



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 68397
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 09 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 07 D 307/32, A 01 N 53/00

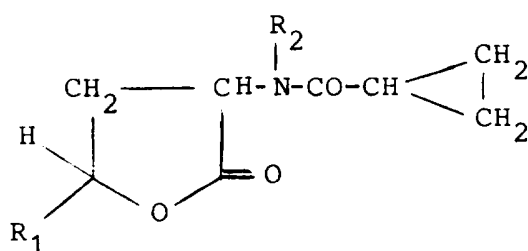
(21) Patentihakemus — Patentansökning	781264
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	24.04.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	24.04.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	28.11.78
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 27.05.77

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2724786.5

- (71) Schering Aktiengesellschaft, Berlin/Bergkamen, DE; Müllerstrasse 170-178, D-1000 Berlin 65, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Ulrich Bühmann, Berlin, Reinhold Puttner, Berlin, Ernst Albrecht Pieroh, Berlin, Dietrich Baumert, Börssum, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Sienimyrkkinä käytettävät syklopropanikarboksylihapoanilidit -
Såsom fungicid användbara cyklopropankarboxylsyraanilider

Keksintö koskee uusia sienimyrkkinä käytettäviä syklokarboksylihapoanilideja, joiden kaava on



I

jossa R_1 merkitsee vetyä tai metyyliä, ja R_2 merkitsee fenyyliä, tai metyyli-, dimetyyli-, etyyli-, dietyyli-, di-isopropyyli-, metoksi-, etoksi-, fluori-, kloori-, bromi-, dikloori-, syano-, tiometyyli- tai trifluorimetyylifenyyliä.

Kasvitautilia aiheuttavia sieniä hävittäviä aineita on jo tiedossa useitakin. Käytäntöön sovellettuja tunnettuja tämän tapaisia aineita ovat esimerkiksi 5-etoksi-3-trikloorimetyyli-1,2,4-tiadiatsooli (US 3 260 588 ja 3 260 725) ja tetrametyylitiuramdisulfidi (DE 642 532). Näiden aineiden kasvitautilia aiheuttavien sienien tuhoamisvaikutus ei kuitenkaan aina ole tyydyttävä.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden kasvitautia aiheuttavia sienä hävittävä vaikutus on yllättäen parempi kuin samansuuntaisen vaikutuksen omaavien tunnettujen aineiden ja sen lisäksi kasvit sietävät niitä hyvin ja niiden vaikutusaika on riittävän pitkä. Koska lisäksi käytännössä kyseeseen tulevilla käyttömäärillä niillä ei ole kasvismyrkkyyvaikutusta, niitä voidaan siten käyttää edullisesti maataloudessa ja kasvitarhoissa kasvitautia aiheuttavien sienien torjuntaan.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on ylivoimaisesti entistä paremmat sienä hävittävät ominaisuudet tuhosisieniin, kuten esimerkiksi valehärmäsieniin nähden.

Päinvastoin kuin vain ehkäisevän vaikutuksen omaavilla tunnetuilla sienä hävittävillä aineilla, kuten esimerkiksi N-trikloorimetyylitioftaali-imidillä (US 2 553 770, 2 553 771 ja 2 553 776) ja mangaanietyleenibisdiokarbamaatilla (US 2 504 404 ja 2 710 822), keksinnön mukaisilla yhdisteillä on yllättäen lisätuna parantava ja systeeminen vaikutus ja ne mahdollistavat sen vuoksi myös kasveihin jo tunkeutuneiden taudinaiheuttajien torjunnan.

Vaikutusainetta voidaan käyttää joko sellaisenaan tai myös seoksina, joissa on vähintään kahta rakenteellisesti erilaista patenttivaatimuksen kohteena olevan yhdisteryhmän vaikutusainetta. Haluttaessa voidaan - halutusta tarkoituksesta riippuen - lisätä muita sienä hävittäviä aineita, sukkulamatomyrkkijä, rikkaruohomyrkkijä tai muita tuholaistorjunta-aineita.

Tarkoituksenmukaisesti keksinnön mukaisia vaikutusaineita käytetään esimerkiksi jauheina, sirotteina, rakeina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina lisäämällä nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantaja-aineita tai laimentimia ja mahdollisesti kostutus-, tartunta-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita.

Sopivia nestemäisiä kantajia ovat vesi, mineraaliöljyt tai muut orgaaniset liuottimet, kuten esimerkiksi ksyleeni, klooribentseni, sykloheksanoli, dioksaani, asetonitriili, etikkaesteri, dimeetyyliformamidi, isoforoni ja dimetyylisulfoksidi.

