

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 801494 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **801494**

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.05.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.05.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.11.1980**

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

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

10.05.1979 DE 2918894

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

2 • Stetter, Jörg, Germany, SAKSA, (DE)

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

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

5 • Scheinpflug, Hans, BRD, SAKSA, (DE)

6 • Krämer, W., BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Fluorattuja 1-triaatsolyyli-butaani-johdannaiset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö fungicideina.

Fluorerade 1-triazolyl-butan-derivat, förfarande för deras framställning och användningen av dessa som fungicider.

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa.

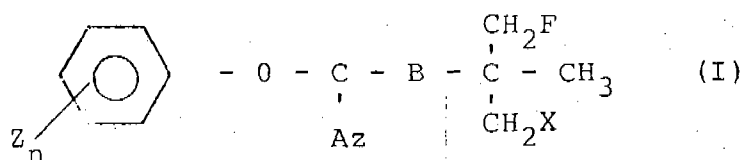
Fluoratut 1-triatsolyyli-butaani-johdannaiset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö fungisideinä - Fluorerade 1-triazolyl-butan-derivat, förfarande för deras framställning och användningen av dessa som fungicider

Esilläoleva keksintö koskee uusia fluorattuja 1-triatsolyyli-butaanijohdannaisia, menetelmää niiden valmistamiseksi ja niiden käyttöä fungisideinä.

On jo tullut tunnetuksi, että klooratuilla ja bromatuilla 1-triatsolyyli-butaani-johdannaisilla on hyviä fungisidisiä ominaisuuksia (vrt. saksalainen patentti-julkaisu 2 632 603 [Le A 17 273]). Edelleen on tullut tunnetuksi, että 1-(4-kloorifenyyli)-4,4-dimetyyli-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-3-pentanonilla on hyvä fungisidinen vaikutus (vrt. saksalainen patentti-julkaisu 27 34 426).

Näiden yhdisteiden vaikutus ei kuitenkaan aina ole täysin tyydyttävä, erityisesti käytettäessä alhaisia käyttömääriä ja -konsentraatioita.

Nyt löydettiin uudet fluoratut 1-triatsolyyli-butaani-johdannaiset, joilla on yleinen kaava,



jossa

Az on 1,2,4-triatsol-1-yyli tai 1,2,4-triatsol-4-yyli,

B on ketoryhmä tai CH(OH)-ryhmittymä,

X on vety tai fluori,

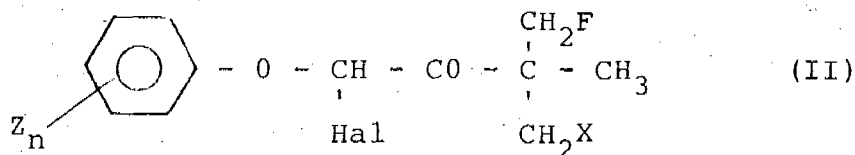
Z on halogeeni, alkyyli, nitro, syano, alkoksikarbonyyli tai mahdollisesti substituoitu fenyyli ja

n on 0, 1, 2 tai 3,

sekä niiden happo- tai metallisuola-adduktit.

Niissä kaavan (I) mukaisissa yhdisteissä, joissa B on CH(OH)-ryhmittymä, on kaksi asymmetristä hiiliatomia; ne voivat tämän johdosta esiintyä molempina geometrinenä isomeereinä (reo- ja erythro-muoto), jotka voivat muodostua eri määräsuhteissa. Molemmissa tapauksissa esiintyvät ne optisina isomeereinä. Kaikkia isomeerejä käytetään keksinnön mukaisesti.

Edelleen todettiin, että fluorattuja, kaavan (I) mukaisia 1-triatsolyylibutaani-johdannaisia saadaan, jos annetaan halogeenieetteriketoniin, joilla on kaava,



jossa

X, Z ja n merkitsevät samaa kuin edellä ja

Hal on halogeeni, edullisesti kloori tai bromi,

reagoida 1,2,4-triatsolin kanssa happoa sitovan aineen läsnäollessa ja mahdollisesti laimennusaineen läsnäollessa ja mahdollisesti vielä pelkistetään saadut keto-johdannaiset tunnettujen menetelmien mukaisesti tavanomaisella tavalla.

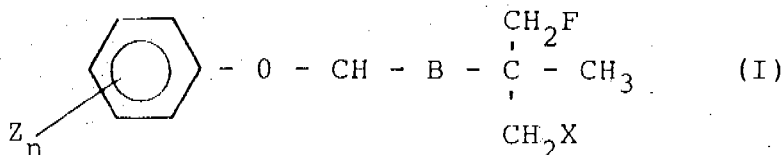
Näin saatuihin kaavan (I) mukaisiin yhdisteisiin voidaan mahdollisesti lopuksi liittää happo tai metallisuola.

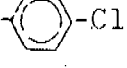
Uusilla fluoraatuilla 1-triatsolyyli-butaani-johdannaisilla on voimakkaita fungisidisiä ominaisuuksia. Tällöin on keksinnömukaisilla yhdisteillä yllättävää kyllä huomattavasti parempi vaikutus kuin tämänhetkisen tekniikan tasosta tunnetuilla klooraatuilla ja bromaatuilla 1-triatsolyylibutaani-johdannaisilla, jotka ovat sekä kemiallisesti että myös vaikutukseltaan lähimpänä olevia yhdisteitä; sekä parempi vaikutus kuin samoin tunnettulla 1-(4-kloorifenyyli)-4,4-dimetyyli-2-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-3-pentanonilla, joka on myös sekä kemiallisesti että myös vaikutukseltaan lähellä oleva yhdiste. Keksinnön mukaiset aineet rikastuttavat täten tekniikkaa.

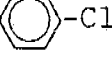
Keksinnön mukaiset fluoraatut 1-triatsolyyli-butaani-johdannaiset on yleisesti määriteltä kaavalla (I). Tässä kaavassa Z on edullisesti halogeeni, alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia, nitro, syano, alkoksikarbonyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia alkyylisosassa, sekä mahdollisesti halogeenilla substituoitu fenyyli. Az, B, X ja indeksi n merkitsevät edullisesti samaa kuin keksinnön määritelmässä ilmoitettiin.

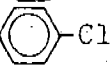
Aivan erityisen edullisia ovat sellaiset fluoraatut 1-triatsolyyli-butaanijohdannaiset, joissa Z on fluori, kloori, bromi, jodi, metyyli, etyyli, nitro, syano, metoksikarbonyyli, etoksikarbonyyli, fenyyli tai kloorifenyyli, indeksi n on 0, 1 tai 2 ja Az, B sekä X merkitsevät samaa kuin mitä keksinnön määritelmässä ilmoitettiin.

