(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 910058 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 910058

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07D213/75
A01N 43/40
C07C 61/15

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **04.01.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **04.01.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.07.1991**

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

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

04.01.1990 GB 9000130

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Imperial Chemical Industries PLC,** 20 Manchester Square, London W1U 3AN, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •**ICI Americas INC,** Concord Pike and Murphy Road, Wilmington, Del. 19897, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Baker, Don Robert,** Richmond, Cal. 94804, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Fisher, Karl Joseph,** Richmond, Cal. 94804, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •**Worthington, Paul Anthony,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
4 •**Matthews, Ian Richard,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
5 •**Bartholomew, David,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
6 •**Crowley, Patrick Jelf,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

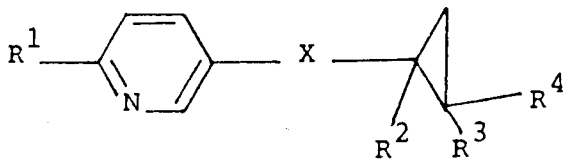
Fungisideja

Fungicider

Fungisideja

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat pyridyylisyklopropaanijohdannaiset, joita voidaan käyttää fungisideina, menetelmät niiden valmistamiseksi, niitä sisältävät fungisidiset koostumukset ja menetelmät niiden käyttämiseksi sienien torjuntaan, erityisesti kasvien sienitautien torjuntaan.

Keksinnön kohteena ovat yhdisteet, joiden yleinen kaava on (I):



(I)

ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on vety, halogeeni, C_{1-4}-alkoksi, C_{1-4}-alkyyli, C_{2-4}-alkenyyli, C_{2-4}-alkynyyli, C_{1-4}-halogeenialkyyli, C_{1-4}-halogeenialkoksi, COR tai syaani; R^2, R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, halogeeni tai metyyli, sillä edellytyksellä, että R^2, R^3 ja R^4 eivät kaikki ole vetyjä ja sillä edellytyksellä, että jos yksi niistä on metyyli, niin ainakin toinen jäljellä olevista on muu kuin vety;

X on $-N(R^5)-C(=Y)-$ tai $-N=C(R^6)-$

jossa R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli (valinnaisesti halogeeni- tai syaanisubstituoitu), valinnaisesti substituoitu bentsyyli, C_{2-4}-alkenyyli, C_{2-4}-alkynyyli, syaani, COR, C_{1-4}-tioalkoksi, C_{1-4}-tiohalogeenialkoksi tai $-SNR^7R^8$, jossa R^7 ja R^8 ovat toisistaan riippumatta C_{1-4}-alkyyli tai CO_2R; Y on happi tai rikki; R^6 on C_{1-4}-alkoksi, C_{1-4}-tioalkoksi tai $-NR^9R^{10}$; R^9 ja R^{10} ovat toisistaan riippumatta vety, C_{1-4}-alkyyli, aryyli tai aralkyyli tai R^9 ja

R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan (esimerkiksi pyrrolidiini-, piperidiini-, morfoliini-, 1,2,4-triatsoli-, imidatsoli-, pyratsolirenkaan); ja R on C_{1-4}-alkyyli tai C_{3-7}-sykloalkyyli.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa geometristen isomeerien, kaksoissidosten suhteen E- ja Z-muotojen seoksina, jotka voidaan jakaa erillisiksi isomeereiksi alalla tunnetuin menetelmin; tällaiset isomeerit ovat osana keksintöä.

Aralkyyli-, alkoksi- ja tioalkoksiryhmien alkyyliryhmät sisältävät 1 - 4 hiiliatomia ja ovat joko suora- tai haaraketjuisia ryhmiä, joista esimerkkejä ovat metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyyli, isobutyyli, sek-butyyli ja tert-butyyli.

Alkenyyliryhmät sisältävät 2 - 4 hiiliatomia ja ne ovat alk-1-enyyli-, alk-2-enyyli tai alk-3-enyyliryhmiä, joista esimerkkejä ovat vinyyli, 2-prop-1-enyyli, 1-prop-1-enyyli, allyyli, 2-but-2-enyyli, 1-(2-metyyliprop-1-enyyli), 1-but-1-enyyli, 1-(1-metyyliprop-2-enyyli), 1-(2-metyyliprop-2-enyyli), 1-but-1-enyyli ja 1-but-3-enyyli.

Alkynyyliryhmät sisältävät 2 - 4 hiiliatomia ja esimerkkejä niistä ovat etynyyli, prop-1-ynyyli, propargyyli ja 2-but-3-ynyyli.

Halogeeni käsittää fluori-, kloori-, bromi- ja jodiatomit.

Sykloalkyyliryhmät sisältävät 3 - 7 hiiliatomia ja esimerkkejä ovat syklopropyyli, syklobutyyli, syklopentyyli, sykloheksyyli ja sykloheptyyli.

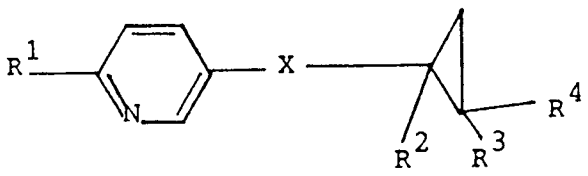
Halogeenialkyyliryhmät ja halogeenialkoksin ja tiohalogeenialkoksin halogeenialkyyliryhmät sisältävät 1 - 4 hiiliatomia ja niitä ovat esimerkiksi halogeenimetyyli, halogeenietyyli, halogeenipropyyli ja halogeenibutyyli, joissa halogeeni on fluori, kloori, bromi tai jodi. Esimerkkejä halogeenialkyyliryhmistä ovat fluori-

metyyli, kloorimetyyli, fluorietyyli, kloorietyyli, trifluorimetyyli ja trikloorimetyyli. R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan, edullisesti 3 - 7-jäsenisen renkaan, joista esimerkkejä ovat atsiridiini, atsetidiini, pyrrolidiini, piperidiini, heksametyleeni-imiini, morfoliini, imidatsoli, pyratsoli tai 1,2,4-triatsoli, 1,2,3-triatsoli, pyrroli tai tetratsoli.

Aryyli ja aralkyylin aryyliryhmä ovat edullisesti fenyyliryhmiä, joiden substituentteina on valinnaisesti halogeeni, alkyyli, halogeenialkyyli, alkoksi, halogeenialkoksi, syaani, nitro, COR" tai fenyyli; ja R" on vety, hydroksi, C_{1-4}-alkyyli tai C_{1-4}-alkoksi.

Bentsyylin fenyyliryhmän valinnaiset substituentit ovat samoja kuin edellä luetellut aryyliryhmän substituentit.

Erään aspektin mukaisesti keksinnön kohteena ovat yhdisteet, joiden yleinen kaava on (I):



(I)

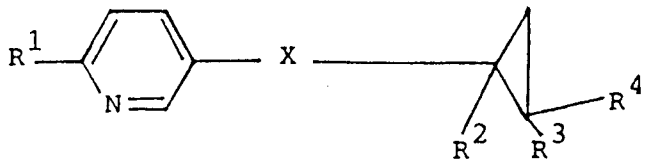
ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on vety, halogeeni, C_{1-4}-alkoksi, C_{1-4}-alkyyli, C_{2-4}-alkenyyli, C_{2-4}-alkynyyli, C_{1-4}-halogeenialkyyli, C_{1-4}-halogeenialkoksi, COR tai syaani; R^2, R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, halogeeni, sillä edellytyksellä, että R^2, R^3 ja R^4 eivät kaikki ole vetyjä;

X on $-N(R^5)-C(=Y)-$ tai $-N=C(R^6)-$

jossa R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli, valinnaisesti substituoitu bentsyyli, syaani, COR, C_{1-4}-tioalkoksi, C_{1-4}-tiohalo-

geenialkoksi tai $-SNR^7R^8$, jossa R^7 ja R^8 ovat toisistaan riippumatta C_{1-4}-alkyyli tai CO_2R; Y on happi tai rikki; R^6 on C_{1-4}-alkoksi, C_{1-4}-tioalkoksi tai $-NR^9R^{10}$; R^9 ja R^{10} ovat toisistaan riippumatta vety, C_{1-4}-alkyyli, aryyli tai aralkyyli tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan (esimerkiksi pyrrolidiini-, piperidiini-, morfoliini-, 1,2,4-triatsoli-, imidatsoli-, pyratsolirenkaan); ja R on C_{1-4}-alkyyli tai C_{3-7}-sykloalkyyli.

Erään toisen aspektin mukaan keksinnön kohteena ovat yhdisteet, joiden yleinen kaava on (I):



(I)

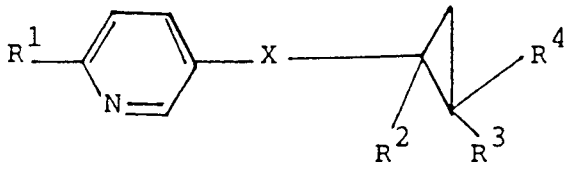
ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on vety, fluori, kloori tai C_{1-4}-alkoksi; R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, metyyli, kloori, fluori tai bromi; R^2 on vety tai metyyli, tai fluori, kun R^3 on vety tai metyyli ja R^4 on vety, tai kloori, kun R^3 ja R^4 ovat molemmat vety, kloori tai metyyli, tai bromi, kun R^3 ja R^4 ovat molemmat vetyjä; sillä edellytyksellä, että R^2, R^3 ja R^4 eivät kaikki ole vetyjä ja sillä edellytyksellä, että jos yksi niistä on metyyli niin ainakin toinen jäljellä olevista on muu kuin vety,

X on $-N(R^5)-C(=Y)-$ tai $-N=C(R^6)-$

jossa R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli (valinnaisesti halogeeni- tai syaanisubstituoitu), valinnaisesti substituoitu bentsyyli, C_{2-4}-alkynyyli tai C_{2-4}-alkenyyli; Y on happi tai rikki; R^6 on C_{1-4}-alkoksi tai $-NR^9R^{10}$; R^9 ja R^{10} ovat

toisistaan riippumatta vety, C_{1-4}-alkyyli, aryyli tai aralkyyli tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan.

Edelleen erään aspektin mukaan keksinnön kohteena ovat yhdisteet, joiden yleinen kaava on (I):



(I)

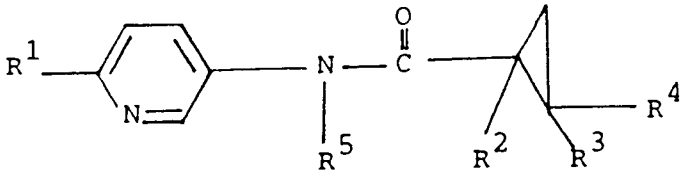
ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on fluori, kloori tai C_{1-4}-alkoksi (erityisesti metoksi); R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, kloori, fluori tai bromi; R^2 on vety, tai fluori, kloori tai bromi, kun R^3 ja R^4 ovat molemmat vetyjä, tai R^2, R^3 ja R^4 ovat kaikki klooriatomeja; sillä edellytyksellä, että R^2, R^3 ja R^4 eivät kaikki ole vetyjä;

X on $-\underset{\underset{R^5}{|}}{N}-\overset{\overset{Y}{\|}}{C}-$ tai $-N=\underset{\underset{R^6}{|}}{C}-$

jossa

R_5 on vety, C_{1-4}-alkyyli (valinnaisesti halogeeni- tai syaanisubstituoitu), valinnaisesti substituoitu bentsyyli, C_{2-4}-alkynyyli (erityisesti propargyyli tai but-2-ynyyli) tai C_{2-4}-alkenyyli (erityisesti allyyli); Y on happi tai rikki; R^6 on C_{1-4}-alkoksi tai $-NR^9R^{10}$; R^9 ja R^{10} ovat toisistaan riippumatta vety, C_{1-4}-alkyyli, aryyli tai aralkyyli tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan.

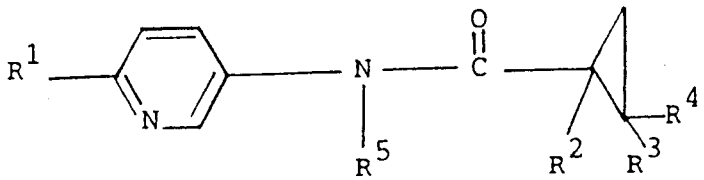
Edelleen erään aspektin mukaan keksinnön kohteena ovat yhdisteet, joiden yleinen kaava on (IX):



(IX)

ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on fluori, kloori tai metoksi; R^2 ja R^4 ovat molemmat vetyjä ja R^3 on fluori, tai R^2 on vety ja R^3 ja R^4 ovat molemmat fluoriatomeja, tai R^2 on fluori ja R^3 ja R^4 ovat molemmat vetyjä; R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli (valinnaisesti syaani- tai fluorisubstituoitu), bentsyyli (jonka fenyyli on valinnaisesti halogeeni-, alkyyli-, halogeenialkyyli-, alkoksi-, halogeenialkoksi-, syaani- tai nitrosubstituoitu), C_{2-4}-alkynyyli (erityisesti propargyyli tai but-2-ynyyli) tai C_{2-4}-alkenyyli (erityisesti allyyli).

