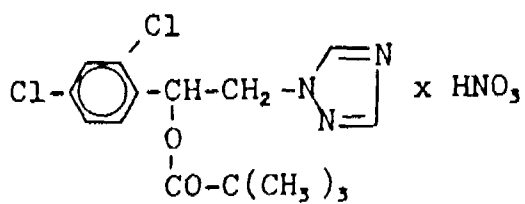
25

(13)



19

(5)



0

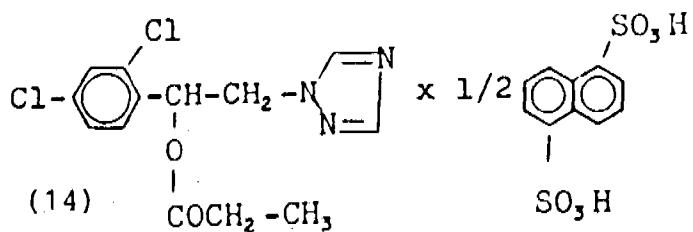
(4)

Erysiphe-testi (kurkut) /suojaava

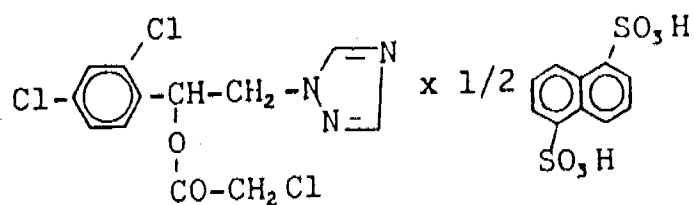
Sairastuminen %:ssa
vaikutuskonsentraation
ollessa:

Vaikuttava aine

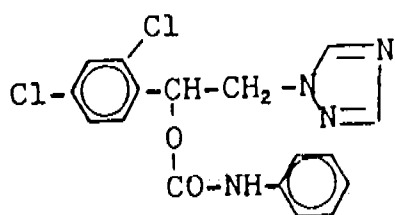
0,0005 %



34



34



0

Esimerkki C

Versojen käsittelytesti / viljanhärkä / suojaava
(lehtiä tuhoava mykoosi (sienitauti))

Tarkoituksenmukaisen vaikutusainevalmisteen valmistamiseksi liuotetaan 0,25 paino-osaa vaikuttavaa ainetta 25 paino-osaan dimetyyliformamidia ja lisätään 975 paino-osaa vettä. Konsentraattia laimennetaan vedellä, kunnes saavutetaan ruiskutusliuoksen haluttu loppukonsentraatio.

Suojaavan vaikutuksen tutkimiseksi ruiskutetaan Amsel-lajia olevat, yksilehti-vaiheessa olevat nuoret ohrankasvit vaikutusainevalmisteele kastekosteiksi. Kuivumisen jälkeen pölytetään ohra- kasveihin *Erysiphe graminis* var. *hordei* -n itiöitä.

Senjälkeen kun kasvit ovat olleet 6 päivää 21-22°C:ssa suhteellisen ilman kosteuden ollessa 80-90 % arvioidaan kasvien härmärakkuloiden määrä. Härmän esiintymisaste ilmaistaan prosentteina verrattuna käsittelemättömien kontrollikasvien sairastumiseen. Tällöin merkitsee 0 %, että ei esiinny ollenkaan härmää ja 100 % merkitsee samaa sairastumisastetta kuin käsittelemättömässä kontrollissa. Vaikuttava aine on sitä tehokkaampaa, mitä vähäisempää härmän esiintyminen on.

Vaikuttavat aineet, vaikutusainekonsentraatiot ruiskutusliuoksessa ja sairastumisasteet käyvät ilmi seuraavasta taulukosta.

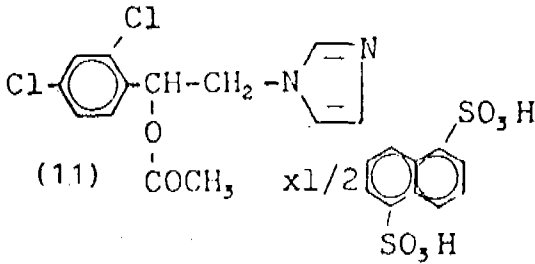
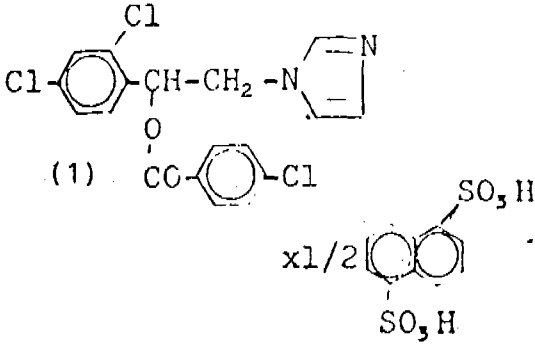
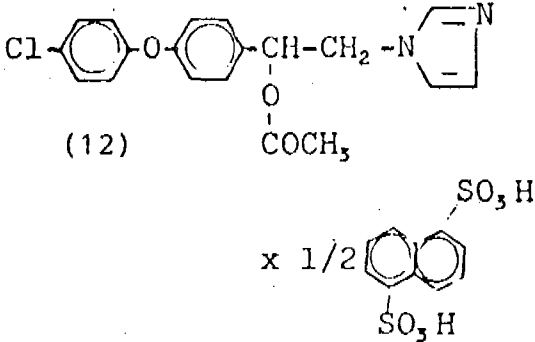
Taulukko C

Vesojenkäsittely-testi / viljanhärpä / suojaava

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekon- sentraation ruiskutus- liuoksessa paino-%:ssa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsitte- mättömään kontrol- liin
	-	100,0
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \text{Zn} \\ \\ \end{array} $	0,025	100,0
(tunnettu)		
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_3 \end{array} $	0,025	16,3
(3)		
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO} - \text{NH}_2 \end{array} $	0,025	17,5
(7)		
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array} \times \frac{1}{2} \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H} \end{array} $	0,025	16,3
(2)		
$ \begin{array}{c} \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array} \times \frac{1}{2} \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H} \end{array} $	0,025	51,3
(10)		

Taulukko C (jatkoa)

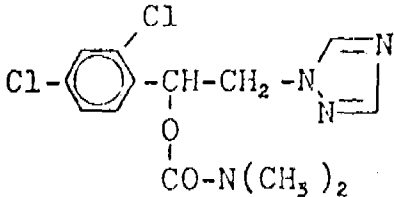
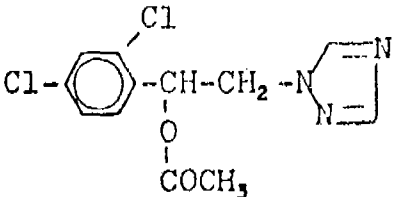
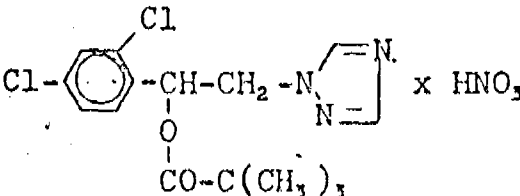
Vesojenkäsittely-testi / viljanhärmi / suojaava

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekon- sentraationruiskutus- liuoksessa paino-%:ssa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsitte- mättömään kontrol- liin
 (11)	0,025	18,8
 (1)	0,025	25,0
 (12)	0,025	25,0