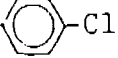
Yksittäin mainittakoon valmistusesimerkeissä mainittujen yhdisteiden lisäksi seuraavat yhdisteet, joilla on yleinen kaava (I):



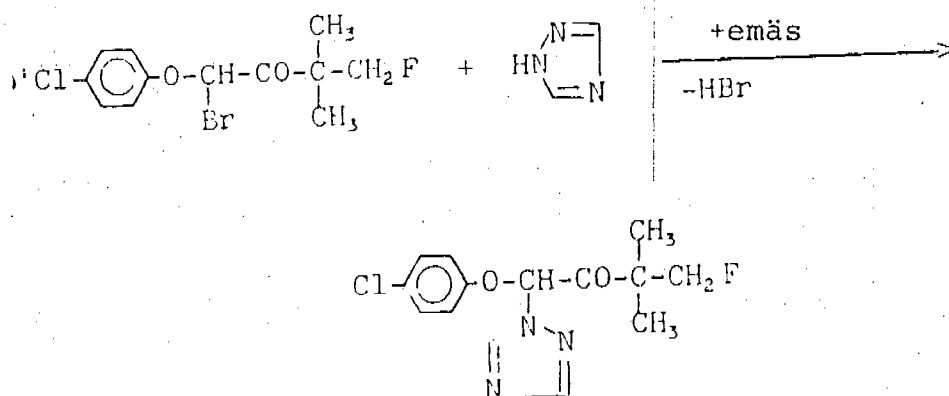
Z_n	X	B	Az
-	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-F	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-F	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-F	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-Cl	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Cl	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-Br	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Br	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-CH ₃	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CH ₃	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2- 	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4- 	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-  -Cl	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-NO ₂	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CN	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOCH ₃	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOC ₂ H ₅	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-J	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-Cl, 2-CH ₃	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CH ₃ , 2-Cl	H	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli

Z _n	X	B	Az
-	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-F	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-F	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-F	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-Cl	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Cl	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-Br	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Br	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-CH ₃	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CH ₃	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2- 	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4- 	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-  -Cl	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-NO ₂	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CN	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOCH ₃	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOC ₂ H ₅	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-J	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-Cl, 2-CH ₃	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CH ₃ , 2-Cl	H	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli

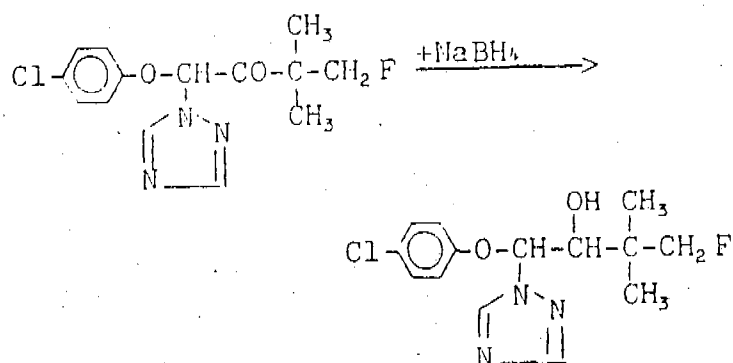
Z_n	X	B	Az
-	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-F	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-F	F	CC	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Cl	F	CC	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-Br	F	CC	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Br	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-Br	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-CH ₃	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CH ₃	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2- 	F	CC	1,2,4-triatsol-1-yyli
4- 	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-NO ₂	F	CC	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-NO ₂	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CN	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOCH ₃	F	CC	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOC ₂ H ₅	F	CC	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-J	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-Cl, 2-CH ₃	F	CO	1,2,4-triatsol-1-yyli

Z _n	X	B	Az
-	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-F	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-F	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Cl	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-Br	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
3-Br	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-Br	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-CH ₃	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CH ₃	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2- 	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-  -Cl	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
2-NO ₂	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-NO ₂	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CN	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOCH ₃	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-COOC ₂ H ₅	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-J	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-Cl, 2-CH ₃	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli
4-CH ₃ , 2-Cl	F	CH(OH)	1,2,4-triatsol-1-yyli

Jos esimerkiksi käytetään 1-bromi-1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-4-fluori-butan-2-onia ja 1,2,4-triatsolia lähtöaineina, niin voidaan reaktionkulku ilmaista seuraavalla kaaviolla:



Jos käytetään 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-4-fluori-1-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-butan-2-onia ja natriumboorihydridiä lähtöaineina, niin voidaan pelkistyksen reaktionkulku ilmaista seuraavalla kaaviolla:



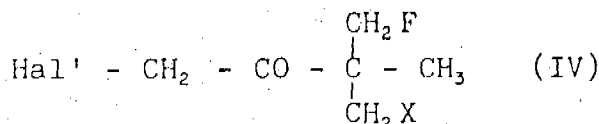
Keksinnön mukaisen menetelmän suorituksessa lähtöaineina käytettävät halogeenieetteriketoneit on yleisesti määriteltty kaavalla (II). Tässä kaavassa merkitsevät X, Z ja indeksi n edullisesti niitä tähteitä, jotka jo mainittiin kaavan (I) mukaisten keksinnön mukaisten aineiden kuvauksen yhteydessä edullisesti näitä substituentteja varten.

Kaavan (II) mukaiset halogeenieetteriketoneit eivät ole vielä tunnettuja. Niitä voidaan kuitenkin saada tunnettujen menetelmien mukaisesti (vrt. esim. saksalainen patentti-julkaisu 2 632 603 [Le A 17 273]) siten, että esim. tunnettujen fenolien, joilla on kaava,



jossa

Z ja n merkitsevät samaa kuin edellä, annetaan reagoida halogeeniketonein kanssa, jolla on kaava,

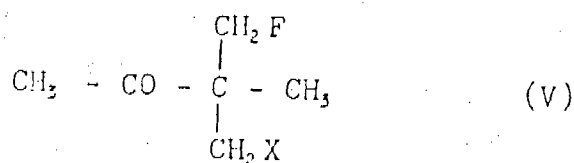


jossa

X merkitsee samaa kuin edellä ja Hal' on kloori tai bromi.

Vielä jäljellejäänyt aktiivinen vetyatomi vaihdetaan lopuksi tavanomaisella tavalla halogeeniin (vrt. myös valmistusesimerkit).

Kaavan (IV) mukaiset halogeeniketoneit eivät myöskään ole vielä tunnettuja. Niitä voidaan kuitenkin saada yleisesti tunnetulla ja tavanomaisella tavalla siten, että seuraavan kaavan mukaisen 3,3-dimetyyli-butan-2-onin fluori-johdannaisiin

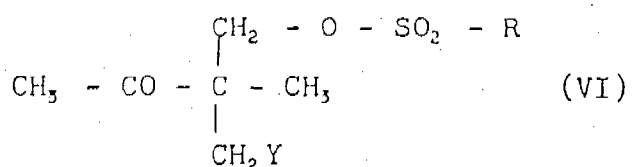


jolloin

X merkitsee samaa kuin edellä,

lisätään klooria tai bromia inertin orgaanisen liuottimen läsnäollessa, kuten esim. eetterin tai kloorattujen hiilivetyjen läsnäollessa huoneenlämpötilassa (vrt. myös valmistusesimerkit), tai annetaan reagoida tavanomaisten kloorausaineiden, kuten esim. sulfuryylikloridin kanssa 20-60°C:ssa.

Kaavan (V) mukaisen 3,3-dimetyyli-butan-2-onin fluorijohdannaiset eivät myöskään ole vielä tunnettuja. Ne ovat kuitenkin erään oman vanhemman patenttihakemuksen kohteena, joka ei vielä kuulu tekniikan tasoon (vrt. saksalainen patenttihakemus P 28 43 767; 6.10.1978 [Le A 18985]). Kaavan (V) mukaisen 3,3-dimetyyli-butan-2-onin fluori-johdannaisia saadaan, jos annetaan sulfonihappoestereiden, joilla on kaava,



jossa

R on 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyyli, erityisesti metyyli, tai 6-12 hiiliatomia sisältävä aryyli, erityisesti fenyyli, tai tolyyli, ja

Y on vety tai ryhmä -O-SO₂-R,

reagoida metallifluoridien kanssa, kuten esim. natrium- ja kaliumfluoridin kanssa, poolisen orgaanisen liuottimen läsnäollessa, kuten esim. di-, tri- tai tetraetyleeniglykolin läsnäollessa, lämpötilan ollessa 80-250°C:een välillä (vrt. myös valmistusesimerkit).