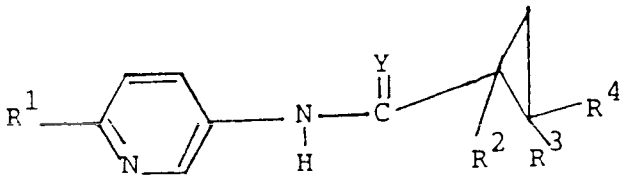
Vielä erään aspektin mukaan keksinnön kohteena ovat yhdisteet, joiden yleinen kaava on (IX):



(IX)

ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on metoksi; R^2 ja R^4 ovat molemmat vetyjä ja R^3 on fluori, tai R^2 on vety ja R^3 ja R^4 ovat molemmat fluoriatomeja, tai R^2 on fluori ja R^3 ja R^4 ovat molemmat vetyjä; R^5 on vety, C_{1-2}-alkyyli (valinnaisesti syaani- tai fluorisubstituoitu), bentsyyli (jonka fenyyli on valinnaisesti halogeeni-, alkyyli-, halogeenialkyyli-, alkoksi-, halogeenialkoksi-, syaani- tai nitrosubstituoitu), propargyyli, allyyli tai but-2-ynyyli.

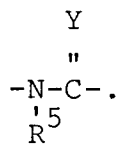
Edelleen erään aspektin mukaan keksinnön kohteena ovat yhdisteet, joiden kaava on (XV):



(XV)

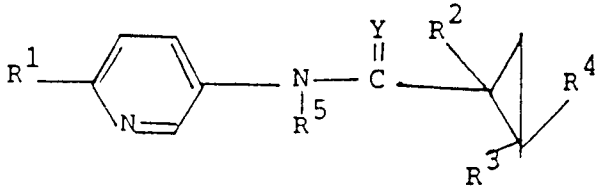
ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on C_{1-4}-alkoksi (erityisesti metoksi) tai halogeeni (erityisesti fluori); Y on happi tai rikki ja R^2, R^3 ja R^4 ovat vety- tai fluoriatomeja, sillä edellytyksellä, että ne eivät kaikki ole vetyatomeja.

Esimerkkejä keksinnön mukaisista yhdisteistä (I), joissa X on



on taulukossa I

Taulukko I



Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
1	CH_3O	F	H	H	H	O	121-122	
2	CH_3O	F	H	H	H	S		
3	F	F	H	H	H	O	108-111	
4	F	F	H	H	H	S		
5	CH_3O	H	F	F	H	O	122-123	
6	CH_3O	H	F	F	H	S		
7	F	H	F	F	H	O	108-110	
8	F	H	F	F	H	S		
9	Cl	F	H	H	H	O	108	
10	CH_3O	Br	H	H	H	O	79-80	
11	F	Br	H	H	H	O	92-95	
12	Cl	Br	H	H	H	O	120-122	
13	CH_3O	Cl	H	H	H	O		
14	F	Cl	H	H	H	O		
15	Cl	Cl	H	H	H	O		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
16	Cl	H	F	F	H	O	157-159	
17	OCH_3	H	F	H	H	O	119-120	RR:SS 1:1
18	OCH_3	H	F	H	H	O	133-134	RS:SR 1:1
19	F	H	F	H	H	O		cis
20	Cl	H	F	H	H	O		cis
21	F	H	F	H	H	O		trans
22	Cl	H	F	H	H	O		trans
23	OCH_3	CH_3	F	F	H	O	85-86	
24	F	CH_3	F	F	H	O	108-110	
25	Cl	CH_3	F	F	H	O	öljy	
26	OCH_3	H	F	Cl	H	O	81,0-83,5	kaikki 4 diastereomeeria
27	Cl	H	F	Cl	H	O		
28	F	H	F	Cl	H	O	73-76	kaikki 4 diastereomeeria
29	OCH_3	CH_3	F	Cl	H	O	kumi	kaikki 4 diastereomeeria
30	F	CH_3	F	Cl	H	O	118-119	kaikki 4 diastereomeeria
31	Cl	CH_3	F	Cl	H	O	95-97	kaikki 4 diastereomeeria
32	OCH_3	CH_3	Cl	Cl	H	O	144-145	
33	F	CH_3	Cl	Cl	H	O	136-137	

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
34	Cl	CH_3	Cl	Cl	H	O	128-129	
35	OCH_3	F	H	H	CH_3	O	öljy	
36	Cl	F	H	H	CH_3	O		
37	F	F	H	H	CH_3	O		
38	OCH_3	F	H	H	$CH_2C{\equiv}CH$	O	öljy	
39	Cl	F	H	H	$CH_2C{\equiv}CH$	O		
40	F	F	H	H	$CH_2C{\equiv}CH$	O		
41	OCH_3	F	H	H	$CH_2CH{=}CH_2$	O	öljy	
42	Cl	F	H	H	$CH_2CH{=}CH_2$	O		
43	F	F	H	H	$CH_2CH{=}CH_2$	O		
44	OCH_3	F	H	H	$CH_2C_6H_5$	O	öljy	
45	Cl	F	H	H	$CH_2C_6H_5$	O		
46	F	F	H	H	$CH_2C_6H_5$	O		
47	OCH_3	F	H	H	$CH_2C{\equiv}CCH_3$	O	85-87	
48	Cl	F	H	H	$CH_2C{\equiv}CCH_3$	O		
49	F	F	H	H	$CH_2C{\equiv}CCH_3$	O		
50	OCH_3	F	H	H	CH_2CN	O		
51	OCH_3	F	H	H	CH_2F	O		
52	OCH_3	F	H	H	CHF_2	O		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
53	OCH_3	F	H	H	CH_2 syklopropyyli	O		
54	Cl	F	H	H	CH_2CN	O		
55	F	F	H	H	CH_2CN	O		
56	Cl	F	H	H	CH_2F	O		
57	F	F	H	H	CH_2F	O		
58	Cl	F	H	H	CHF_2	O		
59	F	F	H	H	CHF_2	O		
60	Cl	F	H	H	CH_2 syklopropyyli	O		
61	F	F	H	H	CH_2 syklopropyyli	O		
62	OCH_3	F	CH_3	H	CH_3	O		
63	OCH_3	F	CH_3	H	$CH_2CH=CH_2$	O		
64	OCH_3	F	CH_3	H	$CH_2C\equiv CH$	O		
65	OCH_3	F	CH_3	H	$CH_2C\equiv CCH_3$	O		
66	OCH_3	F	CH_3	H	CH_2CN	O		
67	OCH_3	F	CH_3	H	CH_2F	O		
68	OCH_3	F	CH_3	H	CHF_2	O		
69	OCH_3	F	CH_3	H	CH_2 syklopropyyli	O		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste nro		R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
70	Cl	F	CH_3	H	CH_3	O		
71	Cl	F	CH_3	H	$CH_2CH=CH_2$	O		
72	Cl	F	CH_3	H	$CH_2C\equiv CH$	O		
73	Cl	F	CH_3	H	$CH_2C\equiv CCH_3$	O		
74	Cl	F	CH_3	H	CH_2CN	O		
75	Cl	F	CH_3	H	CH_2F	O		
76	Cl	F	CH_3	H	CHF_2	O		
77	Cl	F	CH_3	H	CH_2 syklopropyyli	O		
78	F	F	CH_3	H	CH_3	O		
79	F	F	CH_3	H	$CH_2CH\equiv CH_2$	O		
80	F	F	CH_3	H	$CH_2C\equiv CH$	O		
81	F	F	CH_3	H	$CH_2C\equiv CCH_3$	O		
82	F	F	CH_3	H	CH_2CN	O		
83	F	F	CH_3	H	CH_2F	O		
84	F	F	CH_3	H	CHF_2	O		
85	F	F	CH_3	H	CH_2 syklopropyyli	O		
86	OCH_3	H	F	F	$CH_2C_6H_5$	O		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
87	OCH_3	H	F	H	$CH_2C_6H_5$	O		
88	OCH_3	H	F	F	CH_3	O		
89	Cl	H	F	F	CH_3	O		
90	F	H	F	F	CH_3	O		
91	OCH_3	H	F	F	$CH_2CH=CH_2$	O		
92	Cl	H	F	F	$CH_2CH=CH_2$	O		
93	F	H	F	F	$CH_2CH=CH_2$	O		
94	OCH_3	H	F	F	$CH_2C\equiv CH$	O		
95	Cl	H	F	F	$CH_2C\equiv CH$	O		
96	F	H	F	F	$CH_2C\equiv CH$	O		
97	OCH_3	H	F	F	$CH_2C\equiv CCH_3$	O		
98	Cl	H	F	F	$CH_2C\equiv CCH_3$	O		
99	F	H	F	F	$CH_2C\equiv CCH_3$	O		
100	OCH_3	H	F	F	CH_2CN	O		
101	Cl	H	F	F	CH_2CN	O		
102	F	H	F	F	CH_2CN	O		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
103	OCH_3	H	F	F	CH_2F	O		
104	Cl	H	F	F	CH_2F	O		
105	F	H	F	F	CH_2F	O		
106	OCH_3	H	F	F	CHF_2	O		
107	Cl	H	F	F	CHF_2	O		
108	F	H	F	F	CHF_2	O		
109	OCH_3	H	F	F	CH_2syklopropyyli	O		
110	Cl	H	F	F	CH_2syklopropyyli	O		
111	F	H	F	F	CH_2syklopropyyli	O		
112	OCH_3	H	Cl	H	CH_3	O		
113	Cl	H	Cl	H	CH_3	O		
114	F	H	Cl	H	CH_3	O		
115	OCH_3	H	Cl	H	H	O		
116	Cl	H	Cl	H	H	O		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	sp. °C	Huomautuksia
117	F	H	Cl	H	H	O		
118	OCH_3	Cl	CH_3	CH_3	H	O		
119	Cl	Cl	CH_3	CH_3	H	O		
120	F	Cl	CH_3	CH_3	H	O		
121	OCH_3	Cl	Cl	Cl	H	O		
122	Cl	Cl	Cl	Cl	H	O		
123	F	Cl	Cl	Cl	H	O		
124	OCH_3	H	Cl	Cl	H	O		
125	Cl	H	Cl	Cl	H	O		
126	F	H	Cl	Cl	H	O		
127	OCH_3	CH_3	Cl	H	H	O		
128	Cl	CH_3	Cl	H	H	O		
129	F	CH_3	Cl	H	H	O		
130	OCH_3	CH_3	Cl	Cl	H	O		
131	Cl	CH_3	Cl	Cl	H	O		
132	F	CH_3	Cl	Cl	H	O		

Taulukko II: Valitut protoni-NMR-tiedot

Taulukkoon II on koottu tiettyjen taulukossa I kuvattujen yhdisteiden valitut protoni-NMR-tiedot. Kemialliset siirtymät on mitattu ppm:inä tetrametyylisilaanin suhteen ja liuottimena käytettiin aina deuterokloroformia.

Käytetään seuraavia lyhenteitä:

s - singletti dc - kompleksisignaalien dubletti
d - dubletti br.s - leveä singletti
c - kompleksi m4 - kvartetti

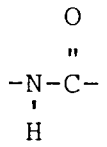
Yhdiste nro	NMR-tiedot
1	1,36(c,2H); 1,46(c,2H); 3,91(s,3H); 6,75(d,1H); 7,93(dd,1H); 8,00(br.s,1H); 8,23(d,1H).
3	1,40-1,54(c,4H); 6,95(dd,1H); 8,15(br.s,1H); 8,23(c,1H); 8,30(s,1H).
5	1,80(c,1H); 2,22(c,1H); 2,41(c,1H); 3,91(s,3H); 6,73(d,1H); 7,20(br.s,1H); 7,90(dd,1H); 8,15(d,1H).
7	1,82(c,1H); 2,24(c,1H); 2,45(c,1H); 6,95(dd,1H); 7,54(br.s,1H); 8,11(c,2H).

Yhdiste nro	NMR-tiedot
10	1,42(c,2H); 1,81(c,2H); 3,94(s,3H); 6,75(d,1H); 7,85(dd,1H); 8,20(d,1H); 8,43(br.s,1H).
11	1,47(c,2H); 1,82(c,2H); 6,94(dd,1H); 8,15(c,1H); 8,25(s,1H); 8,60(br.s,1H).
12	1,46(c,2H); 1,83(c,2H); 7,33(d,1H); 8,09(dd,1H); 8,45(d,1H); 8,60(br.s,1H).
16	1,84(c,1H); 2,25(c,1H); 2,45(c,1H); 7,32(d,1H); 7,43(br.s,1H); 8,15(dd,1H); 8,39(d,1H).
17	1,25(c,1H); 1,75-1,90(c,2H); 3,91(s,3H); 4,84(dc,1H); 6,74(d,1H); 7,25(s,1H); 7,95(dd,1H); 8,15(d,1H).
18	1,40-1,55(c,2H); 1,90-2,06(c,1H); 3,92(s,3H); 4,89(dc,1H); 6,73(d,1H); 7,30(br.s,1H); 7,87(dd,1H); 8,14(d,1H).
23	1,39(c,1H); 1,60(s,3H); 2,25(c,1H); 3,91(s,3H); 6,75(d,1H); 7,31(br.s,1H); 7,87(dd,1H); 8,15(d,1H).