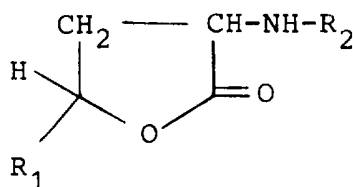
Kiinteiksi kantajiksi soveltuvat kalkki, kaoliini, liitu, talkki, Attaclay ja muut savimaat sekä luonnosta saatava tai synteettinen piihappo.

Pinta-aktiivisina aineina mainittakoon esimerkiksi ligniini-sulfonihappojen suolat, alkyloitujen bentseenisulfonihappojen suolat, sulfonoidut happoamidit ja niiden suolat, polyoksietyloidut amiinit ja alkoholit.

Mikäli vaikutusaineita on tarkoitus käyttää siemenviljan peittaukseen, joukkoon voidaan lisätä myös väriaineita, jotta peitattuun siemeneen saadaan selvemmin näkyvä väri.

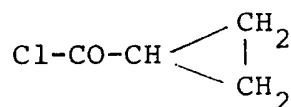
Vaikutusaineen tai -aineiden osuus valmisteessa voi vaihdella laajoissa rajoissa, jolloin käytettävän vaikutusaineen tarkka pitoisuus valmisteessa riippuu pääasiallisesti aineen määrästä, joka on tarkoitus käyttää muun muassa maaperän tai siemenviljan käsitteilyyn tai lehtien ruiskuttamiseen. Valmiste sisältää esimerkiksi noin 1 - 80 paino-%, lähinnä 20 - 50 paino-%, vaikutusainetta ja noin 99 - 20 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantajia sekä mahdollisesti enintään 20 paino-% pinta-aktiivisia aineita.

Uusia kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa antamalla esimerkiksi yhdisteiden, joiden kaava on



II

jossa R_1 ja R_2 merkitsevät samaa kuin edellä, reagoida syklopropani-karboksylihappokloridin kanssa, jonka kaava on



happoa sitovan aineen ja mahdollisesti liuottimen läsnäollessa, edullisesti ekvimoolisuhteissa, ja eristämällä menetelmän mukaiset tuotteet sinänsä tunnetulla tavalla.

Happoa sitovina aineina voidaan käyttää esimerkiksi orgaanisia emäksiä, kuten pyridiiniä, trietyyliamiinia tai N,N-dimetyylianiiliiniä, tai epäorgaanisia emäksiä, kuten alkali- ja maa-alkalimetallien, esimerkiksi natriumin, kaliumin tai kalsiumin hydroksideja, oksideja ja karbonaatteja.

Liuottimina voidaan haluttaessa käyttää esimerkiksi eetteriä, tetrahydrofuraania, bentseeniä, etikkaesteriä ja muita liuottimia. Samanaikaisesti liuottimina voidaan käyttää nestemäisiä happoa sitovia aineita, kuten esimerkiksi pyridiiniä.

Reaktio suoritetaan tarkoituksenmukaisesti lämpötilavälillä -10° - $+120^{\circ}\text{C}$.

Suoritetut käyttökokeet ja niiden tulokset.

A. Rajakonsetraatiokoe *Pythium ultimum*-sientä torjuttaessa

20 % jauhemaista vaikutusainevalmistetta sekoitettiin homogeeniseksi maan kanssa, joka oli vahvasti *Pythium ultimum*-sienen saastuttama. Käsiteltyllä maalla täytettiin 0,5 litran saviruukkuja ja kuhunkin niistä kylvettiin välittömästi 20 silpoydinhernelajin "Wunder von Kelvedon" jyvää. Kolme viikkoa $20 - 24^{\circ}\text{C}$:ssa kestäneen viljelyajan jälkeen määritettiin terveiden herneiden lukumäärä ja suoritettiin arviointi (1 - 4).