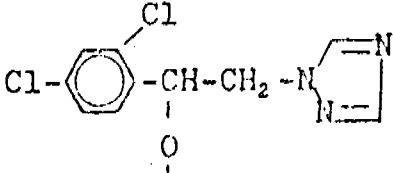
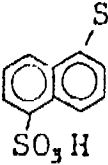
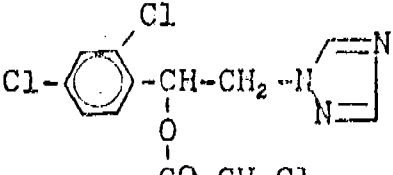
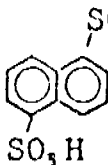
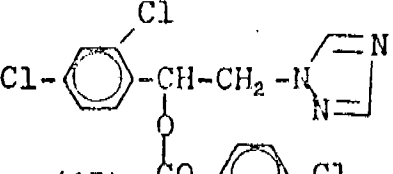
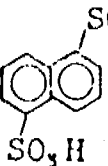
SO₃H

Taulukko C (jatkoa)

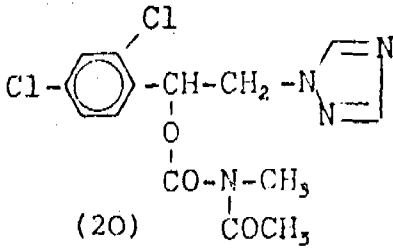
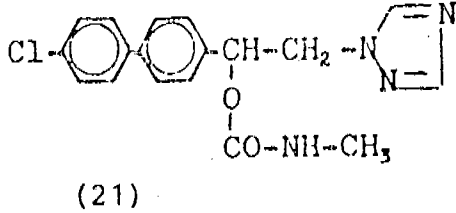
Vesojenkäsittely-testi / viljanhärkä / suojaava

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekon- sentraationruiskutus- liuoksessa paino-%issa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsitte- mättömään kontrol- liin
 (13)	0,025	0,0
 (5)	0,025	0,0
 (4)	0,025	0,0

Vesojenkäsittely-testi / viljanhärkä / suojaava

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekon- sentraationuiskutus- liuokseen paino-%:ssa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsitte- mättömän kontrol- liin
 (14)	0,025	0,0
x 1/2 		
 (15)	0,025	0,0
x 1/2 		
 (17)	0,025	12,5
x 1/2 		

Vesojenkäsittely-testi / viljanhärkä / suojaava

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekon- sentraation ruiskutus- liuoksessa paino-%:ssa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsitte- mättömään kontrol- liin
 (20)	0,025	5,0
 (21)	0,025	66,3

Esimerkki D

Ohran härmätesti (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)/ systeeminen (sienen aiheuttama viljan versojen sairaus)

Vaikuttavien aineiden käyttö tapahtuu jauheenmuodossa olevana siementenkäsittelyaineena. Niitä valmistetaan sekoittamalla kulloinenkin vaikuttava aine seoksen kanssa, jossa on samat painosuorat talkkia ja piimaata hienojauheiseksi seokseksi, jolla on haluttu vaikutusainekonsentraatio.

Siementenkäsittelyä varten ravistellaan ohran siemeniä sekoitetun vaikuttavan aineen kanssa suljetussa lasipullossa. Siemenet kylvetään käyttäen 3 x 12 jyvää kukkaruukkuihin 2 cm syvälle seokseen, jossa on yksi tilavuusosa kasvuturpeista yksikkömaata ja yksi tilavuusosa kvartsihiekkää. Itäminen ja kasvaminen tapahtuvat suotuisissa olosuhteissa kasvihuoneessa. 7 päivän kuluttua kylvöstä, kun ohrakasvit ovat kehittäneet ensimmäisen lehtensä, pölytetään niihin *Erysiphe graminis* var. *hordei*'n tuoreita itiöitä ja viljellään 21-22°C:ssa ja suhteellisen ilman kosteuden ollessa 80 - 90 %, edelleen valotuksen kestäessä 16 tuntia. 6 päivän sisällä muodostuvat lehtiin tyypilliset härmärakkulat.

Sairastumisaste ilmoitetaan prosentteina verrattuna käsittelemättömien kontrollikasvien sairastumiseen. Niinpä merkitsee 0 %, että ei esiinny mitään sairautta ja 100 % merkitsee samaa sairastumisastetta kuin käsittelemättömässä kontrollissa. Vaikuttava aine on sitä tehokkaampaa, mitä vähäisempää härmän esiintyminen on.

Vaikuttavat aineet, vaikutusainekonsentraatiot siementenkäsittelyaineessa sekä sen käyttömäärä ja prosentuaalinen härmän esiintyminen käyvät ilmi seuraavasta taulukosta:

Taulukko D

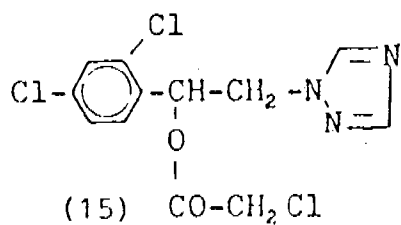
Ohran härmä-testi (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) /systeeminen

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekonsentraatio peittausaineessa paino-%:ssa	Peittausaineen käytömäärä g:ssa/kg siemeniä kohden	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsittelemättömään kontrolliin
peittaamaton	-	-	100,0
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Zn} \\ \diagdown \end{array} $ (tunnettu)	25	10	100,0
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array} $ (5)	25	10	0,0
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} $ (4) x HNO ₃	25	10	0,0
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{COCH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} $ (14)	25	10	0,0
$ \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{x } 1/2 \text{ } \text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} $			

Taulukko D (jatkoa)

Ohran härmä-testi (Erysiphe graminis var. hordei) /systeeminen

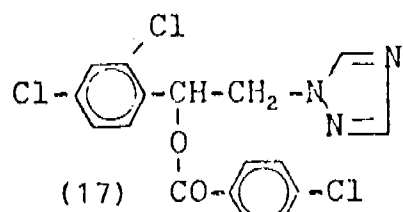
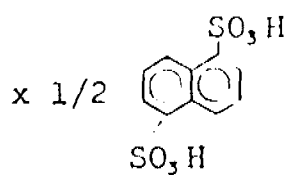
Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekonsentraatio peittausaineessa paino-%:ssa	Peittausaineen käyttömäärä g:ssa/kg siemeniä kohden	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsittelymättömään kontrolliin
--------------------	--	---	---



25

10

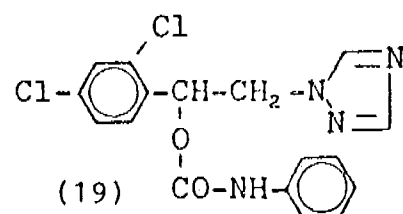
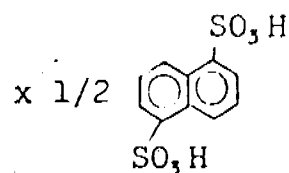
0,0



25

10

0,0



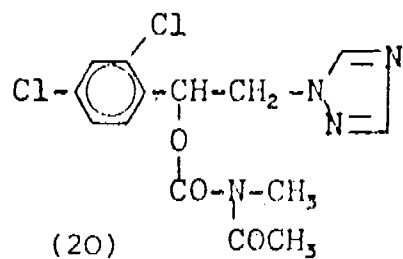
25

10

78,8

Ohran hännä-testi (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) /systeeminen

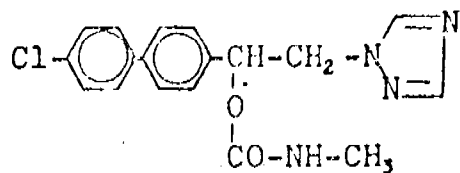
Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekonsentraatio peittausainnessa paimo-%:ssa	Peittausaineen käyttömäärä g:ssa/kg siemeniä kohden	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsittelemättömään kontrolliin
--------------------	--	---	---



25

10

8,8



25

10

50,0

Esimerkki E

Versojen käsittelytesti / viljan ruoste / suojaava
(lehtiä tuhoava mykoosi (sienitauti))

Tarkoituksenmukaisen vaikutusainevalmisteen valmistamiseksi liuotetaan 0,25 paino-osaa vaikuttavaa ainetta 25 paino-osaan dime-tyyliformamidia ja lisätään 975 paino-osaa vettä. Konsentraattia laimennetaan vedellä, kunnes saavutetaan ruiskutusliuoksen haluttu loppukonsentraatio.