Kaavan (VI) mukaiset sulfonihappoesterit ovat osittain tunnettuja (J.Org. Chem. 35, 2391 (1979)). Yhdisteitä, joita ei ole kuvattu, voidaan valmistaa kirjallisuudesta tunnettujen menetelmien mukaisesti vastaavista hydroksibutanoneista ja sulfoklorideista emästen läsnäollessa (katso esim. Houben-Weyl, Methoden der Org. Chem. Bd. IX, s. 388 ja 663, sekä valmistus-esimerkkien tiedot).

Keksinnön mukaisessa reaktiossa tulevat laimennusaineina kyseeseen inertit orgaaniset liuottimet. Näihin kuuluvat edullisesti ketonit, kuten dietyyliketoni ja erityisesti asetoni ja metyylietyyliketoni; nitriilit, kuten propionitriili, erityisesti asetonitriili; alkoholit, kuten etanoli tai isopropanoli; eetterit kuten tetrahydrofuraani tai dioksaani; bentseeni; tolueni; formamidit, kuten erityisesti dimetyyliformamidi; ja halogenoidut hiilivedyt.

Keksinnön mukainen reaktio suoritetaan happoa sitovan aineen läsnäollessa. Voidaan lisätä kaikkia tavallisesti käytettäviä epäorgaanisia tai orgaanisia happoa sitovia aineita, kuten alkalikarbonaatteja, esim. natriumkarbonaattia, kaliumkarbonaattia ja natriumvetykarbonaattia, tai kuten alempia tertiäärisiä alkyyliamiineja, sykloalkyyliamiineja tai aralkyyliamiineja, esim. trietyyliamiinia, N,N-dimetyylisykloheksyyliamiinia, di-sykloheksyyliamiinia, N,N-dimetyylibentsyyliamiinia, edelleen pyridiiniä ja diatsabisyklo-oktaania.

Edullisesti käytetään vastaavaa ylimäärää triatsolia.

Reaktiolämpötilat voivat vaihdella suuresti. Yleensä työskennellään noin 20-150°C:een välisessä lämpötilassa, edullisesti 60-120°C:ssa. Liuottimen läsnäollessa työskennellään tarkoituksenmukaisesti kulloisenkin liuottimen kiehumispisteessä.

Suoritettaessa keksinnön mukaista menetelmää käytetään 1 moolia kaavan (II) mukaisia yhdisteitä kohden edullisesti 2 moolia triatsolia ja 1-2 moolia happoa sitovaa ainetta. Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden eristämiseksi tislataan liuotin, jäännös liuotetaan orgaaniseen liuottimeen ja pestään vedellä.

Orgaaninen faasi kuivataan natriumsulfaatilla ja poistetaan liuotin vakuuissa. Jäännös puhdistetaan tislamalla tai uudelleenkiteyttämällä tai suolanmuodostuksella ja uudelleenkiteytyksellä.

Keksinnön mukainen pelkistys tapahtuu tavanomaisella tavalla, kuten esim. antamalla reagoida kompleksisten hydridien kanssa, mahdollisesti laimennusaineen läsnäollessa, tai antamalla reagoida alumiini-isopropylaatin kanssa laimennusaineen läsnäollessa.

Jos työskennellään kompleksisilla hydrideillä, niin silloin tulevat laimennusaineina kysymykseen keksinnön mukaisessa reaktiossa pooliset orgaaniset liuottimet. Näihin kuuluvat edullisesti alkoholit, kuten metanoli, etanoli, butanoli, isopropanoli, ja eetterit, kuten dietyylieetteri tai tetrahydrofuraani. Reaktio suoritetaan yleensä 0 - 30°C:ssa, edullisesti 0 - 20°C:ssa. Tällöin käytetään 1 moolia kaavan (I) mukaista ketonia kohden noin 1 moolia kompleksista hydridiä, kuten natriumhydridiä tai litiumalanaattia. Kaavan (I) mukaisten pelkistettyjen yhdisteiden eristämiseksi liuotetaan jäännös laimennettuun suolahappoon, lopuksi saatetaan alkaliseksi ja uutetaan orgaanisella liuottimella. Edelleen käsittely tapahtuu tavanomaisella tavalla.

Jos työskennellään alumiini-isopropylaattilla, niin silloin tulevat laimennusaineina kysymykseen keksinnön mukaisessa reaktiossa edullisesti alkoholit, kuten isopropanoli, tai inertit hiilivedyt, kuten bentseeni. Reaktiolämpötilat voivat jälleen vaihdella suuresti; yleensä työskennellään 20-120°C:een välisessä lämpötilassa, edullisesti 50-100°C:ssa. Reaktion suoritukseen käytetään 1 moolia kaavan (I) mukaista ketonia kohden suunnitteen 0,3 - 2 moolia alumiini-isopropylaattia. Kaavan (I) mukaisten pelkistettyjen yhdisteiden eristämiseksi poistetaan ylimäärä liuotinta vakuuissa ja muodostuneet alumiini-yhdisteet hajotetaan laimennetulla rikkihapolla tai natronlipeällä. Edelleen käsittely tapahtuu tavanomaisella tavalla.

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden happoadditiosuolojen valmistuksessa tulevat kyseeseen kaikki fysiologisesti siedettävät hapot. Näihin kuuluvat edullisesti halogeenivetyhapot, kuten

esim. kloorivetyhappo ja bromivetyhappo, erityisesti kloorivetyhappo, edelleen fosforihappo, typpihappo, rikkihappo, mono- ja bifunktionaaliset karbonihapot ja hydroksikarbonihapot, kuten esim. etikkahappo, maleiinihappo, meripihkahappo, fumaarihappo, viinihappo, sitruunahappo, salisyylihappo, sorbiinihappo, maitohappo sekä sulfonihapot, kuten esim. po-tolueenisulfonihappo ja 1,5-naftaliinidisulfonihappo.

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden suoloja voidaan saada yksinkertaisella tavalla tavanomaisten suolanmuodostusmenetelmien mukaisesti, esim. liuottamalla kaavan (I) mukainen yhdiste sopivaan inerttiin liuottimeen ja lisäämällä happoa, esim. kloorivetyhappoa, ja eristetään tunnetulla tavalla, esim. suodattamalla ja puhdistetaan mahdollisesti pesemällä inertillä orgaanisella liuottimella tai uudelleenkiteyttämällä.

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden metallisuola-kompleksien valmistuksessa tulevat kysymykseen edullisesti II. - IV.- ryhmän ja I. ja II. sekä IV: - VIII. sivuryhmän metallien suolat, jolloin esimerkkeinä mainittakoon kupari, sinkki, mangaani, magnesium, tina, rauta ja nikkeli. Suolojen anioneina tulevat kyseeseen esim. sellaiset, jotka johtuvat fysiologisista hapoista. Näihin kuuluvat edullisesti halogeenivetyhapot, kuten esim. kloorivetyhappo ja bromivetyhappo, edelleen fosforihappo, typpihappo ja rikkihappo.

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden metallisuola-komplekseja voidaan saada yksinkertaisella tavalla tavanomaisten menetelmien mukaisesti siten, että esim. metallisuola liuotetaan alkoholiin, esim. etanoliin ja lisätään kaavan (I) mukaiseen yhdisteeseen. Metallisuola-kompleksit voidaan eristää tunnetulla tavalla, esim. suodattamalla ja ne voidaan puhdistaa mahdollisesti uudelleenkiteyttämällä.