Vaikutusaineet, käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

68397

Keksinnön mukainen yhdiste	Vaikutusaine- konsentraatio mg/l maata	Terveiden herneiden lukumäärä	Juurien arviointi (1 - 4)
Syklopropanikarboksyyli- happo- $\sqrt{N}$ -(2-okso-perhydro- 3-furyyli)-anilidi]	10 20 40	17 17 18	4 4 4
Syklopropanikarboksyyli- happo- $\sqrt{2,6}$ -dimetyyli-N- (2-okso-perhydro-3-furyyli)- anilidi]	10 20 40	16 20 19	4 4 4
Syklopropanikarboksyyli- happo- $\sqrt{3}$ -kloori-N-(2-okso- perhydro-3-furyyli)-anilidi]	10 20 40	19 17 17	4 4 4
Syklopropanikarboksyyli- happo- $\sqrt{3}$ -metyyli-N-(2-okso- perhydro-3-furyyli)-anilidi]	10 20 40	10 16 16	1 2 4
Syklopropanikarboksyyli- happo- $\sqrt{2}$ -metoksi-N-(2-okso- perhydro-3-furyyli)-anilidi]	10 20 40	10 16 20	1 2 4
<u>Vertailuaine</u>			
5-etoksi-3-trikloori-metyyli- 1,2,4-tiadiatsoli	10 20 40	2 5 12	1 1 3
<u>Kontrolli I</u>			
(3 uusintaa)	a)	1	1
Saastutettu maa	b)	0	-
	c)	0	-
<u>Kontrolli II</u>			
(3 uusintaa)	a)	19	4
Höyryllä käsitelty maa	b)	18	4
	c)	18	4

Juurien arviointi

4 = juuret valkeat, ei sieninekroosia
3 = juuret valkeat, vähäistä sieninekroosia
2 = juuret ruskeat, jo voimakkaampaa sieninekroosia
1 = voimakasta sieninekroosia, juuret lahonneet

B. Sokerijuurikkaiden peittäus

Tarkistettuja sokeriruo'on siemeniä, lajia "Dieckmann-Suprapoly", peitattiin 20-% jauhemaisilla vaikutusainevalmisteilla. Saviruukkuihin, jotka olivat 2 litran vetoisia (20 x 20 x 5 cm), pantiin tavallista kompostimaata (Damping-off) ja kuhunkin ruukkuun kylvettiin 100 sokeriruo'on siementä. 18 vuorokautta kasvihuoneessa 19 - 21^oC:ssa kestäneen viljelyajan jälkeen määritettiin terveiden taimien määrä.

Vaikutusaineet, käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutusaineen määrä g/kg siementä	Terveiden taimien lukumäärä
Syklopropanikarboksyylihappo- [N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)- anilidi]	0,4 0,8 1,6	79 79 75
Syklopropanikarboksyylihappo- [2,6-dimetyyli-N-(2-okso-per- hydro-3-furyyli)-anilidi]	0,4 0,8 1,6	70 76 83
Syklopropanikarboksyylihappo- [3-kloori-N-(2-okso-perhydro- 3-furyyli)-anilidi]	0,4 0,8 1,6	83 82 93
Syklopropanikarboksyylihappo- [3-metyyli-N-(2-okso-perhydro- 3-furyyli)-anilidi]	0,4 0,8 1,6	77 71 85
Syklopropanikarboksyylihappo- [2-metoksi-N-(2-okso-perhydro- 3-furyyli)-anilidi]	0,4 0,8 1,6	83 87 87
<u>Vertailuaine</u>		
5-etoksi-3-trikloorimetyyli- 1,2,4-tiadiatsoli	0,4 0,8 1,6	26 44 53
Tetrametyylitiuramdisulfidi	4,8 9,6	21 50
Kontrolli I (3 uusintaa)	a)	5
Saastutettu maa	b)	7
	c)	6
Kontrolli II (3 uusintaa)	a)	83
Höyryllä käsitelty maa	b)	86
	c)	81

68397

C. Ehkäisevän käsittelyn vaikutus viiniköynnöskasvien lehtien pinnassa olevaa Plasmopara viticola-sientä vastaan

Nuoret viiniköynnöskasvit, joissa oli 5 - 8 lehteä, ruiskutettiin vettä valuviksi mainitun konsentraation omaavilla liuoksilla; ruiskutteen kuivuttua lehtien alapuolelle suihkutettiin sienetiöpesäkelietettä (noin 20 000/1 ml) ja heti sen jälkeen idätettiin kasvihuoneessa 22 - 24°C:ssa vesihöyryn kyllästävässä atmosfäärissä. Toisesta päivästä alkaen ilman kosteus palautettiin 3 - 4 päiväksi normaaliksi (kyllästysaste noin 30 - 70 %) ja sen jälkeen kosteus pysytettiin vielä vuorokauden ajan vesihöyryn kyllästymispistettä vastaavana. Tämän jälkeen kunkin lehden osalta merkittiin muistiin prosentteina sienien saastuttaman alueen osuus, ja sieniä hävittävän vaikutuksen ilmoittamiseksi laskettiin keskiarvo kunkin käsittelyn osalta seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \times \text{käsitellyn saastuminen}}{\text{käsittelemättömän saastuminen}} = \text{vaikutus-\%}$$