Suojaavan vaikutuksen tutkimiseksi istutetaan Michigan Amber-lajia oleviin, nuoriin, yksilehti-vaiheessa oleviin vehnänkasveihin *Puccinia recondita*'n ruostesienen itiösuspensiota 0,1 %:ssa vesiagarissa. Itiösuspension kuivuttua ruiskutetaan vehnänkasvit vaikutusainevalmisteealla kastekosteiksi ja asetetaan idättämistä varten 24 tunnin ajaksi kasvihuoneeseen, jonka lämpötila on noin 20°C ja jonka ilman kosteus on 100 %.

Senjälkeen kun kasvit ovat olleet 10 päivän ajan 20°C:een lämpötilassa sekä ilman kosteuden ollessa 80 - 90 % arvioidaan niiden kasvien määrä, joissa esiintyy ruosterakkuloita. Sairastumisaste ilmoitetaan prosentteina verrattuna käsittelemättömien kontrollikasvien sairastumiseen. Tällöin merkitsee 0 %, että mitään sairastumista ei ole tapahtunut ja 100 % merkitsee samaa sairastumisastetta kuin käsittelemättömässä kontrollissa. Vaikuttava aine on sitä tehokkaampaa, mitä vähäisempää ruosteen esiintyminen on.

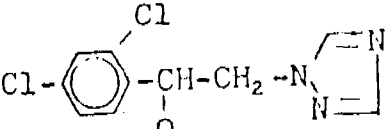
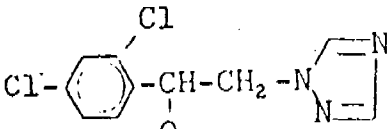
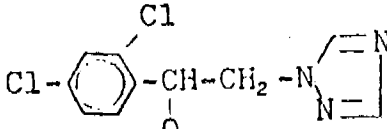
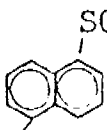
Vaikuttavat aineet, vaikutusainekonsentraatiot ruiskutusliuoksessa ja sairastumisasteet käyvät ilmi seuraavasta taulukosta.

Taulukko E

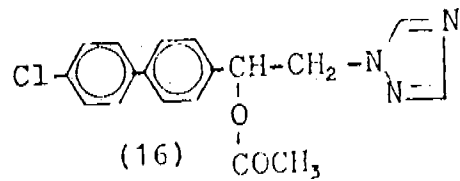
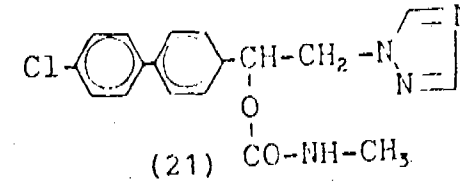
Versojen käsittely-testi / viljan ruoste / suojaavan

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekonsentraatio ruiskutusliuoksessa paino-%:ssa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsittelemättömään kontrolliin
Käsittelemätön	-	100,0
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \diagup \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{Zn} $	0,25	93,8
(tunnettu)		
$ \begin{array}{c} \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{COCH}_3 \quad \times 1/2 \quad \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2 \end{array} $	0,025	0,0
(10)		
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} \quad \times 1/2 \quad \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2 \end{array} $	0,025	50,0
(1)		
$ \begin{array}{c} \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{CO} - \text{CH}_3 \quad \times 1/2 \quad \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2 \end{array} $	0,025	41,3
(12)		

Versojen käsittely-testi / viljan ruoste / suojaavan

Vaikuttavat aineet	Vaikutusainekonsent- raatio ruiskutusliuok- sessa paino-%:ssa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsittelenit- tönmään kontrolliin
 (5)	0,025	72,5
 (4) $\times \text{HNO}_3$	0,025	25,0
 (14)	0,025	75,0
 $\times 1/2$		

Versojen käsittely-testi / viljan ruoste / suojaavan

Vaikuttavat ainet	Vaikutusainekonsent- raatio ruiskutusliuok- sessa paino-%:ssa	Sairastuminen %:ssa verrattuna käsittelemit- tönsän kontrolliin
 (16)	0,025	50,0
 (21)	0,025	50,0

Esimerkki F

Siementenpeittausaine-testi/

Ohran viirutauti (siemenistä peräisin oleva mykoosi (sienitauti)).

Tarkoituksenmukaisen kuivapeittausaineen valmistamiseksi sekoitetaan vaikuttava aine seoksen kanssa, jossa on samat paino-osat talkkia ja piimaata hienojauheiseksi seokseksi, jolla on haluttu vaikutusainekonsentraatio.

Peittausta varten ravistellaan ohransiemeniä, joihin on luonnollisesti tartutettu *Drechslera graminea*:a (Rab. ex Schlecht.) Ito (aikaisemmin *Helminthosporium gramineum*) peittausaineen kanssa suljetussa lasipullossa. Siemenet asetetaan kosteilla suodatinlevyillä suljetuissa petrimaljoissa jääkaappiin 10 päivän ajaksi lämpötilan ollessa 4°C. Tällöin alkaa ohran ja mahdollisesti myös sienitiöiden itäminen. Lopuksi kylvetään idätetty ohra käyttäen 2 x 50 jyvää 2 cm syvälle kasvuturpeeseen yksikkömaahan ja viljellään sitä kasvihuoneessa lämpötilan ollessa noin 18°C kylvölaatikoissa, jotka asetetaan päivittäin valoon 16 tunnin ajaksi. 3 - 4 viikon sisällä kehittyvät viirutaudin tyypilliset oireet.

Tämän ajan kuluttua määritetään sairaiden kasvien lukumäärä prosentteina yhteensä kasvaneiden kasvien kokonaismäärästä. Vaikuttava aine on sitä tehokkaampaa, mitä vähemmän kasveja on sairastunut.

Vaikuttavat aineet, vaikutusainekonsentraatiot peittausaineessa, peittausaineen käyttömäärät ja sairastuneiden kasvien lukumäärä käyvät ilmi seuraavasta taulukosta:

Taulukko F

Siementen peittäusaine-testi
ohran viirutauti

Vaikuttava aine	Vaikutusaine- konsentraatio peittäusainees- sa paino-%:ssa	Peittäusaineen käyttömäärä g:ssa/kg sie- meniä kohden	Viirutautiin sairastuneiden kasvien lukumäärä %:ssa verrattuna kasvaneiden kasvien kokonaismäärään
Peittaamaton	-	-	54,4
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NHCS} \\ \\ \text{S} \end{array} \quad \text{Zn}$ (tunnettu)	25	2	27,8
$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}(\text{CO-CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{=N} \\ \diagdown \end{array}$ (12)	25	2	2,3
$\times 1/2 \quad \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$			

Esimerkki G

Myseelin (sienirihmaston) kasvutesti

Käytetty elatusalusta

- 20 paino-osaa agar-agar
- 200 paino-osaa perunakeitettä
- 5 paino-osaa mallasta
- 15 paino-osaa dekstroosia
- 5 paino-osaa peptonia
- 2 paino-osaa dinatriumvetyfosfaattia
- 0,3 paino-osaa kalsiumnitraattia

Liuotinseoksen suhde elatusalustaan:

- 2 paino-osaa liuotinseosta
- 100 paino-osaa agar-elatusalustaa

Liuotinseoksen koostumus:

- 0,19 paino-osaa DMF:ää (dimetyyli-formamidia) tai asetonia
- 0,01 paino-osaa emulgaattoria, alkyyli-aryyli-polyglykoli-eetteriä
- 1,80 paino-osaa vettä
- 2 paino-osaa liuotinseosta

Sekoitetaan se määrä vaikuttavaa ainetta, joka tarvitaan halutun vaikutusainekonsentraation saavuttamiseksi elatusalustassa, ilmoitettuun määrään liuotinseosta. Konsentraatti sekoitetaan perusteellisesti mainitussa määräsuhhteessa nestemäiseen, 42°C:een jäähdytettyyn elatusalustaan ja kaadetaan petrimaljoihin, joiden läpimitta on 9 cm. Edelleen asetetaan kontrollilevyt, ilman että niihin sekoitetaan valmistetta.