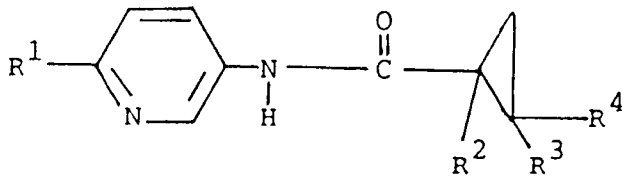
Yhdiste nro	NMR-tiedot
24	1,43(c,1H); 1,60(s,3H); 2,27(c,1H); 6,95(dd,1H); 7,43(br.s,1H); 8,15-8,22(c,2H).
25	1,42(c,1H); 1,61(s,3H); 2,25(c,1H); 7,31(d,1H); 7,48(br.s,1H); 8,14(dd,1H); 8,40(d,1H).
26	1,87-2,60(c,3H); 3,92(s,3H); 6,75(d,1H); 7,32(br.s,1H); 7,93(dd,1H); 8,18(d,1H).
28	1,90-2,60(c,3H); 6,95(dd,1H); 7,55(br.s,1H); 8,24(c,2H).
29	1,45-1,60(c,1H); 1,65(c,3H); 2,10-2,45(c,1H); 3,91(s,3H); 6,74(d,1H); 7,30(br.s,1H); 7,88(dd,1H); 8,17(d,1H).
30	1,31(m4); 1,50-1,60(m4); 1,65(c); 2,15(m4); 2,42(m4); 6,95(c); 7,53(br.s); 8,14-8,25(c). (4 diastereomeeria).
31	1,30 (m4); 1,55(m4); 1,65(c); 2,13(m4); 2,41(m4); 7,30; 7,33(d); 7,82(br.s); 7,88(br.s); 8,11(d); 8,16(d); 8,40(c). (4 diastereomeeria).

Yhdiste nro	NMR-tiedot
32	1,48(d,1H); 1,73(s,3H); 2,30(d,1H); 3,92(s,3H); 6,75(d,1H); 7,35(br.s,1H); 7,87(dd,1H); 8,19(d,1H).
33	1,52(d,1H); 1,76(s,3H); 2,33(d,1H); 6,95(dd,1H); 7,45(br.s,1H); 8,18(c,1H); 8,25(c,1H).
34	1,51(d,1H); 1,74(s,3H); 2,32(d,1H); 7,33(d,1H); 7,47(br.s,1H); 8,14(dd,1H); 8,43(d,1H).
35	1,05-1,20(c,2H); 1,38-1,46(c,2H); 1,57(s,3H); 3,95(s,3H); 6,78(d,1H); 7,49(dd,1H); 8,06(d,1H).
38	1,09-1,20(c,2H); 1,40-1,48(c,2H); 2,25(c,1H); 3,95(s,3H); 4,45(c,2H); 6,80(d,1H); 7,55(dd,1H); 8,13(d,1H).
41	1,05-1,20(c,2H); 1,35-1,45(c,2H); 3,94(s,3H); 4,30(d,2H); 5,15(dd,2H); 5,77-5,94(c,1H); 6,74(d,1H); 7,43(dd,1H); 8,01(d,1H).
44	0,95-1,40(c,4H); 3,80(s,3H); 4,90(s,2H); 6,60(d,1H); 7,00-7,20(c,6H); 7,75(d,1H).
47	0,90-1,50(c,4H); 1,75(s,3H); 3,90(s,3H); 4,35(d,2H); 6,75(d,1H); 7,50(dd,1H); 8,05(d,1H).

Yleisen kaavan (I) mukaiset yhdisteet, joissa X on ryhmä

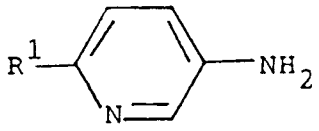


jotka ovat yhdisteitä, joiden yleinen kaava on (II):



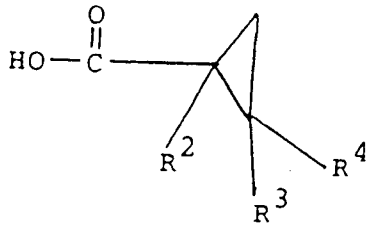
(II)

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä, voidaan valmistaa kytkemällä yhteen kirjallisuudesta tunnetuin menetelmin amiini, jonka yleinen kaava on (III):



(III)

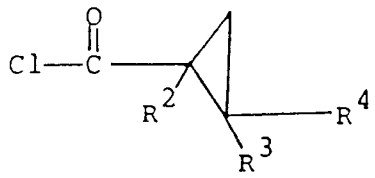
jossa R^1 merkitsee samaa kuin edellä, ja karboksyylihappo, jonka yleinen kaava on (IV):



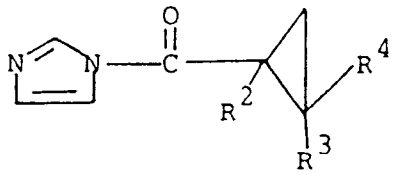
(IV)

jossa R^2, R^3 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä. Kytkentä suoritetaan tavallisesti käyttäen 1,3-disykloheksyylikarbodi-imidiä (DCC) tai 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia.

Vaihtoehtoisessa menetelmässä happo (IV) muutetaan kaavan (V) mukaiseksi happokloridiksi tai kaavan (VI) mukaiseksi imidatsoliksi:



(V)

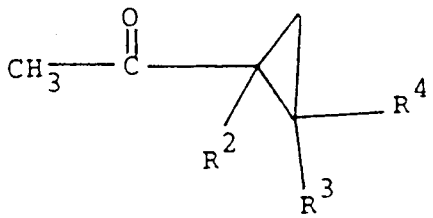


(VI)

minkä jälkeen nämä välituotteet saatetaan reagoimaan kaavan (III) mukaisen amiinin kanssa.

Kaavan (V) mukaisia happokloridеja valmistetaan saattamalla tionyylikloridi tai oksalyylikloridi reagoimaan inertissä liuottimessa kuten metyleenikloridissa kaavan (IV) mukaisen karboksyylihapon kanssa. Kaavan (VI) mukaisia happoimidatsoleja voidaan valmistaa käsittelemällä kaavan (IV) mukaisia karboksyylihappoja karbonyylidi-imidatsolilla inertissä liuottimessa kuten metyleenikloridissa.

Yleisen kaavan (III) mukaisia amiineja voidaan valmistaa kirjallisuudesta tunntuin menetelmin. Yleisen kaavan (IV) mukaisia karboksyylihappoja voidaan valmistaa saattamalla metyyliketoni, jonka yleinen kaava on (VII):

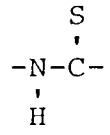


(VII)

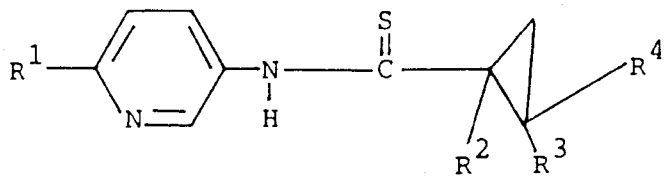
jossa R^2, R^3 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä, reagoimaan sopivan hapetusaineen (esim. natriumhypobromiitti) kanssa.

Kaavan (VII) mukaisia metyylietyyliketoneja valmistetaan kirjallisuudessa esitetyin menetelmin (katso esim. Lutz Fitjer, Synthesis 1977, s. 189).

Yleisen kaavan (I) mukaisia yhdisteitä, joissa ryhmä X on



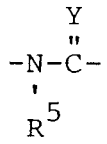
so. tioamidiyhdisteitä, joiden yleinen kaava on (VIII):



(VIII)

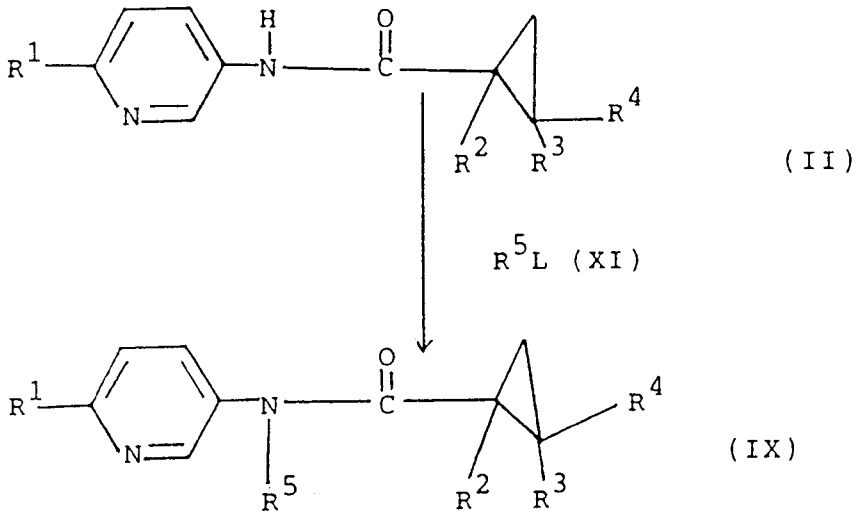
voidaan valmistaa käsittelemällä yleisen kaavan (II) mukaisia amideja sopivalla sulfurointi-reagenssilla, kuten fosforipentasulfidilla, Lawesson'in reagenssilla tai Belleau'n reagenssilla sopivassa liuottimessa (kuten tolueenissa tai dikloorimetaanissa).

Yleisen kaavn (I) mukaisia yhdisteitä, joissa X on

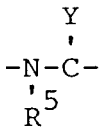


(R^5 ryhmä ei ole vety) ja Y on happi, so. yleisen kaavan (IX) mukaisia yhdisteitä, voidaan valmistaa (kuten alla olevassa reaktiokaaviossa 1 on esitetty) käsittelemällä yleisen kaavan (II) mukaista amidia yleisen kaavan (XI) mukaisella alkylointiaineella, jossa L on halogeeniatomi tai muu helposti poistuva ryhmä, ja emäksellä (kuten kaliumhydroksidilla tai natriumhydroksidilla) sopivassa liuottimessa (kuten dimetyylisulfoksidissa tai dimetyyliformamidissa).

Reaktiokaavio:

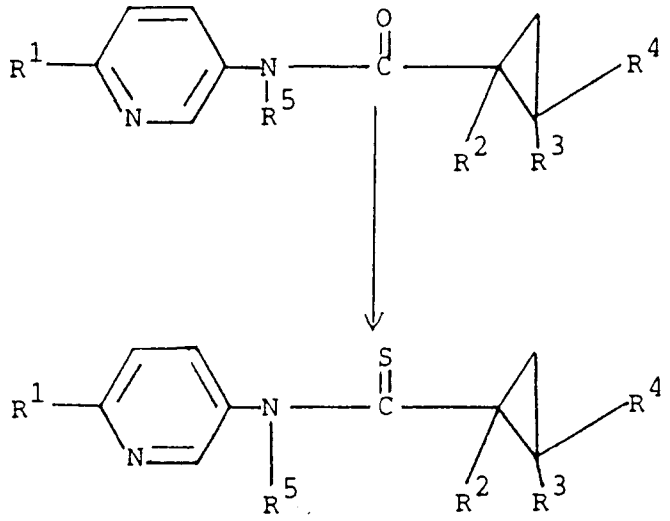


Yleisen kaavan (I) mukaisia yhdisteitä, joissa X on ryhmä



jossa R^5 on muu kuin vety ja Y on rikki, so. yleisen kaavan (XV) mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa (kuten alla olevassa reaktiokaaviossa 2 on esitetty) käsittelemällä yleisen kaavan (IX) mukaisia amideja sopivalla sulfurointireagenssilla, kuten fosforipentasulfidilla, Lawesson'in reagenssilla tai Belleau'n reagenssilla sopivassa liuottimessa (kuten tolueenissa tai dikloorimetaanissa).