Keksinnön mukaisilla vaikuttavilla aineilla on voimakas mikrobisidinen vaikutus ja niitä voidaan käyttää käytännössä ei-toivottujen mikro-organismien torjuntaan. Vaikuttavat aineet soveltuvat käytettäväksi kasviensuojeluaineina.

Fungisidisiä aineita käytetään kasviensuojelussa seuraavien sienilajien torjuntaan: Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes (kotelosienet), Basidiomycetes (kantasienet), Deuteromycetes (vaillinaisesti tunnetut sienet).

Kasvien hyvä sietokyky vaikuttavia aineita kohtaan kasvi-
tautien torjuntaan vaadittavissa konsentraatioissa mahdollistaa
maanpäällisten kasvien osien, kasvien ja siementen, ja maaperän
käsittelyn.

Keksinnön mukaisia vaikuttavia aineita voidaan käyttää
erityisen hyvällä menestyksellä kasviensuojeluaineina kurkun
härmän (*Erysiphe cichoracearum*) torjumiseksi sekä viljan sai-
rauksia vastaan kuten viljan härmää, viljan ruostetta ja ohjan
härmää vastaan.

On myös huomioitava, että keksinnön mukaisilla vaikutta-
villa aineilla ei ole ainoastaan suojaavaa vaikutusta, vaan ne
vaikuttavat myös systeemisesti. Niinpä onnistutaan suojaamaan
kasvit sienten aiheuttamilta sairauksilta, jos vaikuttava aine
johdetaan maaperän ja juurten kautta tai siementen kautta kasvin
maanpäällisiin osiin.

Vaikuttavat aineet voidaan muuttaa tavanomaisiksi val-
misteiksi, kuten liuoksiksi, emulsioiksi, suspensioiksi, jauheik-
si, vaahdoiksi, tahnoiksi, granulaateiksi, aerosoleiksi, vaikut-
tavalla aineella impregnoituiksi luonnon- ja synteettisiksi
aineiksi, hienojakautumakapseleiksi polymeerisissä aineissa ja
täytemassoissa siemenainesta varten, edelleen polttovalmisteiksi,
kuten savupatruunoiksi, -rasioiksi, -spiraaleiksi mm. sekä
ULV-kylmä- ja lämminsumu-valmisteiksi.

Näitä valmisteita valmistetaan tunnetulla tavalla,
esim. sekoittamalla vaikuttaviin aineisiin sivelyaineita, siis
nestemäisiä liuottimia, paineenalaisia nesteytettyjä kaasuna
ja/tai kiinteitä kantaja-aineita, mahdollisesti käyttäen pinta-
aktiivisia aineita, siis emulgointiaineita ja/tai dispergointi-
aineita ja/tai vaahdotusaineita. Käytettäessä vettä sivelyaineena,
voidaan myös käyttää esim. orgaanisia liuottimia apuliuottimina.

Nestemäisinä liuottimina tulevat pääasiallisesti kysymyk-
seen: aromaattit, kuten ksyloli, tolueeni, tai alkyylinaftaliinit,
klooratut aromaattit tai klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten
klooribentseenit, kloorietyleenit tai metyleenikloridi, alifaat-
tiset hiilivedyt, kuten sykloheksaani tai parafiinit, esim.
maaöljyfraktiot, alkoholit, kuten butanoli tai glykoli sekä
niiden eetterit ja esterit, ketonit, kuten asetoni, metyyli-

ettyliketoni, metyyli-isobutyliketoni tai sykloheksanoni, voimakkaasti pooliset liuottimet, kuten dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi, sekä vesi; nesteytetyillä kaasumaisilla sivelyaineilla tai kantaja-aineilla tarkoitetaan sellaisia nesteitä, jotka ovat normaali-lämpötilassa ja normaalipaineessa kaasumaisia, esim. aerosoli-ponnekaasua, kuten halogeenihiilivetyjä sekä butaania, propaania, typpeä ja hiilidioksidia; kiinteinä kantaja-aineina tulevat kysymykseen: esim. luonnon kivijauheet, kuten kaoliinit, savimaat, talkki, liitu, kvartsi, attapulgiitti, montmorillonitti tai piimaa ja synteettiset kivijauheet, kuten korkeadispersinen piihappo, alumiinioksidi ja silikaatit; kiinteinä kantaja-aineina granulaatteja varten tulevat kysymykseen: esim. louhitut ja fraktioidut luonnon-kivet, kuten kalsiitti, marmori, hohkakivi, merenraha, dolomiitti sekä epäorgaanisista ja orgaanisista jauhoista peräisin olevat synteettiset granulaatit sekä graunlaatit, jotka ovat peräisin orgaanisesta materiaalista kuten sahajauhoista, kookospähkinäkuorista, maissintähkistä, ja tupakanavarsista; emulgointi- ja/tai vaahdotusaineina tulevat kysymykseen: esim. ei-ioniset ja anioniset emulgaattorit, kuten polyoksietyleenirasvahappo-esterit, polyoksietyleni-rasva-alkoholi-eetterit, esim. alkyyliryylipolyglykoli-eetterit, alkyylisulfonaatit, alkyylisulfaatit, aryylisulfonaatit sekä valkuaishydrolysaatit; dispergointiaineina tulevat kysymykseen: esim. ligniini-sulfiittijätelipeät ja metyyliiselluloosa. Valmisteissa voidaan käyttää kiinnitysaineita, kuten karboksimeyyliiselluloosaa, luonnon- ja synteettisiä, jauhemaisia, rakeisia tai lateksinmuotoisia polymeerejä, kuten arabikumia, polyvinyylialkoholia, polyvinyyliasetaattia.

Voidaan käyttää väriaineita kuten epäorgaanisia pigmenttejä, esim. rautaoksidia, titaanioksidia, ferrosyansinistä ja orgaanisia väriaineita kuten alitsariini-, atsoli-metalliftalosyaniiniväriaineita ja hivenravintoaineita kuten raudan, mangaanin, boorin, kuparin, koboltin, molybdeenin ja sinkin suoloja.

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

Keksinnön mukaiset vaikuttavat aineet voivat olla valmisteissa tai eri käyttömuodoissa seoksena muiden tunnettujen vaikuttavien aineiden kanssa, kuten fungisidien, bakterisidien,

(bakteereja tappavien aineiden), hyönteismyrkkyjen, punkkimyrkkyjen, ankeroismyrkkyjen, herbisidien, linnunsyöntiä vastaan tarkoitettujen suoja-aineiden, kasvuaineiden, kasvien ravintoaineiden ja maaperän rakennetta parantavien aineiden kanssa.