Kun elatusalusta on jäähtynyt ja kiinteä, ympätään levyt taulukossa ilmoitetuilla sienilajeilla ja idätetään noin 21°C:ssa.

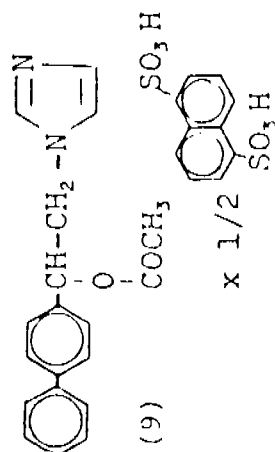
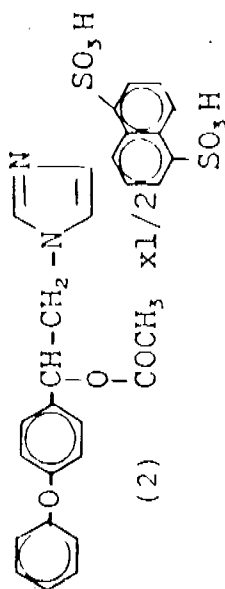
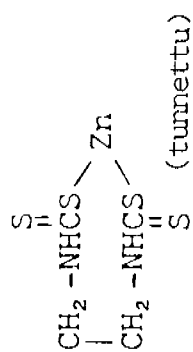
Tulkinta tapahtuu aina sienten kasvunopeuden mukaan 4-10 päivän kuluttua. Tulkinnessa verrataan säteittäistä sienten kasvua käsitellyillä elatusalustoilla kontrollielatusalustojen kasvuun. Sienten kasvun arviointi tapahtuu seuraavien tunnuslukujen avulla:

- 1 ei mitään sienten kasvua
- 3:een saakka hyvin voimakas kasvun estyminen
- 5:een saakka keskivoimakas kasvun estyminen
- 7:een saakka heikko kasvun estyminen
- 9 kasvu sama kuin käsittelemättömässä kontrollissa

Vaikuttavat aineet, vaikutusainekonsentraatiot ja tulokset käyvät ilmi seuraavasta taulukosta:

Vaikuttavat aineet	Vaikutusaine- konsentraatio	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeae	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium alboatrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinereascens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella muscola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
--------------------	--------------------------------	----------------------	-----------------------------	--------------------	---------------------------	-----------------------	--------------------	----------------------------	---------------------	---------------------------	-----------------------	-----------------------------	-------------------------------	---------------------------	--------------------------	-------------------------	-----------------------

10

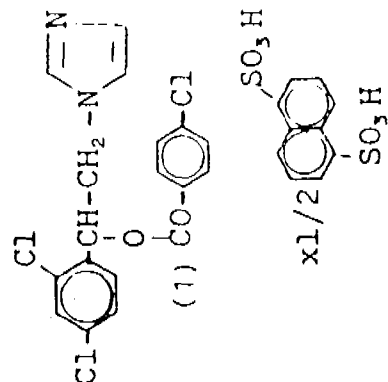
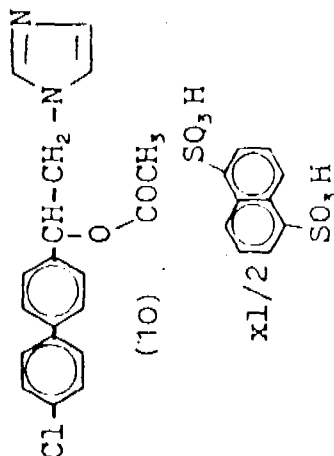


Taulukko G (jatkoa)

Sienet ja rakeet 2.

Vaikuttavat aineet	Vaikutusaine-konsentraatio	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albo-atrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinereascens	Helminthosporium graminum	Mycosphaerella muscicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
--------------------	----------------------------	-------------------	--------------------------	-----------------	--------------------------	--------------------	-----------------	-------------------------	------------------	-------------------------	--------------------	--------------------------	---------------------------	--------------------------	-----------------------	----------------------	--------------------

10



Esimerkki H

Nematisidit (ankeroismyrkyt) / rajakonsentraatio-testi

Testiankeroinen : Meloidogyne incognita

Liuotin: 3 paino-osaa asetonia

Emulgaattori: 1 paino-osa alkyyliaryylipolyglykoli-
eetteriä

Tarkoituksenmukaisen vaikutusainevalmisteen valmistamiseksi sekoitetaan 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta ilmoitettuun määrään liuotinta, lisätään ilmoitettu määrä emulgaattoria ja konsentraattia laimennetaan vedellä, kunnes saavutetaan haluttu konsentraatio.

Vaikutusainevalmiste sekoitetaan perusteellisesti maaperään, johon on tartutettu testiankeroisia. Tällöin ei vaikutusainekonsentraatiolla valmisteessa ole käytännöllisesti katsoen mitään merkitystä, ratkaiseva on yksinään vaikutusainemäärä tilavuusyksikköä maaperää kohden, mikä ilmoitetaan ppm:nä. Käsitelty maa täytetään ruukkuihin, kylvetään salaattia ja pidetään ruukkuja kasvihuoneessa, jonka lämpötila on 27°C.

4 viikon kuluttua tutkitaan salaatinjuurissa mahdollisesti esiintyvä ankeroiden aiheuttama sairaus (juuriäkämät) ja määritetään vaikuttavan aineen vaikutusaste %:ssa. Vaikutusaste on 100 %, jos sairaus on vältetty täydellisesti, ja se on 0 %, jos sairautta esiintyy aivan yhtä paljon kuin kontrollikasveissa, käsittelemättömässä maaperässä, joka on kuitenkin tartutettu vastaavalla tavalla.

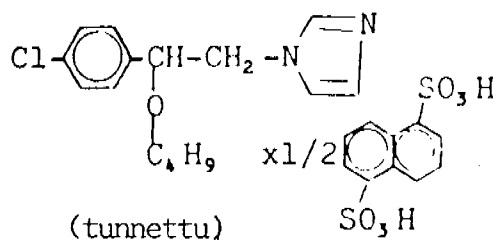
Vaikuttavat aineet, käyttömäärät ja tulokset käyvät ilmi seuraavasta taulukosta.