Reaktiokaavio 2

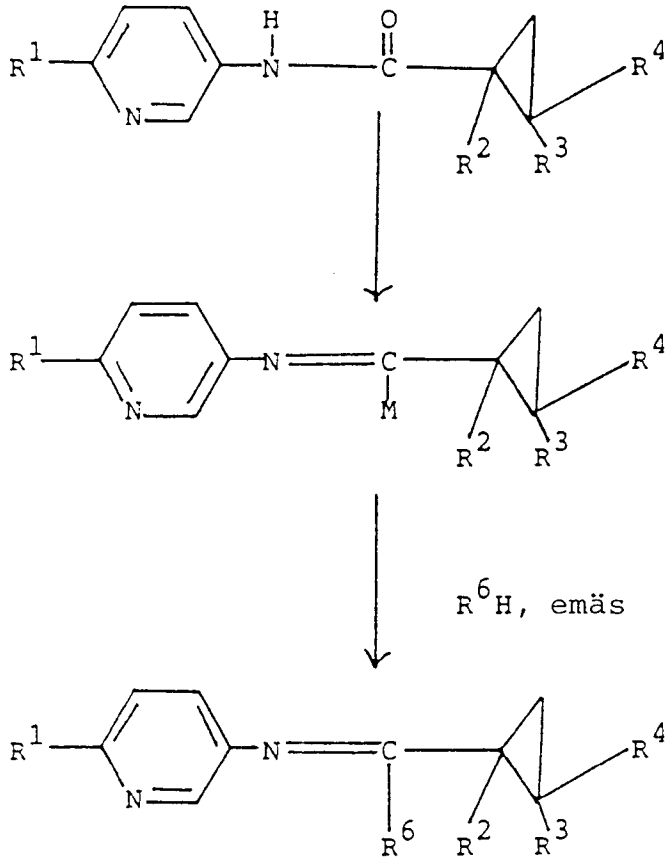


(IX)

(XV)

Yleisen kaavan (I) mukaisia yhdisteitä, joissa X on ryhmä $-N=C(R^6)-$ ja R^6 merkitsee samaa kuin edellä, so. yleisen kaavan (XII) mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa (kuten alla olevassa reaktiokaaviossa 3 on esitetty) käsittelemällä yleisen kaavan (II) mukaista amidia imidoyloivalla reagenssilla, kuten fosforipentakloridilla, fosforipentabromidilla tai hiilitetrakloridilla ja trifenyylifosfiinilla, jolloin saadaan imidoyyli-välituote (kaava XIII, jossa M on halogeeni). Imidoyylihalogenidi (XIII) saatetaan sitten reagoimaan yhdisteen R^6H (XIV) kanssa sopivan emäksen (kuten trietyyliamiinin tai natriumhydridin) läsnäollessa sopivassa liuottimessa (kuten tetrahydrofuraanissa tai dikloorimetaanissa).

Reaktiokaavio 3



(II)

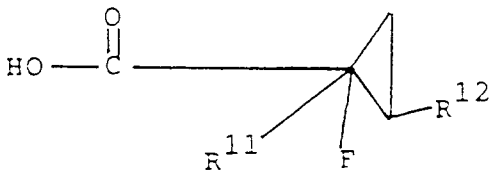
(XIII)

R^6H, emäs (XIV)

(XII)

Yleisen kaavan (IV) mukaiset karboksyylihapot ovat kirjallisuudesta tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa kirjallisuudessa esitetyin menetelmin hydrolysoimalla vastaavista estereistä, jotka ovat kirjallisuudesta tunnettuja.

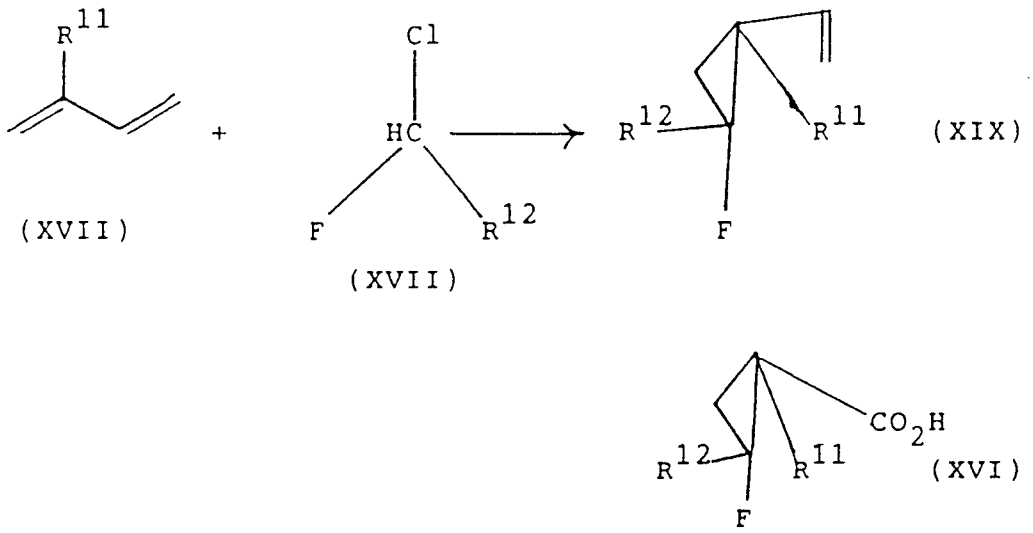
Karboksyylihappoja, joiden yleinen kaava on (XVI):



(XVI)

jossa R^{11} on vety tai metyyli ja R^{12} on fluori tai kloori, voidaan valmistaa joko alla olevassa reaktiokaaviossa 4 esitetyllä tavalla tai sopivasti soveltamalla EP-A2-0351647:n tai EP-A2-0351650:n menetelmiä.

Reaktiokaavio 4



Saattamalla yleisen kaavan (XVII) mukainen butadieeni reagoimaan sopivassa lämpötilassa yleisen kaavan (XVIII) mukaisen yhdisteen kanssa 1-kloori-2,3-epoksipropaanin (epikloorihydriini) läsnäollessa yleisen kaavan (XIX) mukainen yhdiste. Hapettamalla yleisen kaavan (XIX) mukainen yhdiste sopivissa olosuhteissa (esimerkiksi käyttäen kaliumpermanganaattia) saadaan yleisen kaavan (XVI) mukainen karboksyylihappo.

Keksinnön muina aspekteina ovat edellä kuvatut menetelmät keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi sekä patenttivaatimusten kohteena olevat välituotteet, 1-fluorisyklopropaanikarboksyylihappo ja sen happokloridi, imidatsolijohdannainen, suolat ja esterit.

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat aktiivisia fungisideja, joita voidaan käyttää yhden tai useamman seuraavassa luetellun patogeenisen sienen torjuntaan: Pyricularia oryzae riisillä, Puccinia recondita, Puccinia striiformis ja muut ruostesienet vehnällä, Puccinia hordei, Puccinia striiformis ja muut ruostesienet ohralla ja ruostesienet muilla isäntäkasveilla (esim. kahvi, päärynä, omena, maapähkinä, vihannekset ja koristekasvit). Erysiphe graminis (viljanhärmä) ohralla ja vehnällä ja muut härmät

erilaisilla isäntäkasveilla, kuten Sphaerotheca macularis humalalla, Sphaerotheca fuliginea kurkkukasveilla (esim. kurkku), Podosphaera leucotricha omenalla ja Uncinula necator viiniköynnöksellä. Helminthosporium-lajit, Rhyncosporium-lajit, Septoria-lajit, Pyrenophora-lajit, Pseudocercosporella herpotrichoides ja Gaeumannomyces graminis viljalajeilla. Cercospora arachidicola ja Cercosporidium personata maapähkinöillä ja muut Cercospora-lajit muilla isäntäkasveilla, esimerkiksi sokerijuurikkaalla, banaaneilla, soijapavuilla ja riisillä. Botrytis cinerea (harmaahome) tomaateilla, mansikoilla, vihanneksilla, viiniköynnöksillä ja muilla isäntäkasveilla. Alternaria-lajit-vihanneksilla (esim. kurkulla), rapsilla, omenilla, tomaateilla ja muilla isäntäkasveilla. Venturia inaequalis (rupi) omenilla. Plasmopara viticola viiniköynnöksillä. Muut härmät, kuten Bremia lactucae salaateilla, Peronospora-lajit soijapavuilla, tupakalla, sipuleilla ja muilla isäntäkasveilla. Pseudoperonospora humuli humalalla ja Pseudoperonospora cubensis kurkkukasveilla. Phytophthora infestans perunoilla ja tomaateilla ja muut Phytophthora-lajit vihanneksilla, mansikoilla avokadoilla, pippurilla, koristekasveilla, tupakalla, kaakaolla ja muilla isäntäkasveilla. Thanatephorus cucumeris riisillä ja muut Rhizoctonia-lajit erilaisilla isäntäkasveilla kuten vehnällä ja ohralla, vihanneksilla, puuvillalla ja nurmella.

Joidenkin yhdisteiden aktiivisuus sieniä vastaan in vitro on laaja-alaista. Ne saattavat olla aktiivisia myös erilaisia hedelmien sadonkorjuun jälkeisiä tauteja vastaan (esim. Penicillium digitatum ja italicum ja Trichoderma viride appelsiineilla Gloeoporium musarum banaaneilla ja Botrytis cinerea greipeillä).

Edelleen jotkut yhdisteistä voivat olla aktiivisia siemenen peittausaineina patogeeneja vastaan, joita ovat Fusarium-lajit, Septoria-lajit, Tilletia-lajit (siemenen mukana tarttuva vehnän haisunoki), Ustilago-lajit ja

Helminthosporium-lajit viljakasveilla, Rhizoctonia solani puuvillalla ja Pyricularia oryzae riisillä.

Yhdisteet voivat liikkua kärkihakuisesti/paikallisesti kasvin solukossa. Lisäksi yhdisteet saattavat olla siinä määrin haihtuvia, että ne ovat aktiivisia kaasufaasissa kasvien sieniä vastaan.

Keksinnön kohteena on siten menetelmä sienien torjumiseksi viemällä kasville, siemenelle tai kasvin tai siemenen sijaintipaikalle fungisidisesti vaikuttava määrä edellä määriteltyä yhdistettä tai sitä sisältävää koostumusta.

Yhdisteitä voidaan käyttää sellaisenaan maanviljelytarkoituksiin, kuitenkin ne formuloidaan mieluummin koostumuksiksi kantaja-aineiden tai laimentimien kanssa. Keksinnön kohteena ovat siten fungisidiset koostumukset, jotka sisältävät edellä määriteltyä yhdistettä ja sen sopivaa kantaja-ainetta tai laimenninta.

Yhdisteitä voidaan käyttää monella tavalla. Esimerkiksi niitä voidaan levittää koostumusten muodossa tai sellaisenaan kasvien lehdille, siemenille tai väliaineeseen, jossa kasvit kasvavat tai johon ne istutetaan, tai niitä voidaan suihkuttaa, pölyttää tai levittää voide- tai tahnakoostumuksena tai niitä voidaan käyttää höyryn muodossa tai hitaasti aktiiviainetta vapauttavina rakeina.

Yhdisteitä käytetään maanviljely- ja kasvinviljelytarkoituksiin edullisimmin koostumusten muodossa. Koostumuksen tyyppi riippuu kulloinkin siitä, mihin sitä on tarkoitus käyttää.

Koostumukset voivat olla pölytettävien jauheiden tai rakeiden muodossa, jotka sisältävät aktiivista aineosaa (keksinnön mukaista yhdistettä) ja kiinteätä laimennus- tai kantaja-ainetta, esimerkiksi täyteainetta kuten kaoliinia, bentoniittia, piimaata, dolomiittia, kalsiumkarbonaattia, talkkia, magnesiajauhetta, kuohusavea, kipsiä, diatomiittia tai kaoliinia. Tällaiset rakeet voivat olla etukäteen muodostettuja rakeita, jotka sopivat

levitettäviksi maahan ilman enempää käsittelyä. Näitä rakeita voidaan valmistaa joko imeyttämällä täyteainepelletteihin aktiivista aineosaa tai pelletoimalla aktiivisen aineosan ja jauhemaisen täyteaineen seos. Siemenen peittaamiseen käytetyt koostumukset voivat sisältää ainetta (esimerkiksi mineraaliöljyä), joka edistää koostumuksen tarttumista siemenelle; vaihtoehtoisesti simenen peittaukseen tarkoitetun koostumuksen aktiivinen aineosa voidaan liuottaa orgaaniseen liuottimeen (esim. N-metyylipyrrolidoniin, propyleeniglykoliin tai dimetyyliformamidiin). Koostumukset voivat myös olla kastettavien jauheiden tai dispergoituvien rakeiden muodossa, jotka sisältävät kostutus- tai dispergointiaineita, joiden vaikutuksesta dispergointi nesteisiin helpottuu. Jauheet ja rakeet voivat lisäksi sisältää täyteaineita ja suspendointiaineita.

Emulgoituvat konsentraatit tai emulsiot voidaan valmistaa liuottamalla aktiivinen aineosa orgaaniseen liuottimeen, joka valinnaisesti sisältää kostutus- tai emulgointiainetta, ja lisäämällä sitten seos veteen, joka voi myös sisältää kostutus- tai emulgointiainetta. Sopivia orgaanisia liuottimia ovat aromaattiset liuottimet kuten alkyylibentseenit ja alkyylinaftaleenit, ketonit kuten sykloheksanoni ja metyylisykloheksanoni, klooratut hiilivedyt kuten klooribentseeni ja trikloorietaani ja alkoholit kuten bentsyylialkoholi, furfuryylialkoholi, butanoli ja glykolieetterit.