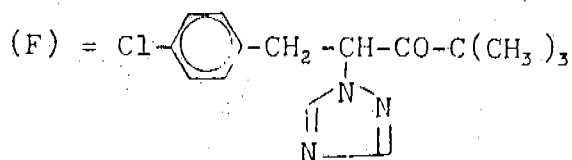
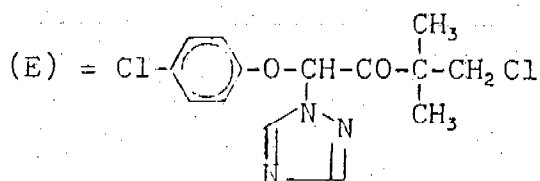
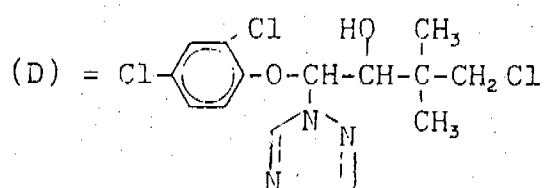
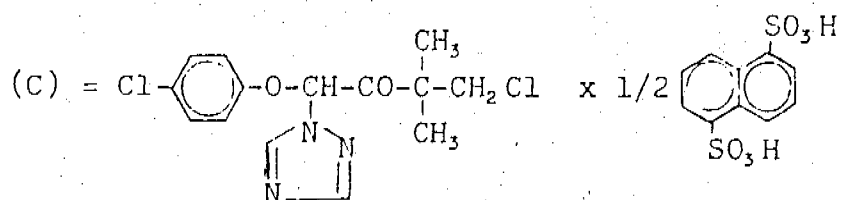
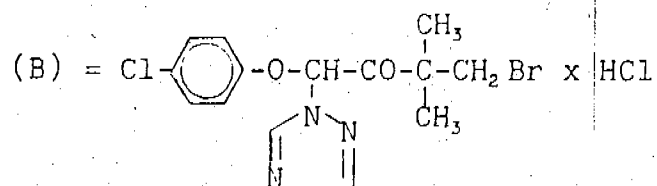
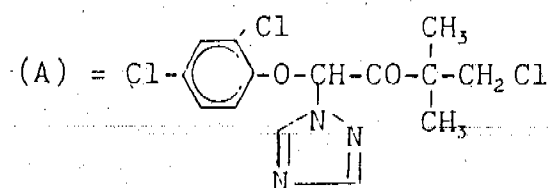
Vaikuttavia aineita voidaan käyttää sellaisenaan, niiden valmisteiden muodossa tai niistä edelleen laimentamalla valmistettuina käyttömuotoina, kuten käyttövalmiina liuksina, emulsioina, suspensioina, jauheina, tahnoina ja granulaatteina. Käyttö tapahtuu tavanomaisella tavalla, esim. kaatamalla, kastamalla, ruiskuttamalla, suihkuttamalla, sumuttamalla, haihduttamalla, injisoimalla, liettämällä, sivelemällä, pölyttämällä, sirottamalla, kuivapeittaamalla, kostepeittaamalla, märkäpeittämällä, lietepeittaamalla tai inkrustoimalla (kuorruttamalla).

Kasvienosia käsiteltäessä voivat vaikutusainekonsentraatiot käyttömuodoissa vaihdella suuresti. Yleensä ne ovat 1 - 0,0001 paino-%, edullisesti 0,5 - 0,001 %.

Siementenkäsittelyssä tarvitaan yleensä vaikutusainemääriä, jotka ovat 0,001 - 50 g kutakin kilogrammaa siemeniä kohden, edullisesti 0,01 - 10 g.

Maaperää käsiteltäessä tarvitaan vaikutuspaikalla vaikutusainekonsentraatioita, jotka ovat 0,00001-0,1 paino-%, edullisesti 0,0001 - 0,02 %.

Seuraavissa esimerkeissä käytetään seuraavassa ilmoitettuja yhdisteitä vertailuaineina:



Esimerkki A

Versojen käsittely-testi/viljen härmä/suojaava
(lehtiä tuhoava mykoosi (sienitauti))

Tarkoituksenmukaisen vaikutusainevalmisteen valmistamiseksi liuotetaan 0,25 paino-osaa vaikuttavaa ainetta 25 paino-osaan dimetyyliformamidia ja 0,06 paino-osaan emulgaattoria (alkyyli-aryyli-polyglykoli-eetteriä) ja lisätään 975 paino-osaa vettä. Konsentraattia laimennetaan vedellä, kunnes saavutetaan haluttu ruiskutusliuoksen loppukonsentraatio.

Suojaavan vaikutuksen tutkimiseksi ruiskutetaan Amsel-lajia olavat, yksilehtivaiheessa olevat nuoret ohra-kasvit vaikutusainevalmisteeella kastekosteiksi. Kuivumisen jälkeen polytetään ohra-kasveihin *Erysiphe graminis* var. *hordei*. 'n itiöitä.

Sen jälkeen kun kasvit ovat olleet 6 päivää 21 - 22°C:een lämpötilassa ja suhteellisen ilman kosteuden ollessa 80 - 90 %, arvioidaan kasvien härmärakkuloiden määrä. Härmän esiintymisaste ilmaistaan prosentteina varrattuna käsittelemättömien kontrollikasvien sairastumiseen. Tällöin merkitsee 0 %, että härmää ei esiinny ollenkaan ja 100 % merkitsee samaa sairastumisastetta kuin käsittelemättömässä kontrollissa. Vaikuttava aine on sitä tehokkaampaa, mitä vähäisempää härmän esiintyminen on. Tässä testissä osoittavat esim. seuraavat yhdisteet erittäin hyvää vaikutusta, joka on parempi kuin tämänhetkisen tekniikan tasosta tunnettujen yhdisteiden (A), (B), (C) ja (D) vastaava vaikutus.

Valmistusesimerkkien 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 17 ja 18 mukaiset yhdisteet.

Esimerkki B

Ohran härmä-testi (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)/ systeeminen (sienten aiheuttama viljan versojen sairaus)

Vaikuttavien aineiden käyttö tapahtuu jauheen muodossa olevana siementenkäsittelyaineena. Niitä valmistetaan sekoittamalla kulloinkin vaikuttava aine seoksen kanssa, jossa on samat paino-osat 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 syville seokseen, jossa on 1 tilavuusosa kasvuturpeista yksikkömaata ja 1 tilavuusosa kvartsihiekkää. Itäminen ja orastaminen 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 on härmän esiintyminen.

Tässä testissä on esim. seuraavilla yhdisteillä erittäin hyvä vaikutus, joka on parempi kuin lämänhetkisen tekniikan tasosta tunnettujen yhdisteiden (B), (C) ja (E) vastaava vaikutus:

Valmistusesimerkkien 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 14, 15, ja 17. mukaiset yhdisteet.

Esimerkki C

Erysiphe-testi (kurkut)/ suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

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

vettä: 95,0 paino-osaa

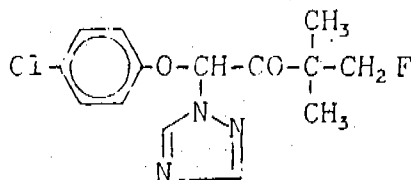
Sekoitetaan se määrä vaikuttavaa ainetta, joka tarvitaan halutun vaikutusainekonsentraation saavuttamiseksi ruiskutusnestessä ilmoitettuun määrään liuotinta ja konsentraatti laimennetaan ilmoitetulla määrällä vettä, joka sisältää mainitut lisäaineet.

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

12 päivän kuluttua määritetään kurkkukasvien sairastuminen. Saadut arviointiarvot ilmoitetaan sairastumis-prosentteina. 0 % merkitsee, ettei mitään sairastumista ole tapahtunut ja 100 % merkitsee, että kaikki kasvit ovat täydellisesti sairastuneet.

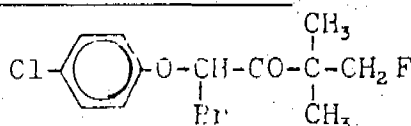
Tässä testissä on esim. seuraavilla yhdisteillä erittäin hyvä vaikutus, joka on parempi kuin tämänhetkisen tekniikan ta-
sosta tunnetun yhdisteen (F) vastaava vaikutus:

Valmistusesimerkkien: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 14, 15, 16 ja 17. mukaiset yhdisteet.