Taulukko H

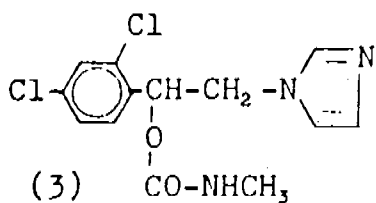
Nematisidit / Rajakonsentraatio-testi

Vaikuttava aine
(rakenne)

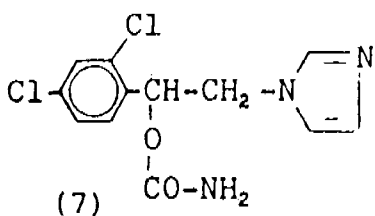
Kuolleisuusaste %:ssa vaikutusaine-
konsentraation ollessa 20 ppm



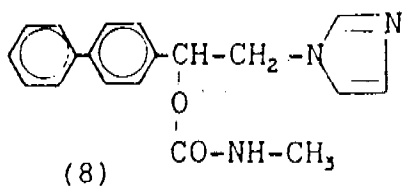
0 %



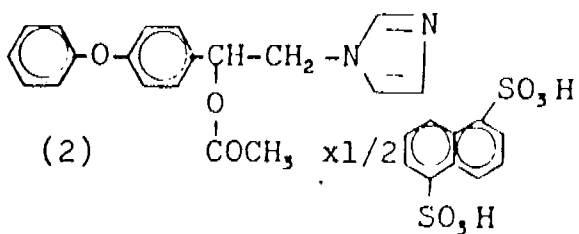
100 %



100 %



100 %



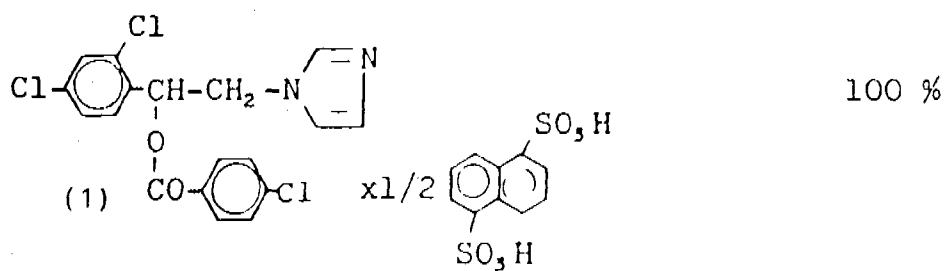
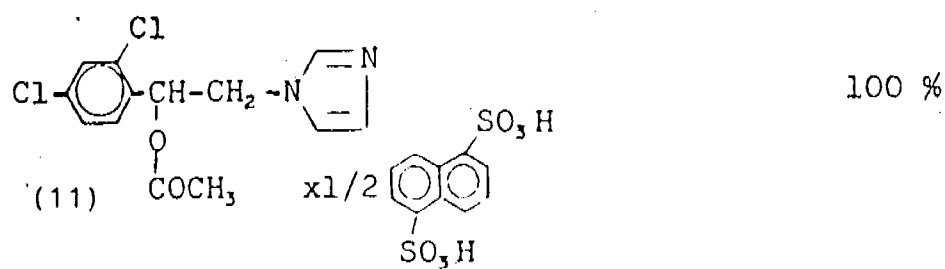
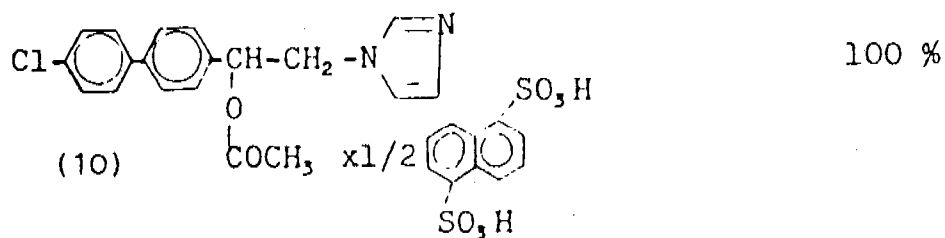
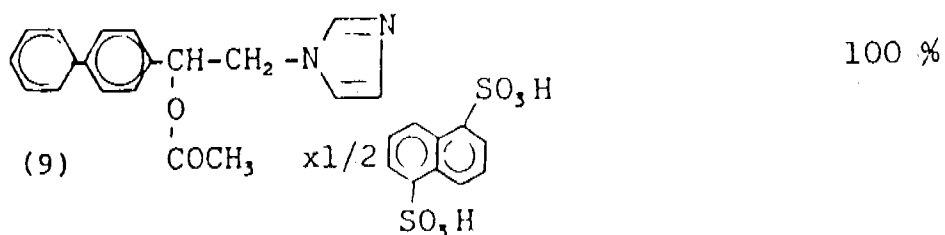
100 %

Taulukko II (jatkoa)

Nematisidit / Rajakonsentraatio-testi

Vaikuttava aine
(rakenne)

Käsittelemästä %:ssa vaikutusaine-
konsentraation ollessa 20 ppm

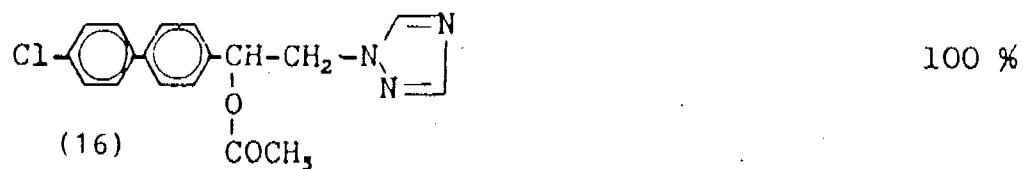
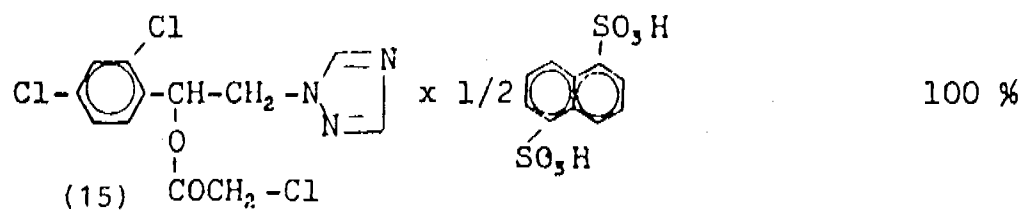
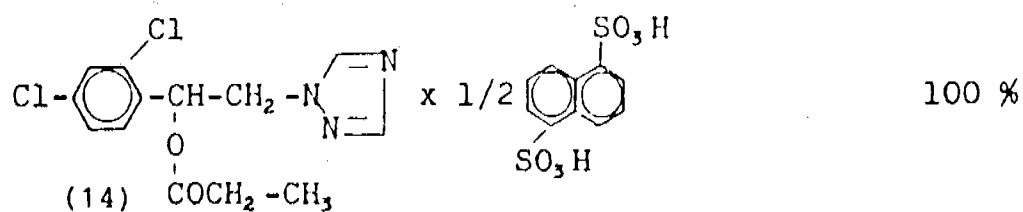
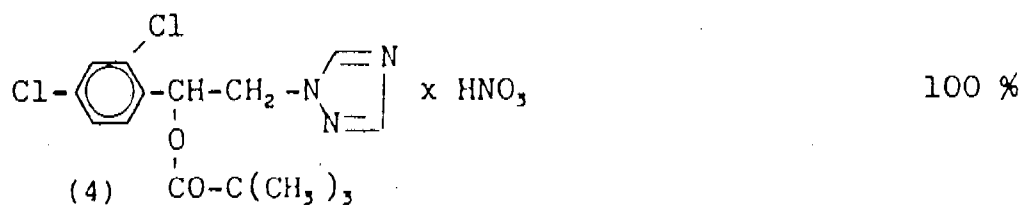


Taulukko II (jatkoa)