Pääasiassa liukenemattomien kiinteiden aineiden suspensiokonsentraatteja voidaan valmistaa jauhamalla dispergointiaineen kanssa kuula- tai helmimyllyssä käyttäen mukana suspendointiainetta estämään kiinteiden aineiden laskeutumista.

Suihkeina käytettävät koostumukset voivat olla aerosoleina, joissa koostumus on säiliössä ponnekaasun paineessa, esim. fluoritrikloorimetaanin tai dikloridifluorimetaanin paineessa.

Keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan kuivina sekoittaa pyroteknisen seoksen kanssa koostumukseksi, josta voidaan kehittää suljetussa tilassa yhdisteitä sisältävä savu.

Vaihtoehtoisesti yhdisteitä voidaan käyttää mikrokapseloituina. Ne voidaan myös formuloida biologisesti hajoaviin polymeereihin sisältyviksi koostumuksiksi, joista aktiiviaine vapautuu hitaasti ja säädetysti.

Lisäämällä sopivia lisäaineita, esimerkiksi levitystä parantavia lisäaineita, sateelta suojaavia aineita tai aineita, jotka parantavat aktiiviaineen liimautumista käsitellyille pinnoille, eri koostumukset voidaan saada erilaisiin käyttöihin paremmin sopiviksi.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää seoksina lannoitteiden (esim. typpeä, kaliumia tai fosforia sisältävien lannoitteiden) kanssa. Edullisia ovat koostumukset, jotka sisältävät vain lannoiterakeita, joihin on sisällytetty (esimerkiksi päällysteeseen) keksinnön mukaista yhdistettä. Tällaiset rakeet sisältävät sopivasti aina 25 paino-%:iin asti keksinnön mukaista yhdistettä. Keksinnön kohteena on siten myös lannoitekoostumus, joka sisältää lannoitetta ja yleisen kaavan (I) mukaista yhdistettä tai sen suolaa tai metallikompleksia.

Kostutettavat jauheet, emulgoituvat konsentraatit ja suspensiokonsentraatit sisältävät normaalisti pinta-aktiivisia aineita, esim. kostutusainetta, dispergointiainetta, emulgointiainetta tai suspendointiainetta. Nämä aineet voivat olla kationisia, anionisia tai ei-ionisia.

Sopivia kationisia aineita ovat kvaternääriset ammoniumyhdisteet, esimerkiksi setyylitrimetyyliammoniumbromidi. Sopivia anionisia aineita ovat saippuat, rikkihapon alifaattisten monoesterien suolat (esimerkiksi natriumlauryylisulfaatti) ja sulfonoitujen aromaattisten yhdisteiden suolat (esimerkiksi natriumdodekyylibentseenisulfonaatti, natrium-, kalsium- tai ammoniumlignosulfonaatti, butyylinaftaleenisulfonaatti ja natriumdi-isopropyyli- ja tri-isopropyylinaftaleenisulfonaattien seos).

Sopivia ei ionisia aineita ovat etyleenioksidin kondensaatiotuotteet rasva-alkoholien (esimerkiksi oleyyli- tai setyylialkoholi) tai alkyylifenolien (esimerkiksi oktyyli- tai nonyylifenoli ja oktyylikresoli) kanssa. Muita ei-ionisia aineita ovat pitkäketjuisista rasvahapoista ja heksitolianhydrideistä johdetut osittaisesterit, näiden osittaisesterien kondensaatiotuotteet etyleenioksidin ja lesitiinien kanssa. Sopivia suspendointiaineita ovat hydrofiiliset kolloidit (esimerkiksi polyvinyylipyrrolidoni ja natriumkarboksimetyyliselluloosa) ja paisuvat savet kuten bentoniitti tai attapulgiitti.

Vesipitoisina dispersiona tai emulsioina käytettävät koostumukset valmistetaan tavallisesti konsentraateiksi, jotka sisältävät aktiiviainetta suurena pitoisuutena ja jotka ennen käyttöä laimennetaan vedellä. Näiden konsentraattien tulisi mieluiten kestää pitkäaikaista varastointia ja tällaisen varastoinnin jälkeen olla vedellä laimennettavia muodostaen vesipitoisia valmisteita, jotka pysyvät homogeenisina niin kauan, että ne pystytään levittämään tavanomaisella suihkutuslaitteistolla. Konsentraatit voivat sopivasti sisältää aina 95 paino-%:iin asti, edullisesti 10 - 85 paino-%, esimerkiksi 25 - 60 paino-% aktiivista ainetta. Vesipitoisten valmisteiden saamiseksi laimentamalla vedellä tällaiset valmisteet voivat käyttötarkoituksesta riippuen sisältää vaihtelevia määriä aktiivista aineosaa; sopiva käytettäväksi on vesipitoinen valmiste, joka sisältää 0,0005 paino-% tai 0,01 - 10 paino-% aktiivista aineosaa.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää myös muita biologisesti aktiivisia yhdisteitä, esim. yhdisteitä, joilla on samankaltainen tai täydentävä fungisidinen aktiivisuus tai joilla on kasvien kasvua säätävää, herbisidistä tai insektisidistä aktiivisuutta.

Keksinnön mukaiseen koostumukseen sisällytettävä fungisidinen yhdiste voi olla viljan (esim. vehnän) tähkän tauteja vastaan vaikuttava, kuten Septoria-, Gibberella-

ja Helminthosoprium-lajeja vastaan vaikuttava, tai siemenen ja mullan välityksellä leviäviä tauteja ja greippien härmätauteja, omenahärmää ja omenarupea ym. vastustava fungisidi. Kun koostumukseen sisällytetään toinen fungisidi, koostumuksen aktiivisuusspektri saadaan laajemmaksi kuin pelkästään yleisen kaavan (I) mukaista sisältävällä yhdisteellä. Lisäksi toinen fungisidi voi vaikuttaa synergisesti yleisen kaavan (I) mukaisen yhdisteen fungisidiseen aktiivisuuteen. Esimerkkejä fungisidisista yhdisteistä, joita voidaan sisällyttää keksinnön mukaiseen koostumukseen, ovat (RS)-1-aminopropyylifosfonihappo, (RS)-4-(4-kloorifenyyli)-2-fenyyli-2-(1H-1,2,4-triatsol-1-yylimetyyli)butyronitriili, (Z)-N-but-2-enyylioksimetyyli-2-kloori-2',6'-dietyyliasetanilidi, 1-(2-syaani-2-metoksi-iminoasetyyli)-3-etyyliurea, 1-[(2RS,4RS;2RS,4RS)-4-bromi-2-(2,4-dikloorifenyyli)tetrahydrofurfuryyli]-1H-1,2,4-triatsoli, 3-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(1H-1,2,4-triatsol-1-yyli)kinatsolin-4(3H)-oni, 3-kloori-4-[4-metyyli-2-(1H-1,2,4-triatsoli-1-metyyli)-1,3-dioksolan-2-yyli]fenyyli-4-kloorifenyylieetteri, 4-bromi-2-syaani-N,N-dimetyyli-6-trifluorimetyylibentsimidatsoli-1-sulfonamidi, 5-etyyli-5,8-dihydro-8-okso(1,3)dioksolo-(4,5-g)kinoliini-7-karboksyylihappo, α-[N-(3-kloori-2,6-ksylyyli)-2-metoksiasetamido]-γ-butyrolaktoni, aldimorfi, anilatsiini, benalaksyyli, benomyyli, biloksatsoli, binapakryyli, bitertanoli, blastisidiini S, bupirimaatti, butiobaatti, kaptafoli, kaptaani, karbendatsiimi, karboksiini, klorbentstiatsoli, kloroneb, klorotaloniili, klorotsolinaatti, kuparia sisältävät yhdisteet kuten kuparioksikloridi, kuparisulfaatti ja Bordeaux-seos, sykloheksimidi, symoksaniili, syprokonatsoli, syprofuraami, di-2-pyridyylidisulfidi-1,1'-dioksidi, diklofluanidi, dikloni, diklobutratsoli, diklometsiini, dikloraani, difenokonatsoli, dimetamorfi, dimetirimoli, dinikonatsoli, dinokappi, ditalimfos, ditianoni, dodemorffi, dodiini, edifenfossi, etakonatsoli, etyyli-(Z)-N-bentsyyli-N-([metyyli(metyylitioetylideeniamino-oksikarbonyyli)amino]tio)-β-alaninaatti, etridiatsoli, fenapaniili, fenarimoli, fenfuraami, fenpiklo-

niili, fenpropidiini, fenpropimorfi, fentiiniasetaatti, fentiinihydroksidi, flutolaliini, flutriafoli, flusilatsoli, folpetti, fosetyyli-aluminium, fuberidatsoli, furalaksyyli, furkonatsolicis, guatsatiini, heksakonatsoli, hydroksi-isoksatsoli, imatsaliili, imibenkonatsoli, iprobenfossi, iprodioni, isoprotiolaani, kasugamysiini, mankotsebi, manebi, mepanipyriimi, meproniili, metalaksyyli, metfuroksaami, metsulfovaksi, myklobutaniili, N-(4-metyyli-6-prop-1-ynyylipyrimidin-2-yyli)aniliini, neoasosiini, nikkelidimetyyliditiokarbamaatti, nitrotaali-isopropyyli, nuarimoli, ofuraasi, organoelohopeayhdisteet, oksadiksyyli, oksikarboksiini, pefuratsoaatti, penkonatsoli, pensykuroni, fenatsiinioksidi, ftalidi, polyoksiini D, polyraami, probenatsoli, prokloratsi, prosymidoni, propamokarbi, propikonatsoli, propinebi, protiokarbi, pyratsofossi, pyrifenoksi, pyrokiloni, pyroksifuuri, pyrrolinitriini, kinometionaatti, kintotseeni, SSF-109, streptomysiini, rikki, tebukonatsoli, tekloftalaami, teknatseeni, tetrakonatsoli, tiabendatsoli, tisyofeeni, tionaftanaatti-metyyli, tiraami, tolklofossi-metyyli, 1,1'-iminodi(oktametyleeni)diguanidiinin triasetaattisuola, triadimefoni, triadimenoli, triatsbutyyli, trisyklatsoli, tridemorfi, triforiini, validamysiini A, vinklotsoliini, tsarilamidi ja tsinebi. Yleisen kaavan (I) mukaiset yhdisteet voidaan sekoittaa multaan, turpeeseen tai muuhun juurrutusväliaineeseen kasvien suojaamiseksi siemenen mukana tai mullan mukana tarttuvia tai lehtien sienitauteja vastaan.

Keksinnön mukaiseen koostumukseen sisällytettäviksi sopivia insektisidejä ovat esimerkiksi buprofetsiini, karbaryyli, karbofuraani, karbosulfaani, klorpyrifossi, sykloprotriini, demetoni-s-metyyli, diatsinoni, dimetoaatti, etofenproksi, fenitrotioni, fenobukarbi, fentioni, formotioni, isoprokarbi, isoksationi, monokrotofossi, fentoaatti, pirimikarbi, propafossi ja XMC.

Kasvien kasvua säätävät yhdisteet ovat yhdisteitä, jotka säätävät nurmikasvien kasvua tai viljan tähkänmuo-

dostusta tai selektiivisesti säätävät vähemmän toivottujen kasvien (esim. rikkakasvien) kasvua.

Esimerkkejä keksinnön mukaisten yhdisteiden kanssa käytettäviksi sopivista kasvien kasvua säätävistä yhdisteistä ovat 3,6-diklooripikoliinihappo, 1-(4-kloorifenyyli)-4,6-dimetyyli-2-okso-1,2-dihydropyridiini-3-karboksyylihappo, metyyli-3,6-dikloorianisaatti, abskisiinihappo, atsulaami, bentsoyylipropetyyli, karbetamidi, daminotsidi, difentsokvat, dikegulakki, etefoni, fenpentetsoli, fluridamidi, glyfosaatti, glyfosiini, hydroksibentsonitriilit (esim. bromoksyniili), inabenfidi, isopyrimoli, pitkäketjuiset rasva-alkoholit ja -hapot, maleiinihappohydratsidi, mefluididi, morfaktiinit (esim. klorfluorekoli), paklobutratsoli, fenoksietikkahapot (esim. 2,4-D tai MCPA), substituoidut bentsoehapot (esim. trijodibentsoehappo), substituoidut kvaternääriset ammonium- ja fosfoniumyhdisteet (esim. klormekvatti, klorfonium- tai mepikvattikloridi), teknatseeni, auksiinit (esim. indolietikkahappo, indolivoihappo, naftyylietikkahappo tai naftoksietikkahappo), sytokiniinit (esim. bentsimidatsoli, bentsyyliadeniini, bentsyyliaminopyriini, difenyyliurea tai kinetiini), gibberilliinit (esim. GA_3, GA_4 tai GA_7) ja triapentenoli.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin (yhdistenro 1 taulukossa I) valmistusta.