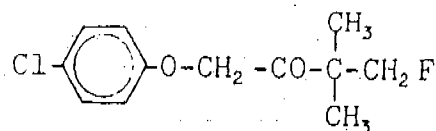
ValmistusesimerkitEsimerkki 1

87 g (0,27 moolia) 1-bromi-1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia liuotetaan 200 ml:aan asetonia ja tiputetaan kiehuvaan liuokseen, jossa on 46 g (0,66 moolia) 1,2,4-triatsolia 200 ml:ssa asetonia. Sen jälkeen kun on kuumennettu paluujäähdyttään 1 tunnin ajan poistetaan liuotin vakuumissa, jäännös liuotetaan metyleenikloridiin, pestään useita kertoja vedellä ja orgaaninen faasi kuivataan natriumsulfaatilla. Sen jälkeen kun liuotin on poistettu vakuumissa kiteytetään jäännös petrolieetterillä.

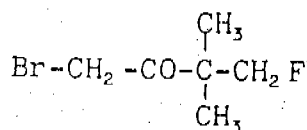
Saadaan 75 g (89 % teoreettisesta määrästä) 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-4-fluori-1-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-2-butanonia, jonka sp. on 60-63°C.

Esivaiheiden valmistus

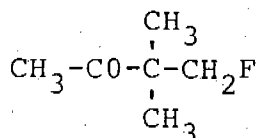
175 g (0,71 moolia) 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia liuotetaan 500 ml:aan metyleenikloridia ja 20-30°C:ssa tiputetaan sekoittaen ja jäähdyttään 114 g (0,71 moolia) bromia. Sekoitetaan 2 tunnin ajan 20°C:ssa, lisätään varovaisesti 200 ml vettä, metyleenikloridifaasi pestään useita kertoja jäävedellä ja kuivataan natriumsulfaatilla. Sen jälkeen kun liuotin on tislattu vakuumissa kiteytetään jäännös uudelleen sykloheksaanista. Saadaan 180 g (78 % teoreettisesta määrästä) 1-bromi-1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia, jonka sp. on 73-75°C.



Sekoitettuun seokseen, jossa on 102 g (0,79 moolia) p-kloorifenolia ja 110 g (0,79 moolia) jauhettua kaliumkarbonaattia 500 ml:ssa asetonia tiputetaan jäähdyttäen 20-30°C:ssa 157 g (0,79 moolia) 1-bromi-3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia. Sekoitetaan edelleen 2 tunnin ajan 20°C:ssa, epäorgaaninen suola suodatetaan ja suodos tiivistetään. Jäännös tislataan korkeavakuumissa. Saadaan 175 g (90 % teoreettisesta määrästä) 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia, jonka kp. on 112-119°C/0,05 mm Hg.

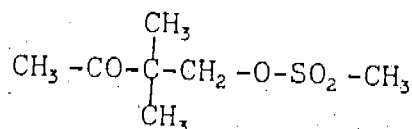


Seokseen, jossa on 354 g (3 moolia) 3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia ja 2000 ml eetteriä tiputetaan hitaasti 20-30°C:ssa jäähdyttäen ja sekoittaen 480 g bromia. Kellertävää liuosta sekoitetaan edelleen vielä 1 tunnin ajan 20°C:ssa ja lopuksi lisätään varovaisesti 500 ml vettä. Eetterifaasi erotetaan, pestään useita kertoja vedellä ja kuivataan natriumsulfaatilla. Sen jälkeen kun liuotin on tislattu, tislataan jäännös vesisuihkuvakuumissa. Saadaan 472 g (80 % teoreettisesta määrästä) 1-bromi-3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia, jonka kp. on 80 - 90°C/11 mm Hg.

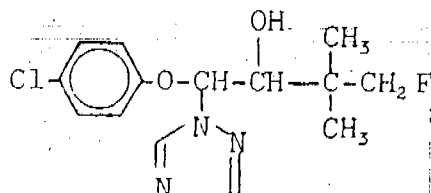


Pysty-jäähdyttimellä varustetussa kolmikaula-sekoituskolvissa olevaan suspensioon, jossa on 23,2 g (0,4 moolia) kuivaa kaliumfluoridia 400 ml:ssa tislattua tetraetyleeniglykolia, tiputetaan 160°C:ssa ja 20 mbar'issa 38,8 g (0,2 moolia) 2,2-dimetyyli-2-oksobutyyli-metaanisulfo-naattia 2 tunnin sisällä ja sekoitetaan edelleen 2 tunnin ajan. Pystyjäähdyttimeen ja sen perään, liitettyyn syväjäähdytysloukkuun kondensoidaan ja kerätään tislattu reaktiotuote.

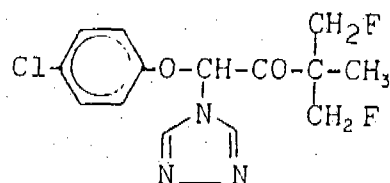
Saadaan 20,9 g (89 % teoreettisesta määrästä) 3,3-dimetyyli-4-fluori-2-butanonia, jonka kp. on 130-134°C.



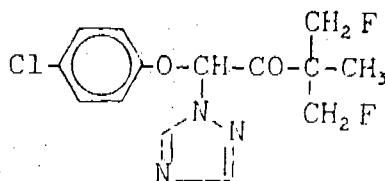
232 g:n (2 moolin) 3,3-dimetyyli-4-hydroksi-2-butanonia (valmistus vrt. Beilstein H 1 E III 3239, IV 4030 ja Bull. Soc. Chim. France 1964, 2849) annetaan reagoida 700 ml:ssa absoluuttista pyridiiniä 0-5°C:ssa 229 g:n (2 moolin) metaanisulfo-kloridia kanssa. Sen jälkeen kun on annettu seistä 12 tunnin ajan 20°C:ssa laimennetaan metyleenikloridilla ja ravistellaan jääveden kanssa. Orgaaninen faasi kuivataan, liuotin poistetaan vakuumissa ja fraktioidaan kolonnissa. Saadaan 332 g (86 % teoreettisesta määrästä) 2,2-dimetyyli-3-okso-butyli-metaanisulfo-naattia, jonka kp. on 106 - 120°C/0,12 mm Hg.

Esimerkki 2

55 g (0,176 moolia) 1-(4-kloorifenoksi)-4-fluori-3,3-dimetyyli-1-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-2-butanonia (esimerkki 1) liuotetaan 250 ml:aan metanolia ja lisätään annoksittain 3 g (0,08 moolia) natriumboorihydridiä. Reaktioliuosta sekoitetaan 1 tunnin ajan edelleen ja sitten saatetaan pH konsentroidulla suolahapolla arvoon 3. Sen jälkeen kun liuotin on tislattu vakuumissa lisätään jäännökseen vettä ja ravistellaan metyleeni-kloridin kanssa. Yhdistetyt orgaaniset faasit kuivataan natrium-sulfaatilla ja tiivistetään vakuumissa. Jäännös kiteytetään petro-lieetterillä. Saadaan 40 g (72 % teoreettisesta määrästä) 1-(4-kloorifenoksi)-4-fluori-3,3-dimetyyli-1-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-2-butanolia, jonka sp. 103-112°C.