Nematisidit / Rajakonsentraatio-testi

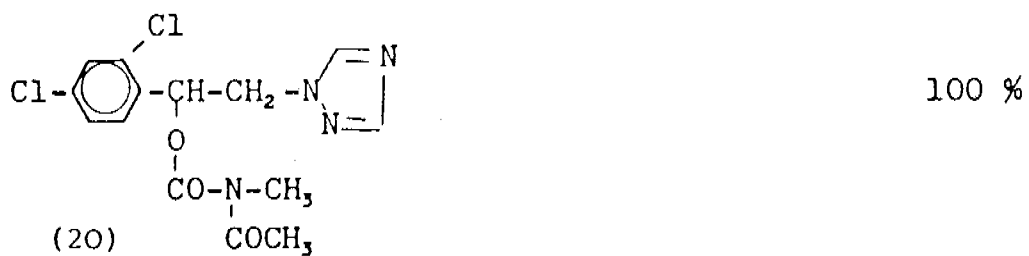
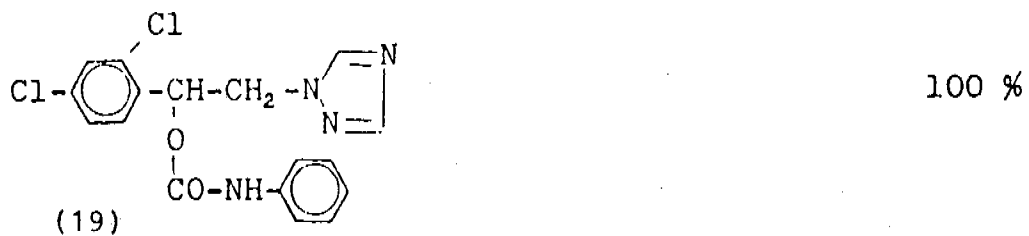
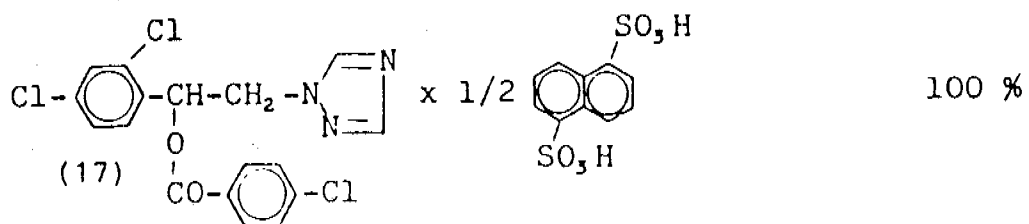
Vaikuttava aine
(rakenne)

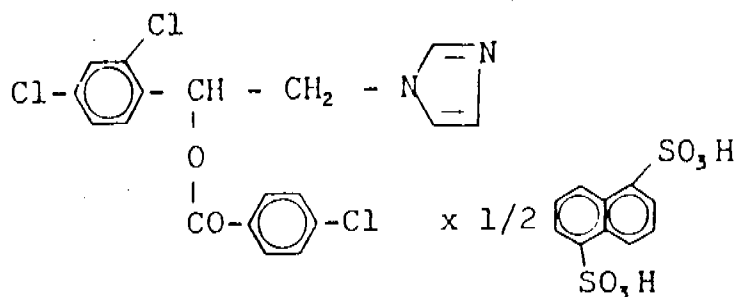
Kuolleisuusaste %:ssa vaikutusaine-
konsentraation ollessa 20 ppm



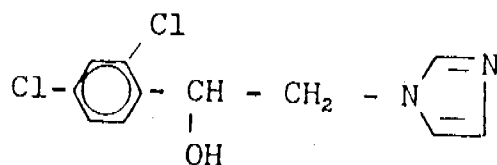
Taulukko II (jatkoa)

Nematisidit / Rajakonsentraatio-testi

Vaikuttava aine
(rakenne)Kuolleisuusaste %:ssa vaikutusaine-
konsentraation ollessa 20 ppm

ValmistusesimerkitEsimerkki 1Menetelmävaihtoehto a)

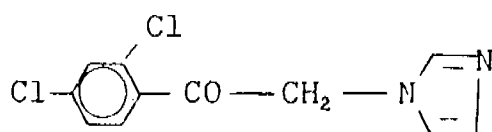
25,8 g (0,1 moolia) 1-(2,4-dikloorifenyyl)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaania liuotetaan 200 ml:aan kloroformia ja tiputetaan sekoittaen seokseen, jossa on 6 g 80 %:sta natriumhydriä ja 100 ml kloroformia. Senjälkeen kuumennetaan noin 1/2 tunnin ajan paluujäähdyttären. Jäähdyttämisen jälkeen tiputetaan huoneen lämpötilassa näin saatuun natriumsuolaan 35,4 g (0,2 moolia) 4-klooribentsoyyl-kloridia. Sekoitetaan yli yön huoneenlämpötilassa, tiivistetään hieman ja pestään vedellä. Senjälkeen kun on kuivattu natriumsulfaatilla tiivistetään edelleen tislamalla liuotin. Jäänökseen lisätään naftaliinidisulfonihappoa. Muodostunut kiteinen suola imusuodatetaan ja kuivataan. Saadaan 34,4 g (65 % teoreettisesta määrästä) 1-(4-klooribentsoyyl-oks)-1-(2,4-dikloorifenyyl)-2-imidatsol-1-yyli)-etaani-naftaliinidisulfonaattia, jonka sp. on 246°C.

Esituotteen valmistus

25,5 g (0,1 moolia) ω-(imidatsol-1-yyli)-2,4-diklooriasetofenonia liuotetaan 300 ml:aan metanolia ja 5 - 10°C:ssa lisätään sekoittaen annoksittain 4 g (0,1 moolia) natriumboorihydriä. Lopuksi sekoitetaan huoneenlämpötilassa edelleen ja kuumennetaan 1 tun-

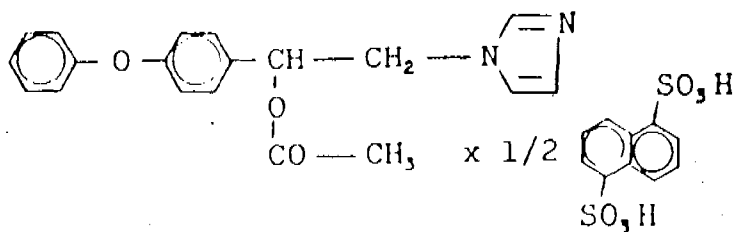
nin ajan kiehuvana. Senjälkeen kun liuotin on tislattu kuumennetaan jäännöstä lyhyen aikaa 200 ml:n vettä ja 40 ml:n konsentroitua suolahappoa kanssa. Senjälkeen kun reaktioseos on saatettu natronlipeällä alkaliseksi, voidaan kiinteä reaktiotuote suodattaa. Senjälkeen kun on kiteytetty uudelleen ligroiini/isopropanolista saadaan 21,3 g (82 % teoreettisesta määrästä) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaania, jonka sp. on 90°C.

Lähtötuotteen valmistus



269 g (1 moolia) ω-bromi-2,4-diklooriasetofenonia liuotetaan 250 ml:aan asetonitriiliä. Tämä liuos tiputetaan paluujäähdytyksen alaisena kiehuvaan suspensioon, joka koostuu 69 g:sta (1 moolista) imidatsolia ja 150 g:sta kaliumkarbonaattia 2 litrasa asetonitriiliä. Senjälkeen kun on kuumennettu 20 tunnin ajan paluujäähdyttämällä suodatetaan jäähtynyt suspensio, suodos vapautetaan liuottimesta ja jäännös liuotetaan etikkaesteriin, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaattilla ja vapautetaan liuottimesta. Etikkaesteri-jäännös kiteytyy lisättäessä isopropanolia. Sen jälkeen kun on kiteytetty uudelleen ligroiini/isopropanolista saadaan 154 g (60 % teoreettisesta määrästä) ω-(imidatsol-1-yyli)-2,4-diklooriasetofenonia, jonka sp. on 117°C.