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutus-% Plasmopara viticola-sientä vastaan	Konsetraatio (% vaikutus- ainetta)
Syklopropaaniakarboksyylihappo -[2,6-dimetyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	40	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[3-fluori-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[3-bromi-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[2,6-di-isopropyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	84	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[2-etyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	83	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[4-etyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	40	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[4-fluori-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[2-etoksi-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	70	0,025
Syklopropaaniakarboksyylihappo-[3-kloori-2-metyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	98	0,025
(jatkuu)		

68397

(jatkuu)

Keksinnön mukaiset yhdisteet

Vaikutus-% Plasmopara
viticola-sientä vastaan
Konsentraatio
(% vaikutus-
ainetta)

Syklopropaniikarboksyylihappo- $\overline{[3}$ -etyyli-N-(2- oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,025	
Syklopropaniikarboksyylihappo- $\overline{[3}$ -syaani-N-(2- oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,025	
Syklopropaniikarboksyylihappo- $\overline{[3}$ -tiometyyli- N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	70	0,025	
Syklopropaniikarboksyylihappo- $\overline{[2}$,3-dikloori-N-(2- oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,025	10
Syklopropaniikarboksyylihappo- $\overline{[N}$ -(2-oksoper- hydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,001	
Syklopropaniikarboksyylihappo- $\overline{[3}$ -kloori-N-(2- oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100	0,001	

Vaikutus lasketaan käsittelemättömien kontrollien 100 %:n saastumisen suhteen.

68397

D. Ehkäisevän käsittelyn vaikutus tomaattikasvien tai perunakasvien lehtien pinnassa olevaa Phytophthora infestans-sientä vastaan

Nuoret tomaattikasvit, joissa oli vähintään 2 kehittynyttä varsilehteä, ja perunakasvit (esimerkiksi pistokkaista), jotka olivat ainakin 10 cm:n korkuisia, ruiskutettiin ilmoitetun väkevyisellä liuoksella vettä valuviksi ja ruiskutteen kuivuttua niihin suihkutettiin vesisuspensiota, jossa oli 50 000 - 80 000 sienen itiöpesäketä/1 ml, ja jota oli idätetty noin 2 tuntia jääkaapissa 11°C:ssa. Kasveja idätettiin kasvihuoneessa suuren ilmankosteuden vallitessa noin 15 - 18°C:ssa ja noin 5 vuorokauden kuluttua arvioitiin saastuneiden lehtipintojen prosentuaalinen osuus. Sieniä hävittävä vaikutus laskettiin seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \times \text{käsitellyn saastuminen}}{\text{käsittelemättömän saastuminen}} = \text{vaikutus-\%}$$

Tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa.

Vaikutus-% perunoissa Phytophthora infestans-sientä vastaan (*)

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Konsentraatio (% vaikutusainetta) 0,005
Syklopropanikarboksylihappon-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi	95
Syklopropanikarboksylihappon-(2,6-dimetyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi)	80
<u>Vertailuaine</u>	
Mangaanietyleenibisdiitiokarbamaatti	50

(* Vaikutus lasketaan käsittelemättömien kontrollien 100 %:n saastumisen suhteen.

68397

Vaikutus-% tomaateissa Phytophthora infestans-sientä vastaan (*)

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Konsentraatio (% vaikutusainetta) 0,005
Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{N}$ -(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	100
Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{3}$ -metyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	81
Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{3}$ -kloori-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	91
<u>Vertailuaine</u>	
Mangaanietyleenibisditiokarbamaatti	67

(* Vaikutus lasketaan käsittelemättömien kontrollien 100 %:n saastumisen suhteen.

E. Phytophthora infestans-sientä vastaan suoritettun maaperän käsittelyn systeeminen vaikutus tomaattikasvien tai perunakasvien yhteydessä kasvihuoneessa