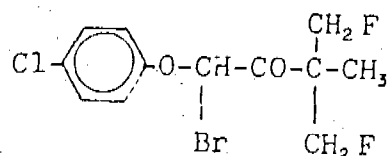
Esimerkki 3

ja

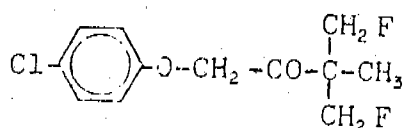
Esimerkki 4

82 g (0,286 moolia) 3,3-bisfluorimetyyli-1-bromi-1-(4-kloorifenoksi)-butan-2-onia ja 41,5 g (0,588 moolia) triatsolia asetetaan 600 ml:aan asetonitriiliä, kuumennetaan 5 tunnin ajan 50°C:ssa, liuotin poistetaan vesisuihkuvakuuissa, jäännös liuotetaan litraan metyleenikloridia ja pestään kaksi kertaa kulloinkin 1000 ml:lla vettä, orgaaninen faasi kuivataan natrium-sulfaatilla ja liuotin tislataan. Jäännös liuotetaan 500 ml:aan di-isopropyylieetteriä ja sakka imusuodatetaan. Saadaan 6 g 3,3-bisfluorimetyyli-1-(4-kloorifenoksi)-1-(1,2,4-triatsol-4-yyli)-butan-2-onia (esimerkki 3), sp:n ollessa 119-122°C. Emä-liuos tislataan. Saadaan 32,1 g (40 % teoreettisesta määrästä) 3,3-bisfluorimetyyli-1-(4-kloorifenoksi)-1-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-butan-2-onia (esimerkki 4), jonka kp. on 160-166°C/0,2 mm Hg.

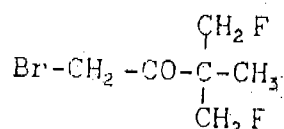
Esivaiheiden valmistus



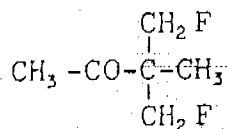
Vastaavasti kuten esimerkissä 1. antamalla 3,3-bisfluorimetyyli-1-(4-kloorifenoksi)-butan-2-onin reagoida bromin kanssa.



Vastaavasti kuten esimerkissä 1. antamalla p-kloorifenolin reagoida 3,3-bisfluorimetyyli-1-bromi-butan-2-onin kanssa.

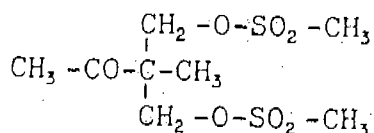


Vastaavasti kuten esimerkissä 1. antamalla 3,3-bisfluorimetyyli-butan-2-onin reagoida bromin kanssa.



Kolmikaulakolviin, joka on varustettu sekoittimella, tiputussuppilolla ja Liebig-jäähdyttimellä, jossa on jäähdytetty esiastia, asetetaan 400 ml tetraetyleeniglykolia ja 46,4 g kaliumfluoridia (0,8 moolia) ja kuumennetaan 170°C:een. Liebig-jäähdyttimen adapteriin (liittimeen) asetetaan vesisuihkuvakuumi (paine noin 20-30 mbar'ia). Sitten tiputetaan 45 min. sisällä 57,6 g (0,2 moolia) 2-asetyyli-2-metyyli-propaani-1,3-dioli-bismetaanisulfonaattia, liuotettuna 100 ml:aan tetraetyleeniglykolia. Muodostunut 3,3-bisfluorimetyyli-butan-2-oni tislataan reaktion aikana jäähdytettyyn esiastiaan. Tiputuksen jälkeen tislataan vielä 1 tunnin ajan 175°C:ssa edelleen.

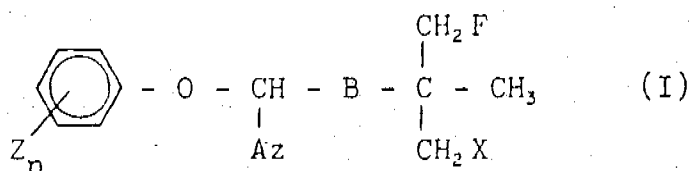
Kerätty tisle tislataan lopuksi uudelleen. Saadaan 14 g (noin 51,5 % teoreettisesta määrästä) 3,3-bisfluorimetyyli-butan-2-onia, jonka kp. on 43 - 46°C/12 mm Hg.



66 g (0,5 moolia) 3-oksa-2,2-bis-(hydroksimetyyli)-butaania (valmistus vrt. Beilstein H 1, E III 3306, IV 4132 ja J. Chem. Soc. London, 1932, 2671) liuotetaan 300 ml:aan 1,2-dikloorietaania, lisätään tipoittain 114,5 g (1 mooli) metaanisulfonihappokloridia ja 0 - 5°C:ssa tiputetaan 158 g (2 moolia) pyridiiniä. Sekoitetaan 15 tunnin ajan huoneenlämpötilassa ja sitten seos lisätään 600 ml:aan jäävettä ja 100 ml:aan kons. suolahappoa. Tällöin saostuu kiinteä tuote, joka imusuodatetaan. Vesipitoinen

faasi uutetaan 1000 ml:lla metyleenikloridia; metyleenikloridi-faas-in liuotetaan kiinteä aine, orgaaninen faasi kuivataan natriumsulfaattilla, liuotin tislataan vesisuihkuvakuuissa ja jäännös suspensoidaan 200 ml:aan eetteriä. Jäännös imusuodatetaan ja pestään 100 ml:lla eetteriä. Saadaan 100 g (noin 70 % teoreettisesta määrästä) 2-asetyyli-2-metyyli-propan-1,3-dioli-bis-metaanisulfonaattia, jonka sp. on 105-108°C.

Vastaavalla tavalla saadaan seuraavia esimerkkejä, joilla on yleinen kaava,



Esimerkki nr.	Zn	B	X	1,2,4-tri- atsol-1-yyli tai 4-yyli	Sulamispiste (°C) tai kiehumis- piste (°C)/mm-H.
5	4-Br	CO	H ⁺	1-yyli	131(xHCl)
6	2,4-Cl ₂	CO	H	1-yyli	213 (hajoten) (x1/2 NDS)
7	4-Cl	CO	H	1-yyli	260-65(x1/2 NDS)
8	4- 	CO	F	1-yyli	110(x1/2 NDS)
9	4-F	CO	F	1-yyli	144-46/0,2
10	2,4-Cl ₂	CO	H	4-yyli	139
11	4- 	CO	H	4-yyli	194
12	4-F	CO	F	4-yyli	108
13	4- 	CO	F	4-yyli	150
14	2,4-Cl ₂	CH(OH)	H	1-yyli	142-52

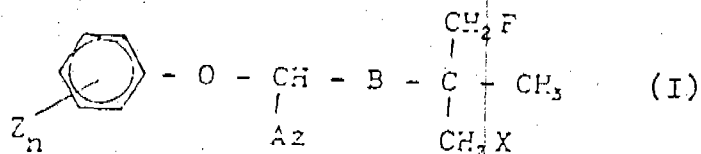
Esim. nr.	Zn	B	X	1,2,4-tri- atsol-1-yyli tai 4-yyli	Sulamispiste (°C) tai kiehumis- piste (°C)/mm-Hg.
15	4-Br	CH(OH)	H	1-yyli	117-40
16	4- 	CH(OH)	F	1-yyli	120
17	4-Cl	CH(OH)	F	1-yyli	98
18	4-F	CH(OH)	F	1-yyli	95-97
19	2-Cl	CO	F	1-yyli	157-60/0,3
20	2,4-Cl ₂	CO	F	1-yyli	167/0,3
21	2-Cl, 4-CH ₃	CO	F	1-yyli	162/0,3
22	2-Cl	CO	F	4-yyli	122-26
23	2,4-Cl ₂	CO	F	4-yyli	134-40
24	2-Cl	CH(OH)	F	1-yyli	96-102
25	2,4-Cl ₂	CH(OH)	F	1-yyli	90-95
26	4-Cl	CH(OH)	F	1-yyli	124
27	4-F	CH(OH)	F	1-yyli	89 - 91
28	2,4-Cl ₂	CH(OH)	F	1-yyli	91 - 99
1.	4-Cl	-CO-	H	1-	60-63°
2.	4-Cl	-CH(OH)-	H	1-	103-112
3.	4-Cl	-CO-	F	4-	119-12°
4.	4-Cl	-CO-	F	1-	160-166 °C/0.2 mm Hg