Esimerkki 2

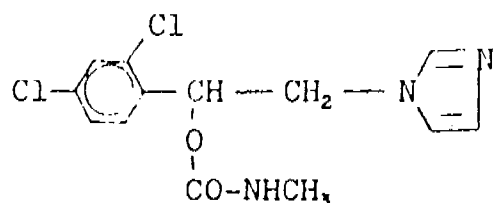


Menetelmävaihtoehto b)

24,5 g:aan (0,088 moolia) 1-hydroksi-2-imidatsol-1-yyli)-1-(4-fenoksifenyyli)-etaania lisätään 87,5 ml:ssa etikkahappoanhydridiä spaattelinkärjellinen natriumasetaattia ja senjälkeen pidetään 10 tunnin ajan 100°C:een lämpötilassa. Senjälkeen liuos jäähdy-

tään ja sekoitetaan 1000 ml:aan vettä. Nyt saostuu rasvainen kiteinen massa, joka liuotetaan kloroformiin. Kloroformiliuos pestään natriumvetykarbonaatilla ja vedellä, kuivataan natriumsulfaattilla ja tiivistetään tislamalla liuotin vakuuissa. Jäännökseen lisätään naftaliinidisulfonihappoa. Muodostunut kiteinen suola imusuodatetaan ja kuivataan. Saadaan 28,8 g (70 % teoreettisesta määrästä) 1-asetoksi-2-(imidatsol-1-yyli)-(4-fenoksifenyyli)-etaani-naftaliini-disulfonaattia, jonka sp. on 193°C.

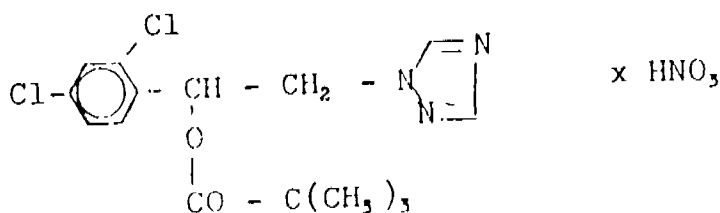
Esimerkki 3



Menetelmävaihtoehto d)

25,8 g:aan (0,1 moolia) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(imidatsol-1-yyli)-etaania 250 ml:ssa bentseeniä lisätään sekoitteen 5,7 g (0,1 moolia) metyyli-isosyanaattia ja muutamia tippoja dibutyylitinadilauraattia. Sekoitetaan yli yön 60-65°C:ssa. Lopuksi jäähdytetään, imusuodatetaan kiteinen sakka ja pestään eetterillä. Saadaan 25,5 g (81 % teoreettisesta määrästä) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(imidatsol-1-yyli)-1-metyylikarbamoyylioksi-etaania, jonka sp. on 106-108°C.

Esimerkki 4

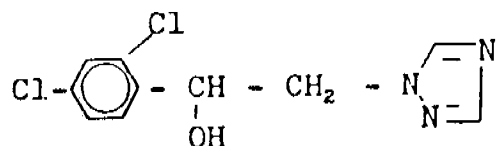


Menetelmävaihtoehto a)

25,8 g (0,1 moolia) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania liuotetaan 200 ml:aan dioksaania ja

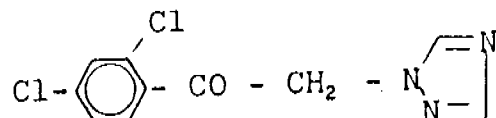
tiputetaan sekoittaen seokseen, jossa on 6 g 80 %:sta natriumhydridiä ja 100 ml dioksaania. Senjälkeen kuumennetaan noin 1/2 tunnin ajan paluujäähdyttäen. Jäähdyttämisen jälkeen tiputetaan huoneenlämpötilassa näin saatuun natriumsuolaan 24 g (0,2 moolia) trimetyylietikkahappokloridia 100 ml:ssa dioksaania. Sekoitetaan yli yön huoneenlämpötilassa, tiivistetään vakuumissa tislamalla liuotin ja liuotetaan jäännös kloroformiin. Kloroformiliuos pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja tiivistetään jälleen. Jäännökseen lisätään 100 ml kloroformia ja jäälläjäähdytyksen alaisena 5 ml typpihappoa. Lisättäessä eetteriä tulee nitraattisaostuma täydelliseksi. Imusuodatetaan ja jäännös kuivataan. Saadaan 19,4 g (48 % teoreettisesta määrästä) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-trimetyyliasetyylioksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaani-nitraattia, jonka sp. on 149-151°C.

Esituotteen valmistus:



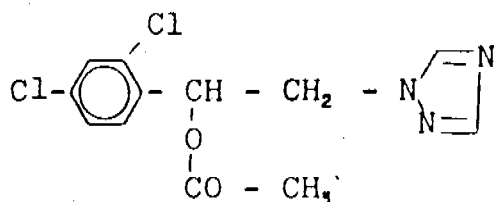
25,6 g (0,1 moolia) ω-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-2,4-dikloori-asetofenonia liuotetaan 300 ml:aan metanolia ja lisätään 5-10°C:ssa sekoittaen annoksittain 4 g (0,1 moolia) natriumboorihydridiä. Lopuksi sekoitetaan 1 tunnin ajan huoneenlämpötilassa ja kuumennetaan 1 tunnin ajan kiehuvana. Senjälkeen kun liuotin on tislattu kuumennetaan jäännöstä 200 ml:n vettä ja 40 ml:n konsentroituja suolahappoa kanssa lyhyen aikaa. Senjälkeen kun reaktioseos on saatettu natronlipeällä alkaaliseksi, voidaan kiinteä reaktiotuote suodattaa. Ligroiini/isopropanolista uudelleenkiteyttämisen jälkeen saadaan 21,3 g (82 % teoreettisesta määrästä) 1-hydroksi-1-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etanaa, jonka sp. on 90°C.

Lähtötuotteen valmistus:



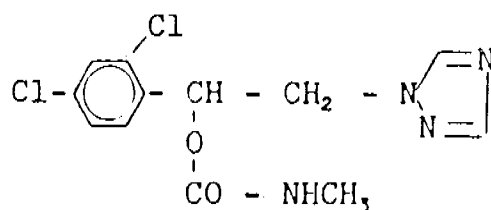
269 g (1 mooli) ω -bromi-2,4-diklooriasetofenonia liuotetaan 250 ml:aan asetonitriiliä. Tämä liuos tiputetaan paluujäähdytyksen alaisena kiehuvaan suspensioon, jossa on 69 g (1 mooli) 1,2,4-triatsolia ja 150 g kaliumkarbonaattia 2 litrassa asetonitriiliä. Senjälkeen kun on 20 tunnin ajan kuumennettu paluujäähdyttämisen suodatetaan jäähtynyt suspensio, suodos vapautetaan liuottimesta ja jäännös liuotetaan etikkaesteriin, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja vapautetaan liuottimesta. Etikkaesterijäännös kiteytyy lisättäessä isopropanolia. Ligroiini/isopropanolista uudelleenkiteyttämisen jälkeen saadaan 154 g (60 % teoreettisesta määrästä) ω -(1,2,4-triatsol-1-yyli)-2,4-diklooriasetofenonia, jonka sp. on 117°C.