1-fluorisyklopropyylimetyyliketoni valmistettiin kirjallisuudessa (Synthesis s. 189 (1977)) kuvatulla menetelmällä. Epäpuhdas ketoni (1,2 g, 11,8 mmol) lisättiin tipoittain 0°C:ssa natriumhypobromiitin (valmistettu 12,4 g:sta natriumhydroksidia ja 4 ml.sta bromia) vesiliuokseen. Seosta sekoitettiin 25°C:ssa 4,5 tuntia, seos kaadettiin jäille ja tehtiin happameksi 5-%:isella HCl-vesiliuoksella metyylioranssin värinmuutokseen asti. Happo

uutettiin 40 ml:lla eetteriä; uute kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja haihdutettiin vakuumissa, jolloin saatiin epäpuhdasta 1-fluorisyklopropaanikarboksyylihappoa 0,84 g (70 %:isen puhdasta tlc:llä).

1-fluorisyklopropaanikarboksyylihappo (epäpuhdas) (0,84 g, 0,0081 moolia) lisättiin kahtena annoksena metyleenikloridin (50 ml) ja karbonyylidi-imidatsolin (1,31 g, 0,0081 moolia) seokseen. Reaktioseos sai seistä tunnin ajan, sitten siihen lisättiin yhtenä annoksena 5-amino-2-metoksipyridiiniä (0,83 ml, 0,0081 moolia). Reaktioseoksen annettiin seistä huoneen lämpötilassa tunnin ajan. Sitten reaktioseos pestiin kyllästetyllä natriumbikarbonaattiliuoksella (50 ml), 5-%:isella kloorivetyhapolla (20 ml) ja kyllästetyllä natriumbikarbonaattiliuoksella (25 ml), kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja haihdutettiin vakuumissa, jolloin saatiin 0,5 g epäpuhdasta N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidia.

Edellä saatu hapan pesuneste uutettiin metyleenikloridilla (3 x 50 ml) ja uute pestiin kyllästetyllä natriumbikarbonaattiliuoksella, kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla ja haihdutettiin vakuumissa, jolloin saatiin 0,2 g puhdasta tuotetta.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki valaisee 1-fluorisyklopropaanikarboksyylihapon valmistusta.

Natriumhypobromiittiliuos valmistettiin in situ lisäämällä bromia (19,66 g) tipoittain 0 - 10°C:ssa natriumhydroksidin (19,67 g) liuokseen vedessä (100 ml). Lisäyksen päätyttyä liuos jäähdytettiin 0°C:seen.

Liuokseen lisättiin tipoittain 1 minuutin kuluessa puhdasta 1-fluorisyklopropyylimetyyliketonia (1,90 g). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneen lämpötilaan ja sitä sekoitettiin 3,5 tuntia.

Reaktioseos kaadettiin jäämurskalle, tehtiin happameksi pH-arvoon 3,5 5-%:isella HCl-vesiliuoksella. Yli-

määräinen bromi poistettiin lisäämällä natriumbisulfiittia kunnes ruskea väri hävisi. Seos uutettiin dietyylieetterillä (3 kertaa). Orgaaniset faasit yhdistettiin ja pestiin kyllästetyllä NaCl-liuoksella. Orgaaniset uutteet kuivattiin (vedetön magnesiumsulfaatti), suodatettiin ja liuotin haihdutettiin kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, jolloin saatiin otsikon yhdiste kirkkaana värittömänä öljynä (1,5 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1,44 (s,2H); 1,50(d,2H); 9,53(Br.s,1H) ppm.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki valaisee 2,2-difluorisyklopropaanikarboksyylihapon valmistusta.

Kaliumpermanganaatin (3,49 g), veden (25 ml) ja 2,2-difluori-1-vinyylisyklopropaanin (1,15 g) seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Seos suodatettiin. Suodos tehtiin happameksi 20-%:isella kloorivetyhapolla (100 ml) ja uutettiin dikloorimetaanilla (4 x 100 ml). yhdistetyt uutteet pestiin kyllästetyllä NaCl-liuoksella (50 ml) ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja liuotin poistettiin suodoksesta haihduttamalla kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 46°C:ssa, jolloin saatiin otsikon yhdiste kirkkaana värittömänä öljynä (1,17 g).

/Kirjallisuusviitteet: EP 0 351 647 A2 ja Chem. Ber. 109, (1976), 2 350/.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1,75 - 1,90 (c,1H); 2,04 - 2,16(c,1H); 2,18(s,1H); 2,40 - 2,51(c,1H) ppm.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki valaisee 2,2-difluori-1-metyylisyklopropaanikarboksyylihapon valmistusta.

2,2-difluori-1-metyyli-1-vinyylisyklopropaanin (2 g), kaliumpermanganaatin (5,36 g) ja veden (24 ml) seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia.

Seos suodatettiin. Suodos tehtiin happameksi pH-arvoon 2 väkevällä kloorivetyhapolla ja uutettiin dietyyli-

eetterillä. Yhdistetyt orgaaniset uutteet kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja liuotin poistettiin suodoksesta haihduttamalla kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, jolloin saatiin valkea kiinteä otsikon yhdiste (1,25 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1,35 - 1,42(c,1H); 1,45(c,3H); 2,20 - 2,31(c,1H) ppm. (Hapon protonia ei havaittu.)

Esimerkki 5

Tämä esimerkki valaisee 2-kloori-2-fluorisyklopropaanikarboksyylihapon valmistusta.

Kaliumpermanganaatin (21,69 g), veden (200 ml) ja 1-kloori-1-fluori-2-vinyylisyklopropaanin (8,27 g) seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia. Seos suodatettiin. Suodos tehtiin happameksi pH-arvoon 2 väkevällä kloorivetyhapolla ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet pestiin kyllästetyllä NaCl-liuoksella, kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja liuotin poistettiin haihduttamalla kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, jolloin saatiin otsikon yhdiste kirkkaana värittömänä öljynä (4,49 g).

/Kirjallisuusviite: Chem. Ber. (1976), 109, 2350/.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1,62 - 2,05(c,1H); 2,21 - 2,64(c,1H); 2,70(c,1H) ppm. (Hapon protonia ei havaittu.)

Esimerkki 6

Tämä esimerkki valaisee 2-kloori-2-fluori-1-metyylisyklopropaanikarboksyylihapon valmistusta.

Kaliumpermanganaatin (28,45 g), veden (200 ml) ja 2-kloori-2-fluori-1-metyyli-1-vinyylisyklopropaanin (12,11 g) seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia. Seos suodatettiin. Suodos tehtiin happameksi pH-arvoon 2 väkevällä kloorivetyhapolla ja uutettiin dietyylieetterillä (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet pestiin kyllästetyllä NaCl-liuoksella, kuivattiin

vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja liuotin poistettiin suodoksesta haihduttamalla kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, jolloin saatiin otsikon yhdiste kirkkaana värittömänä öljynä (9,33 g). /Kirjallisuusviite: EP 0 351 647 A2.1/

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1,29 - 1,60(c,4H); 2,07 - 2,50(c,1H) ppm. (Hapon protonia ei havaittu.)

Esimerkki 7

Tämä esimerkki valaisee 2,2-dikloori-1-metyylisyklopropaanikarbonyylikloridin valmistusta.

Oksalyylikloridia (20,23 g) lisättiin huoneen lämpötilassa 2,2-dikloori-1-metyylisyklopropaanikarboksyylihappoon (8,45 g). Seosta sekoitettiin 18 tuntia. Ylimääräinen oksalyylikloridi poistettiin tislaamalla normaalipaineessa (63 - 65°C). Tuote tislattiin normaalipaineessa (184°C), jolloin otsikon yhdiste saatiin kirkkaana öljynä (7,18 g), joka seisotettaessa muuttui ruskeaksi.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1,63(d,1H); 1,77(s,3H); 2,38(d,1H) ppm.

Esimerkki 8

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 1 taulukossa I).

5-amino-2-metoksipyridiinin (1,19 g) ja 4-dimetyyliaminopyridiinin (0,195 g) liuokseen vedettömässä dikloorimetaanissa (40 ml) lisättiin huoneen lämpötilassa 1-fluorisyklopropaanikarboksyylihappoa (1,0 g) ja 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia (1,84 g). Saatua seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 17 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Uutteet yhdistettiin, kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa. Jäännöksenä saatu ruskea öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelillä käyttäen eluenttina n-heksaani/dietyylieetteriseosta (1:1). Kiteyttämällä petrolieetteristä (60 - 80°C) otsikon yhdiste saatiin valkeana kiinteänä aineena (356 mg).

Esimerkki 9

Tämä esimerkki valaisee N-(2-fluori-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 3 taulukossa I).

5-amino-2-fluoripyridiinin (1,34 g) ja 4-dimetyyliaminopyridiinin (0,248 g) liuokseen vedettömässä dikloorimetaanissa (40 ml) lisättiin huoneen lämpötilassa 1-fluorisyklopropaanikarboksyylihappoa (1,25 g) ja 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia (2,31 g). Saatua seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Uutteet yhdistettiin, kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin kiertohaihduttimessa. Jäännöksenä saatu ruskea öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelillä käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaattiseosta (2:1). Kiteyttämällä n-heksaani/etyyliasetaattiseoksesta saatiin otsikon yhdiste valkeana kiinteänä aineena (65 mg).

Esimerkki 10

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-bromisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 10 taulukossa I).

5-amino-2-metoksipyridiinin (0,767 g), trietyyliamiinin (10 ml) ja vedettömän dikloorimetaanin (40 ml) seokseen lisättiin 1-bromisyklopropaanikarbonyylikloridia (1 g). Havaittiin lämpötilan kohoamista (noin +10°C). Reaktioseosta sekoitettiin 24 tuntia.

Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Uutteet yhdistettiin, pestiin 5-%:isella kloorivetyhapolla, kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla ja käsiteltiin värinpoistohiilellä. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa. Jäännöksenä saatu öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silika-

geelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaattiseosta (3:1). Kiteyttämällä n-heksaani/dietyylieetteriseoksesta saatiin otsikon yhdiste valkeana kiinteänä aineena (0,846 g).

Esimerkki 11

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-2,2-difluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 5 taulukossa I).

5-amino-2-metoksipyridiinin (0,305 g) ja 4-dimetyyliaminopyridiinin (0,03 g) liuokseen vedettömässä dikloorimetaanissa (10 ml) lisättiin huoneen lämpötilassa 2,2-difluorisyklopropaanikarboksyylihappoa (0,3 g) ja 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia (0,472 g). Saatua reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa. Jäännöksenä saatu ruskea öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaattiseosta (1:1). Kiteyttämällä n-heksaani/etyyliasetaattiseoksesta saatiin otsikon yhdiste valkeana kiinteänä aineena (123 mg).

Esimerkki 12

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-2-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdisteet nro:t 17 ja 18 taulukossa I).

N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-2-kloori-2-fluorisyklopropaanikarboksamidia (0,3 g), etanolia (10 ml), etyleenidiamiinia (0,2 g) ja Raney-nikkeliä (0,5 g) pantiin autoklaaviin. Seosta kuumennettiin 120°C:ssa vetykehässä (3 400 kPa) 16 tuntia.

Reaktioseos kaadettiin etyyliasetaattiin ja suodatettiin. Suodoksesta poistettiin liuottimet kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, jolloin saatiin ruskea öljy, jonka todettiin sisältävän 4 diastereomeeriä:

(1R, 2S), (1S, 2R), (1R, 2R) ja (1S, 2S). Kaksi enantiomeeriparia erotettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaattiseosta (1:1). Eristetyt kaksi rasemaattia olivat:

Rasemaatti A (yhdiste nro 17 taulukossa I), joka sisälsi N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-(1R, 2R)-2-fluorisyklopropaanikarboksamidia ja N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-(1S, 1R)-2-fluorisyklopropaanikarboksamidia; ja

rasemaatti B (yhdiste nro 18 taulukossa I), joka sisälsi N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-(1S, 2R)-2-fluorisyklopropaanikarboksamidia ja N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-(1R, 2S)-2-fluorisyklopropaanikarboksamidia.

Molemmat rasemaatit kiteytettiin n-heksaani/etyyliasetaattiseoksesta.

/Tämä menetelmä on sovellutus EP-patenttijulkaisun 0 351 650 A2 menetelmästä/.

Esimerkki 13

Tämä menetelmä valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-2,2-difluori-1-metyylisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 23 taulukossa I).