Esimerkki nr.		B	X	1,2,4-triatsol- 1-yyli tai 4-yyli	Sulamispiste (°C) tai kiehumis- piste (°C)/mm-Hg.
29	4-Br	CO	F	1-yyli	167-70/0,1
30	4-  -Cl	CO	F	1-yyli	80-94
31	4-  -	CO	F	1-yyli	75-80
32	3-Cl	CO	F	1-yyli	169-73/0,5
33	4-Br	CH(OH)	F	1-yyli	140-43
34	4-  -Cl	CH(OH)	F	1-yyli	165-68
35	3-Cl	CH(OH)	F	1-yyli	98-104
36	4-Cl, 2-CH ₃	CH(OH)	F	1-yyli	108
37	4-CH ₃	CH(OH)	F	1-yyli	109-11
38	4-NO ₂	CO	F	1-yyli	84-86
39	2-F	CH(OH)	H	1-yyli	175 (xHCl)
40	4-CH ₃	CO	F	1-yyli	150-55/0,1
41	4-COOCH ₃	CO	F	1-yyli	öljy
42	4-COOC ₂ H ₅	CO	F	1-yyli	178-80/0,2
43	4-CN	CO	F	1-yyli	öljy
44	3-Br	CO	F	1-yyli	160-63/0,06
45	2-Br	CO	F	1-yyli	162-65/0,1
46	3-Br	CH(OH)	F	1-yyli	113
47	3,4-Cl ₂	CO	H	1-yyli	60-63

Patenttivaatimukset.

kytke

1. Fluoratut 1-triatsolyyli-butaani-johdannaiset, joilla on yleinen kaava,



jossa

Az on 1,2,4-triatsol-yyli tai 1,2,4-triatsol-4-yyli,

B on ketoryhmä tai CH(OH)-ryhmittymä,

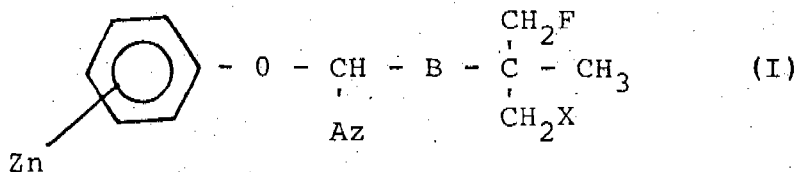
X on vety tai fluori,

Z on halogeeni, alkyyli, nitro, syano, alkoksikarbonyyli tai mahdollisesti substituoitu fenyyli ja

n on 0, 1, 2 tai 3,

sekä niiden happo- tai metallisuola-adduktit.

2. Menetelmä fluorattujen, kaavan (I) mukaisten 1-triatsolyyli-butaanijohdannaisten valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että halogeeniketonien, joilla on kaava,



X, Z ja n merkitsevät samaa kuin patettivaatimuksessa 1. ja

Hal on halogeeni, edullisesti kloori tai bromi,

annetaan reagoida 1,2,4-triatsolin kanssa happoa sitovan aineen läsnäollessa ja mahdollisesti laimennusaineen läsnäollessa ja

mahdollisesti pelkistetään vielä saadut keto-johdannaiset t u n n e t t u j e n menetelmien mukaisesti tavanomaisella tavalla ja mahdollisesti vielä liitetään lopuksi happo tai metallisuola.

3. Fungisidiset aineet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät vähintään yhtä fluorattua, kaavan I mukaista l-triatsolyyli-butaani-johdannaista.

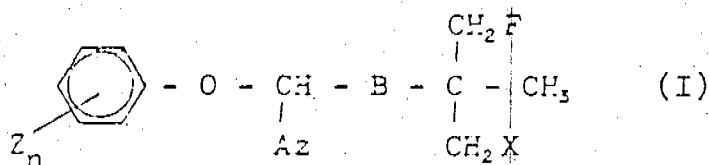
4. Menetelmä sienien torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että annetaan fluorattujen, kaavan I mukaisten l-triatsolyyli-butaani-johdannaisten vaikuttaa sieniin tai niiden elinympäristöön.

5. Fluorattujen kaavan I mukaisten l-triatsolyyli-butaani-johdannaisten käyttö sienien torjunnassa.

6. Tapa valmistaa fungisidisiä aineita, t u n n e t t u siitä, että fluorattuihin, kaavan I mukaisiin l-triatsolyyli-butaani-johdannaisiin sekoitetaan sivelyaineita ja/tai pintaaktiivisia aineita.

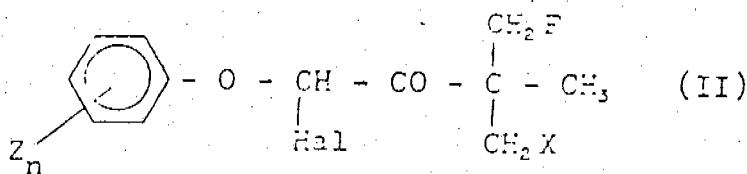
Patentkrav.

1. Fluorerade 1-triazolyl-butan-derivat med den allmänna formeln



vari Az står för 1,2,4-triazol-1-yl eller 1,2,4-triazol-4-yl, B står för ketogruppen eller CH(OH)-grupperingen, X står för väte eller fluor, Z står för halogen, alkyl, nitro, cyano, alkoxy-karbonyl eller eventuellt substituerad fenyl, och n är 0, 1, 2 eller 3, jämte deras syra- eller metallsalt-addukter.

2. Förfarande för framställning av fluorerade 1-triazolyl-butanderivat med formeln (I), k ä n n e t e c k n a t därav, att man omsätter halogenketoner med formeln



vari X, Z och n har den i patentkravet 1 angivna betydelsen och Hal står för halogen, företrädesvis klor eller brom, med 1,2,4-triazol i närvaro av ett syrabindande medel och eventuellt i närvaro av ett utspädningsmedel, och eventuellt ännu reducerar de erhållna keto-derivaten på sedvanligt sätt enligt kända metoder och eventuellt ännu i anslutning därtill adderar en syra eller ett metallsalt.

3. Fungicida medel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller åtminstone ett fluorerat 1-triazolyl-butan-derivat med formeln I.

4. Förfarande för bekämpning av svampar, k ä n n e t e c k - n a t därav, att man låter fluorerade 1-triazolyl-butan-derivat med formeln I inverka på svampar eller deras livsrum.

5. Användning av fluorerade 1-triazolyl-butan-derivat med formeln I för bekämpning av svampar.

6. Förfarande för framställning av fungicida medel, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar fluorerade 1-triazolyl-butan-derivat med formeln I med utdrygningsmedel och/eller ytaktiva medel.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland P 62294 (CO7D 249/08)

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

2.5.83 Leena Väliko