Esimerkki 5



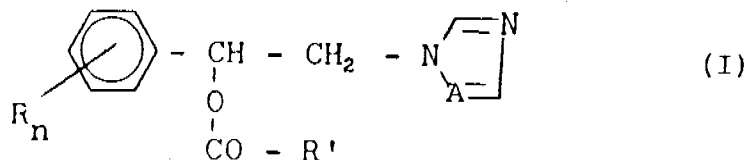
Menetelmävaihtoehto b)

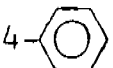
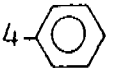
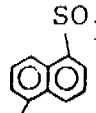
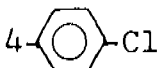
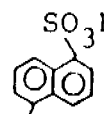
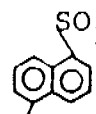
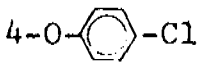
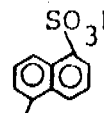
25,8 g:aan (0,1 mooliin) 1-(2,4-dikloorifenyyli)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania lisätään 100 ml:ssa etikkahappoanhydridiä spaattelinkärjellinen natriumasetaattia ja sitten pidetään 10 tunnin ajan 100°C:een lämpötilassa. Senjälkeen liuos jäähdytetään ja sekoitetaan 1000 ml:aan vettä. Nyt saostuu rasvainen, kiteinen massa, joka liuotetaan kloroformiin. Kloroformiliuos pestään natriumvetykarbonaatilla ja vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja tiivistetään tislamalla liuotin vakuuissa. Jäännös kiteytyy lisättäessä petrolieetteriä. Saadaan 13 g (43 % teoreettisesta määrästä) 1-asetoksi-1-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-etaania, jonka sp. on 92-96°C.

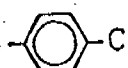
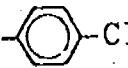
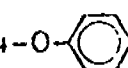
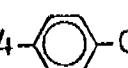
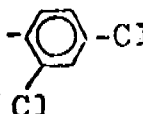
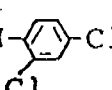
Esimerkki 6Menetelmävaihtoehto d)

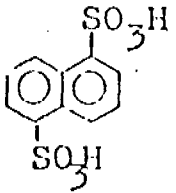
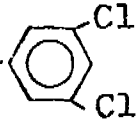
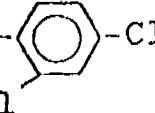
25,8 g:aan (0,1 mooliin) 1-(2,4-dikloorifenyyl)-1-hydroksi-2-(1,2,4-triaatsol-1-yyli)-etaania 250 ml:ssa etikkaesteriä lisätään sekoittaen 5,7 g (0,1 moolia) metyyli-isosyanaattia ja muutamia tippoja dibutyylitinadilauraattia. Sekoitetaan yli yön 60-65°C:ssa. Lopuksi annetaan jäähtyä, imusuodatetaan kiteinen sakka ja pestään eetterillä. Saadaan 30,4 g (97 % teoreettisesta määrästä) 1-(2,4-dikloorifenyyl)-1-metyylikarbamoyylioksi-2-(1,2,4-tratsol-1-yyli)-etaania, jonka sp. on 204°C.

Vastaavasti kuten edelläolevissa esimerkeissä valmistetaan seuraavia esimerkkejä, joilla on yleinen kaava,



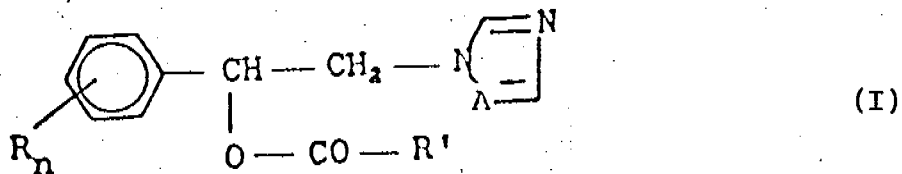
Esimerkki nr.	R _n	R'	A	Jähmettymispiste (°C)
7	2,4-Cl ₂	NH ₂	CH	125
8		-NH-CH ₃	CH	182
9		CH ₃	CH	328 (x $\frac{1}{2}$ )
10		CH ₃	CH	274 (x $\frac{1}{2}$ )
11	2,4-Cl ₂	CH ₃	CH	223 (x $\frac{1}{2}$ )
12		CH ₃	CH	200 (x $\frac{1}{2}$ )

Esimerkki n:o	R _n	R ¹	A	Jp. (°C)
13	2,4-Cl ₂	N(CH ₃) ₂	N	140
14	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	N	150 (x $\frac{1}{2}$)
15	2,4-Cl ₂	CH ₂ Cl	N	227 (x $\frac{1}{2}$)
16	4-  -Cl	CH ₃	N	123
17	2,4-Cl ₂	 -Cl	N	174 (x $\frac{1}{2}$)
18	4-O-  -Cl	CH ₃	N	150 (x HNO ₃)
19	2,4-Cl ₂	-NH- 	N	143
20	2,4-Cl ₂	-N-CH ₃ COCH ₃	N	120
21	4-  -Cl	-NHCH ₃	N	180
22	2,4-Cl ₂	 -Cl	N	205 (x $\frac{1}{2}$)
23	2,4-Cl ₂	NH ₂	N	164
24	2,4-Cl ₂	-NH-  -Cl	N	125

Esimerkki n:o	R _n	R'	A	Sulamispiste (°C)
25	2,4-Cl ₂	NH- 	CH	233 (x $\frac{1}{2}$  ja hajoaminen
26	4-  -Cl	C(CH ₃) ₃	N	121
27	4-  -Cl	-NH- 	N	170 (hajoten)
28	4-Cl	CH ₃	N	90 - 92
29	4-Cl	C(CH ₃) ₃	N	135 - 136
30	4-Cl	-NH-CH ₃	N	177 - 180
31	4-  -Cl	-NH- 	N	116 - 126
32	4-Cl	-N< CH ₃ COCH ₃	N	155 - 158 (x HCl)
33	2,4-Cl ₂	 H	N	170 - 175 (x HCl)
34	2,4-Cl ₂	CHCl ₂	N	128 - 130
35	4-Cl	-NH- 	N	130 - 185
36	4-O-  -Cl	-NH- 	N	174-78
37	4-O-  -Cl	-NHCH ₃	N	150-53

S
Patenttivaatimukset

Fungisideinä ja nematisteinä käyttökelpoiset 1-asyylioksi-1-fenyyli-2-atsolyyli-etaanit, joilla on kaava I

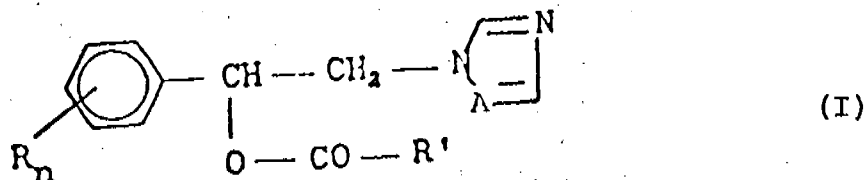


jossa R on halogeeni, mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenyyli tai mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenoksi, n merkitsee kokonaislukua 1 tai 2, R' on mahdollisesti halogeeni-substituoitu C₁₋₄-alkyyli, sykloheksyyli, amino, metyyliamino, dimetyyliamino, metoksimetyyliamino, mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenyyli tai mahdollisesti halogeenisubstituoitu fenyyliamino ja

A on CH-ryhmä tai typpi-atomi sekä niitten fysiologisesti siedettävät suolat.

Patentkrav

Såsom fungicider och nematicider användbara 1-acyloxi-1-fenyl-2-azolyl-etaner med formeln I



vari R är halogen, eventuellt halogensubstituerad fenyl eller eventuellt halogensubstituerad fenoxi, n står för heltal 1 eller 2, R' är eventuellt halogensubstituerad C₁₋₄-alkyl, cyclohexyl, amino, metylamino, dimetylamino, metoximetylamino, eventuellt halogensubstituerad fenyl eller eventuellt halogensubstituerad fenylamino, och

A är CH-grupp eller kväveatom, jämte deras fysiologiskt fördragbara salter.