5-amino-2-metoksipyridiinin (0,364 g) ja 4-dimetyyliaminopyridiinin (0,037 g) liuokseen vedettömässä dikloorimetaanissa (10 ml) lisättiin huoneen lämpötilassa 2,2-difluori-1-metyylisyklopropaanikarboksyylihappoa (0,400 g) ja 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia (0,565 g). Saatua reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa. Jäännöksenä saatu ruskea öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaattiseosta (1:1). Kiteyttämällä n-heksaani/etyyliasetaattiseoksesta saatiin otsikon yhdiste valkeana kiinteänä aineena (360 mg).

Esimerkki 14

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-2-kloori-2-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 26 taulukossa I).

5-amino-2-metoksipyridiinin (0,537 g) ja 4-dimetyyliaminopyridiinin (0,053 g) liuokseen vedettömässä dikloorimetaanissa (10 ml) lisättiin huoneen lämpötilassa 2-kloori-2-fluorisyklopropaanikarboksyylihappoa (0,6 g) ja 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia (1,25 g). Saatua reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 72 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa. Jäännöksenä saatu ruskea öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaattiseosta (1:1). Kiteyttämällä n-heksaani/etyyliasetaattiseoksesta saatiin otsikon yhdiste valkeana kiinteänä aineena (392 mg).

Esimerkki 15

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-2-kloori-2-fluori-1-metyylisyklopropaanikrboksamidin valmistusta (yhdiste nro 29 taulukossa I).

5-amino-2-metoksipyridiinin (0,33 g) ja 4-dimetyyliaminopyridiinin (0,025 g) liuokseen vedettömässä dikloorimetaanissa (10 ml) lisättiin huoneen lämpötilassa 2-kloori-2-fluori-1-metyylisyklopropaanikarboksyylihappoa (0,4 g) ja 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia (1,01 g). Saatua reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa. Jäännöksenä saatu ruskea öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaatti-

seosta (1:1), jolloin saatiin otsikon yhdiste ruskeana öljynä (470 mg).

Esimerkki 16

Tämä esimerkki valaisee N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-2,2-dikloori-1-metyylisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 32 taulukossa I).

5-amino-2-metoksipyridiinin (4,96 g) ja 4-dimetyyliaminopyridiinin (0,488 g) liuokseen vedettömässä dikloorimetaanissa (100 ml) lisättiin huoneen lämpötilassa 2,2-dikloori-1-metyylisyklopropaanikarboksyylihappoa (4,88 g, toimitti Aldrich) ja 1-etyyli-3-(3-dimetyyliaminopropyyli)karbodi-imidihydrokloridia (7,68 g). Saatua reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa. Jäännöksenä saatu ruskea öljy puhdistettiin kiteyttämällä n-heksaani/etyyliasetaattiseoksesta, jolloin saatiin otsikon yhdiste valkeana kiinteänä aineena (3,48 g).

Esimerkki 17

Tämä esimerkki valaisee N-metyyli-N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 35 taulukossa I).

Kaliumhydroksidin (0,203 g) ja dimetyylisulfoksidin (10 ml) seokseen lisättiin N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin (0,19 g) liuos dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseokseen lisättiin metyylijodidia (0,257 g) dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 16 tuntia.

Yhdistetyt orgaaniset uutteet pestiin vedellä ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, ja jäännöksenä saatu öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliase-

taatiseosta (3:1), jolloin otsikon yhdiste saatiin vaaleankeltaisena öljynä (95 mg).

Esimerkki 18

Tämä esimerkki valaisee N-propargyyli-N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 38 taulukossa I).

Kaliumhydroksidin (0,18 g) ja dimetyylisulfoksidin (10 ml) seokseen lisättiin N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin (0,17 g) liuos dimetyylisulfoksidin (5 ml) ja tolueenin (5 ml) seoksessa. Reaktioseokseen lisättiin propargyylibromidin (0,24 g) liuos dimetyylisulfoksidin (5 ml) ja tolueenin (5 ml) seoksessa.

Reaktioseosta kaadettiin veteen ja uutettiin diklorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet pestiin vedellä ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, ja jäännöksenä saatu öljy puhdistettiin flashkromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/dietyylieetteriseosta (3:1), jolloin otsikon yhdiste saatiin keltaisena öljynä (0,128 g).

Esimerkki 19

Tämä esimerkki valaisee N-allyyli-N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 41 taulukossa I).

Kaliumhydroksidin (0,16 g) ja dimetyylisulfoksidin (10 ml) seokseen lisättiin N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin (0,15 g) liuos dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseokseen lisättiin allyylibromidin (0,173 g) liuos dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 24 tuntia.

Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin diklorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet pestiin vedellä ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa

40°C:ssa, ja jäännöksenä saatu öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/etyyliasetaattiseosta (3:1), jolloin otsikon yhdiste saatiin oranssina öljynä (0,132 g).

Esimerkki 20

Tämä esimerkki valaisee N-bentsyyli-N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 44 taulukossa I).

Kaliumhydroksidin (0,173 g) ja dimetyylisulfoksidin (10 ml) seokseen lisättiin N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin (0,163 g) liuos dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseokseen lisättiin bentsyylibromidin (0,265 g) liuos dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 4 tuntia.

Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet pestiin vedellä ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, ja jäännöksenä saatu öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/dietyylieetteriseosta (6:4), jolloin otsikon yhdiste saatiin vaalenakeltaisena öljynä (0,140 mg).

Esimerkki 21

Tämä esimerkki valaisee N-but-2-ynyyli-N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin valmistusta (yhdiste nro 47 taulukossa I).

Kaliumhydroksidin (0,436 g) ja dimetyylisulfoksidin (10 ml) seokseen lisättiin N-(2-metoksi-5-pyridyyli)-1-fluorisyklopropaanikarboksamidin (0,41 g) liuos dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseokseen lisättiin metyylipropargyylibromidin (0,52 g) liuos dimetyylisulfoksidissa (5 ml). Reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 3 tuntia.

Reaktioseos kaadettiin veteen ja uutettiin dikloorimetaanilla (3 kertaa). Yhdistetyt orgaaniset uutteet pes-

tiin vedellä ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja suodoksesta haihdutettiin liuotin kiertohaihduttimessa alennetussa paineessa 40°C:ssa, ja jäännöksenä saatu öljy puhdistettiin flash-kromatografialla silikageelikolonnissa käyttäen eluenttina n-heksaani/dietyylieetteriseosta (6:4), jolloin saatiin väritön kiteinen aine. Kiteyttämällä uudelleen n-heksaanista saatiin otsikon yhdiste valkeana kiinteänä aineena (301 mg).

Seuraavat esimerkit ovat esimerkkeinä maanviljely- ja kasvinviljelytarkoituksiin sopivista koostumuksista, joita voidaan valmistaa keksinnön mukaisista yhdisteistä. Tällaiset koostumukset ovat myös eräänä keksinnön aspektina. Prosentit tarkoittavat paino-%:eja.

Esimerkki 22

Emulgoituva konsentraatti valmistetaan viemällä yhteen seuraavat aineosat ja sekoittamalla kunnes kaikki aineet ovat liuenneet.

Yhdiste nro 1 taulukosta I	10 %
Bentsyylialkoholi	30 %
Kalsiumdodekyylibentseenisulfonaatti	5 %
Nonyylifenolietoksylaatti (13 moolia etyleenioksidia)	10 %
Alkyylibentseenejä	45 %

Esimerkki 23

Aktiivinen aineosa liuotetaan metyleenidikloridiin ja saatu liuos suihkutetaan attapulgiittisavirakeille. Liuottimen annetaan sitten haihtua, jolloin saadaan rakeinen koostumus.

Yhdiste nro 1 taulukosta I	5 %
Attapulgiittirakeet	95 %

Esimerkki 24

Siemenen peittaukseen käytettävä koostumus valmistetaan sekoittamalla yhteen ja jauhamalla seuraavat kolme aineosaa.

Yhdiste nro 1 taulukosta I	50 %
Mineraaliöljy	2 %
Kaoliinisavi	48 %

Esimerkki 25

Pölytysjauhe valmistetaan jauhamalla ja sekoittamalla aktiivinen aine yhdessä talkin kanssa.

Yhdiste nro 1 taulukosta I	5 %
Talkki	95 %

Esimerkki 26

Suspensiokonsentraatti valmistetaan jauhamalla kuulamyllyssä aineosat jauhetuksi vesisuspensioksi veden kanssa.

Yhdiste nro 1 taulukosta I	40 %
Natriumlignosulfonaatti	10 %
Bentoniittisavi	1 %
Vesi	49 %

Tätä koostumusta voidaan käyttää veden kanssa laimennettuna suihkutukseen tai sellaisenaan siementen käsittelyyn.

Esimerkki 27

Kostutettava jauhekoostumus valmistetaan sekoittamalla yhteen ja jauhamalla seuraavat aineosat tasaiseksi seokseksi.

Yhdiste nro 1 taulukosta I	25 %
Natriumlauryylisulfaatti	2 %
Natriumlignosulfonaatti	5 %
Piihappo	25 %
Kaoliinisavi	43 %

Esimerkki 28

Yhdisteitä kokeiltiin erilaisia kasvien lehtiä vaivaavia sienitauteja vastaan. Käytetty menetelmä oli seuraava.

Kasvit kasvatettiin John Inens Potting Compost -kasvualustassa (nro 1 tai 2) 4 cm läpimittaisissa miniastioissa. Koeyhdisteet muodostettiin koostumuksiksi joko jauhamalla helmimyllyssä vesipitoisen Dipersol T:n kanssa liuottamalla asetoniin tai asetoni/etanoli-seokseen ja laimentamalla koostumus haluttuun konsentraatioon välittömästi ennen käyttöä. Seuraavat lehtiä vaivaavia tauteja vastaan koostumuksia (100 ppm aktiivista ainetta) suihkutettiin kasvien lehdille ja levitettiin mullalle juurien käsittelemiseksi. Suihkeita käytettiin maksimipidättymismäärä ja juuri kasteltiin siten, että loppukonsentraatio oli noin 40 ppm aktiivista aineosaa kuivassa mullassa. Kun suihkeita käytettiin viljalle, niihin lisättiin Tween 20:tä loppukonsentraatioksi 0,05 %.

Useimmissa kokeissa yhdisteitä levitettiin multaan (juurille) ja lehdille (suihkuttamalla) 1 - 2 päivää ennen kasvin tartuttamista taudilla. Tästä poikkeuksena oli Erysiphe graminis -koe, jossa kasvit tartutettiin 24 tuntia ennen käsittelyä. Lehtipatogeenit levitettiin suihkuttamalla itiösuspensioita koekasvien lehdille. Tartuttamisen jälkeen kasvit pantiin sopivaan ympäristöön infektion edistämiseksi ja sitten niitä inkuboitiin kunnes tautitilanne oli arvioitavissa. Tarttumisen ja arvioinnin välinen aika vaihteli taudista ja ympäristöstä riippuen 4 päivästä 14 päivään.

Tautitilanteen arviointiin käytettiin seuraavaa asteikkoa

4 = ei tautia
3 = jälkiä taudista (< 5 % käsittelemättömien kasvien taudista)
2 = 6 - 25 % käsittelemättömien kasvien taudista
1 = 26 - 59 % käsittelemättömien kasvien taudista
0 = 60 - 100 % käsittelemättömien kasvien taudista

Tulokset nähdään taulukossa III.

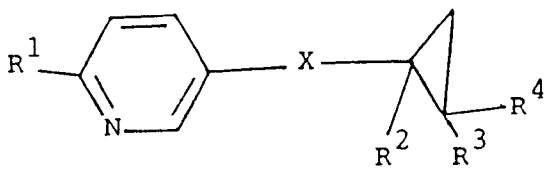
Taulukko III

Yhdiste nro	Puccinia recondita (vehnä)	Erysiphe graminis hordei (ohra)	Venturia inaequalis (omena)	Pyricularia oryzae (riisi)	Cercospora arachidicola (maapähkinä)	Plasmopara viticola (viiniköynnös)	Phytophthora infestans (tomaatti)	Erysiphe graminis tritici (vehnä)
1	4	4	4	2	0	0	0	
3		4	4	4		0	0	
5	4		4	3		0	0	4
10	1	3	0	0		0	0	
23	0			0		1		0
24	0			0		1		0
29	0		0	0		0	0	4
32	0	0	1	0		0	0	
34	0	2	4	0	0	0	0	
35								4*
38	4		4	0		2	0	4
44	4		0			0	0	4
47	4		0			0	0	4

* kokeiltu vain tasolla 25 ppm

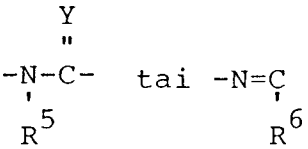
Patenttivaatimukset:

1. Yhdisteet, joiden yleinen kaava on (I):



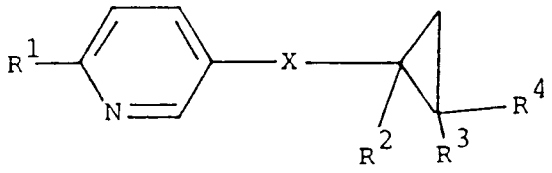
(I)

ja niiden stereoisomeerit, jossa kaavassa R^1 on vety, halogeeni, C_{1-4}-alkoksi, C_{1-4}-alkyyli, C_{2-4}-alkenyyli, C_{2-4}-alkynyyli, C_{1-4}-halogeenialkyyli, C_{1-4}-halogeenialkoksi, COR tai syaani; R^2, R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, halogeeni tai metyyli, sillä edellytyksellä, että R^2, R^3 ja R^4 eivät kaikki ole vetyjä ja sillä edellytyksellä, että jos yksi niistä on metyyli, niin ainakin toinen jäljellä olevista on muu kuin vety;

X on  tai

jossa R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli (valinnaisesti halogeeni- tai syaanisubstituoitu), valinnaisesti substituoitu bentsyyli, C_{2-4}-alkenyyli, C_{2-4}-alkynyyli, syaani, COR, C_{1-4}-tioalkoksi, C_{1-4}-tiohalogeenialkoksi tai $-SNR^7R^8$, jossa R^7 ja R^8 ovat toisistaan riippumatta C_{1-4}-alkyyli tai CO_2R; Y on happi tai rikki; R^6 on C_{1-4}-alkoksi, C_{1-4}-tioalkoksi tai $-NR^9R^{10}$; R^9 ja R^{10} ovat toisistaan riippumatta vety, C_{1-4}-alkyyli, aryyli tai aralkyyli tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan ja R on C_{1-4}-alkyyli tai C_{3-7}-sykloalkyyli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, jonka yleinen kaava on (I):



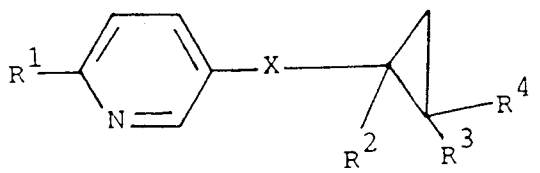
(I)

ja sen stereoisomeerit, t u n n e t t u siitä, että R^1 on vety, fluori, kloori tai C_{1-4}-alkoksi; R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, metyyli, kloori, fluori tai bromi; R^2 on vety tai metyyli, tai fluori, kun R^3 on vety tai metyyli ja R^4 on vety, tai kloori, kun R^3 ja R^4 on kumpikin vety, kloori tai metyyli, tai bromi, kun R^3 ja R^4 ovat kumpikin vety; sillä edellytyksellä, että R^2, R^3 ja R^4 eivät kaikki ole vetyjä, ja sillä edellytyksellä, että kun yksi R^2:sta, R^3:sta tai R^4:stä on metyyli, niin ainakin toinen jäljellä olevista on muu kuin vety;

X on  tai

jossa R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli, (valinnaisesti halogeeni- tai syaanisubstituoitu), valinnaisesti substituoitu bentsyyli, C_{2-4}-alkynyyli tai C_{2-4}-alkenyyli; Y on happi tai rikki; R^6 on C_{1-4}-alkoksi tai $-NR^9R^{10}$, R^9 ja R^{10} ovat toisistaan riippumatta vety, C_{1-4}-alkyyli, aryyli tai aralkyyli tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen yhdiste, jonka yleinen kaava on (I):



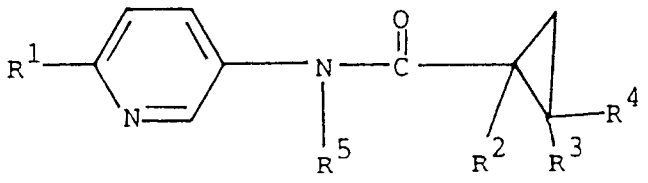
(I)

ja sen stereoisomeerit, t u n n e t t u siitä, että R^1 on fluori, kloori, tai C_{1-4}-alkoksi; R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, kloori, fluori tai bromi; R^2 on vety, tai fluori, kloori tai bromi, kun R_3 ja R^4 ovat molemmat vetyjä, tai R^2, R^3 ja R^4 ovat kaikki klooriatomeja; sillä edellytyksellä, että R^2, R^3 ja R^4 eivät kaikki ole vetyjä;

X on $-N(R^5)-C(=Y)-$ tai $-N=C(R^6)-$

jossa R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli, (valinnaisesti halogeeni- tai syaanisubstituoitu), valinnaisesti substituoitu bentsyyli, C_{2-4}-alkynyyli tai C_{2-4}-alkenyyli; Y on happi tai rikki; R^6 on C_{1-4}-alkoksi tai NR^9R^{10}, R^9 ja R^{10} ovat toisistaan riippumatta vety, C_{1-4}-alkyyli, aryyli tai aralkyyli tai R^9 ja R^{10} muodostavat yhdessä valinnaisesti substituoidun heterosyklisen renkaan.

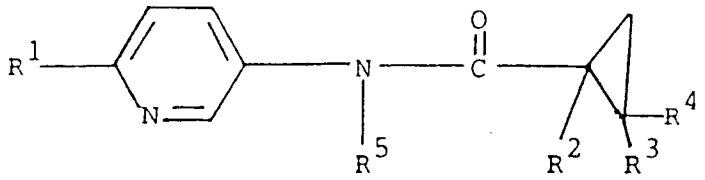
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen yhdiste, jonka yleinen kaava on (IX):



(IX)

ja sen stereoisomeerit, t u n n e t t u siitä, että R^1 on fluori, kloori tai metoksi; R^2 ja R^4 ovat molemmat vetyjä ja R^3 on fluori, tai R^2 on vety ja R^3 ja R^4 ovat molemmat fluoriatomeja, tai R^2 on fluori ja R^3 ja R^4 ovat molemmat vetyjä; R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli (valinnaisesti syaani- tai fluorisubstituoitu), bentsyyli (jonka fenyyliryhmä on valinnaisesti halogeeni-, alkyyli-, halogeenialkyyli-, alkoksi-, halogeenialkoksi, syaani- tai nitrosubstituoitu), C_{2-4}-alkynyyli tai C_{2-4}-alkenyyli.

5. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen yhdiste, jonka yleinen kaava on (IX):

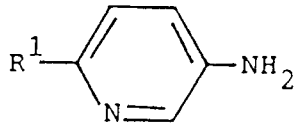


(IX)

ja sen stereoisomeerit, t u n n e t t u siitä, että R^1 on metoksi; R^2 ja R^4 ovat molemmat vetyjä ja R^3 on fluori, tai R^2 on vety ja R^3 ja R^4 ovat molemmat fluoriatomeja, tai R^2 on fluori ja R^3 ja R^4 ovat molemmat vetyjä; R^5 on vety, C_{1-4}-alkyyli (valinnaisesti syaani- tai fluorisubstituoitu), bentsyyli (jonka fenyyliryhmä on valinnaisesti halogeeni-, alkyyli-, halogeenialkyyli-, alkoksi-, halogeenialkoksi, syaani- tai nitrosubstituoitu), propargyyli, allyyli tai but-2-ynyyli.

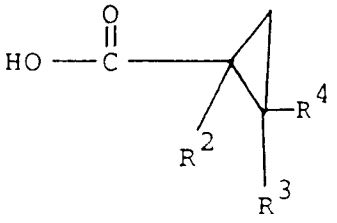
6. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 määritellyn yhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) yhdiste, jonka yleinen kaava on (III):

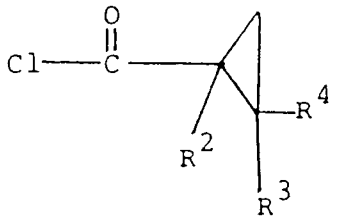


(III)

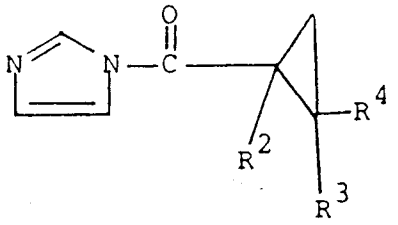
jossa R^1 merkitsee samaa kuin edellä, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jonka yleinen kaava on (IV), (V) tai (VI):



(IV)

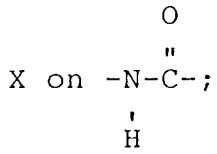


(V)



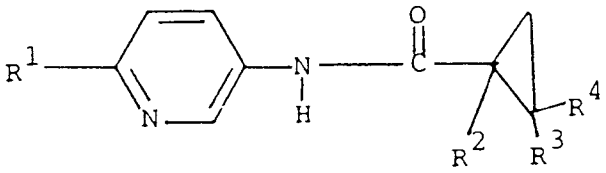
(VI)

joissa R^2, R^3 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä, jolloin saadaan sellainen yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste, jossa



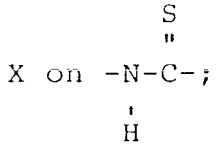
tai

b) yhdiste, jonka yleinen kaava on (II):



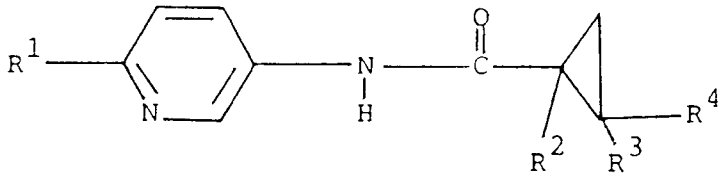
(II)

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä, saatetaan reagoimaan sulfurointiaineen kanssa, jolloin saadaan sellainen yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste, jossa



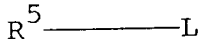
tai

c) yhdiste, jonka kaava on (II):



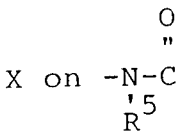
(II)

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä, saatetaan reagoimaan alkylointiaineen kanssa, jonka yleinen kaava on (XI):



(XI)

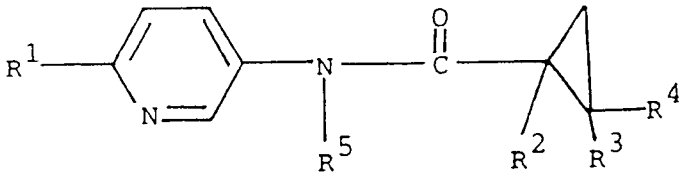
jossa R^5 merkitsee samaa kuin edellä (ei kuitenkaan ole vety) ja L on halogeeniatomi tai muu helposti poistuva ryhmä, emäksen läsnäollessa, jolloin saadaan yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste, jossa



jossa R^5 ei ole vety;

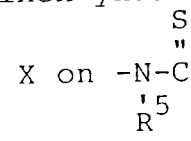
tai

d) yhdiste, jonka kaava on (IX):



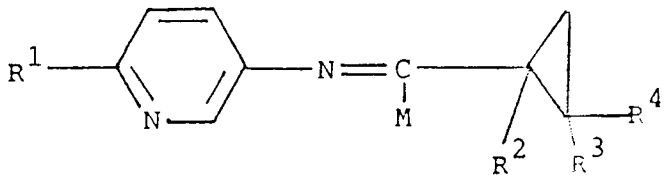
(IX)

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 merkitsevät samaa kuin edellä (R^5 ei kuitenkaan ole vety), saatetaan reagoimaan sulfurointiaineen kanssa, jolloin saadaan sellainen yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste, jossa



jossa R^5 ei ole vety;
tai

e) imidoyylihalogenidi, jonka yleinen kaava on (XIII):



(XIII)

jossa R^2, R^3 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä ja M on halogeeni, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jonka kaava on R^6H, jossa R^6 merkitsee samaa kuin edellä, emäksen läsnäollessa, jolloin saadaan sellainen yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste, jossa

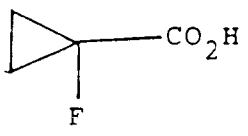
X on $-N=C-$.
R^6

7. Fungisidinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää fungisidisesti vaikuttavan määrän patenttivaatimuksen 1 mukaista yhdistettä ja sen fungisidisesti hyväksyttävää kantaja-ainetta tai laimenninta.

8. Menetelmä sienitautien torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että kasveille, kasvien siemenille tai kasvien tai siementen sijaintipaikalle levitetään patenttivaatimuksen 1 mukaista yhdistettä tai patenttivaatimuksen 7 mukaista koostumusta.

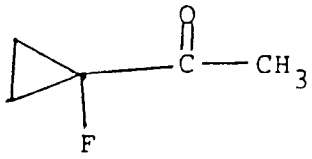
9. 1-fluorisyklopropaanikarboksyylihappo ja sen happokloridi, imidatsolijohdannainen, suolat ja esterit,

10. Menetelmä patenttivaatimuksen 9 mukaisen yhdisteen valmistamiseksi, jonka kaava on (XVI);



(XVI)

t u n n e t t u siitä, että hapetetaan yhdiste, jonka kaava on (XVII)



(XVII)