Peltomaahan sekoitettiin punnitut määrät aineita (paino/tilavuus), maata pantiin kasvuruukkuihin ja näihin istutettiin nuoria tomaattikasveja, joissa oli ainakin 2 kehittyntä varsilehteä tai perunakasveja (esim. pistokkaista), jotka olivat vähintään 10 cm:n korkeisia. Halutun tasaantumisaajan kuluttua (esimerkiksi 4 tai 18 vuorokauden kuluttua) kasveihin suihkutettiin vesisuspensiota, jossa oli 50 000 - 80 000 sienen itiöpesäkettä/1 ml, ja jota oli idätetty noin 2 tuntia jääkaapissa 11°C:ssa. Kasveja idätettiin kasvihuoneessa suuren ilmankosteuden vallitessa noin 15 - 18°C:ssa ja noin 5 vuorokauden kuluttua arvioitiin saastuneiden lehtipintojen prosentuaalinen osuus. Sientä hävittävä vaikutus laskettiin seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \times \text{käsitellyn saastuminen}}{\text{käsittelemättömän saastuminen}} = \text{vaikutus-\%}$$

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Maaperän käsittelyn systeeminen vaikutus Phytophthora infestans-sientä vastaan tomaattikasvien yhteydessä (aktiivisen aineen paino/tilavuus)

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Aktiivinen aine, ppm	Vaikutus-% (*)	
		Käsittely 4 päivää ennen istutusta	Käsittely 18 päivää ennen istutusta
Syklopropanikarb-oksyylihapo- $\sqrt{N}$ -(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	25	89	85
	5	70	89
Syklopropyylikarb-oksyylihapo- $\sqrt{2,6}$ -dimetyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	25	92	82
	5	40	71

(* Vaikutus lasketaan käsittelemättömien kontrollien 100 %:n saastumisen suhteen.

F. Phytophthora infestans-sientä vastaan suoritettujen lehtien käsittelyn parantava vaikutus tomaattikasveihin tai perunakasveihin kasvihuoneessa

Nuoriin tomaattikasveihin, joissa oli ainakin 2 kehittynyttä varsilehteä, tai perunakasveihin (esimerkiksi pistokkaista), joiden korkeus oli ainakin 10 cm, suihkutettiin vesisupensiota, jossa oli 50 000 - 80 000 sienien itiöpesäkettä/1 ml, ja jota oli idätetty noin 2 tunnin ajan jääkaapissa 11°C:ssa. Kasveja idätettiin ilmankosteuden ollessa suuri. Halutun tasaantumisaian kuluttua kasvit ruiskutettiin, sienisaastutuksen ollessa piilevä, kokeiltavalla sientä hävittävän aineen konsentraatilla vettä valuviksi. Sienien puhjettua

käsitlemättömissä kontrollikasveissa, arvioitiin saastuneiden lehtipintojen prosentuaalinen osuus. Sientä hävittävä vaikutus laskettiin seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \times \text{käsitellyn saastuminen}}{\text{käsitlemättömän saastuminen}} = \text{vaikutus-\%}$$

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Käsitellyn mukaiset yhdisteet	Ruiskutettu aktiivinen aine, %	Vaikutus-% (*)	
		Käsittely ennen istu- tusta	Käsittely 1 päivä istu- tuksen jälkeen
Syklopropanikarb- oksyylihappo- $\sqrt{N}$ - (2-okso-perhydro- 3-furyyli)-anilidi]	0,004	100	68
Syklopropanikarb- oksyylihappo- $\sqrt{2,6}$ - dimetyyli-N-(2- okso-perhydro-3- furyyli)-anilidi]	0,004	100	60
<u>Vertailuaine</u>			
Mangaanietyleenibis- ditiokarbamaatti	0,004	91	0

(* Vaikutus lasketaan käsitlemättömien kontrollien
100 %:n saastumisen suhteen.

68397

G. Ohransiemementen käsittelyn vaikutus Helminthosporium-lajia vastaan

Ohransiemeniä, jotka olivat Helminthosporium-lajin saastuttamia, käsiteltiin siten, että 100 g kohti siemeniä käytettiin 50 mg vaikutusainetta. Sen jälkeen siemenet kylvettiin maahan ja idätettiin ilmastoidussa kammiossa +15°C:ssa. Kokeen tulos arvioitiin 6 viikon kuluttua, jolloin taimet olivat huomattavasti vähemmän saastuneita kuin käsittelemättömän kontrolliryhmän kasvit.

<u>Keksinnön mukaiset yhdisteet</u>	<u>Vaikutus-%</u>
Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{4}$ -metyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	40
Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{3,4}$ -dimetyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	40
Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{4}$ -etyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	40
Käsittelemättömät kontrollit	0

H. Rajakonsentraatiokoe torjuttaessa Pythium ultimum-sientä

20-% jauhemaisia vaikutusainevalmisteita sekoitettiin homegeenisesti maan kanssa, joka oli voimakkaasti Pythium ultimum-sienen saastuttamaa. Käsiteltyä maata pantiin 0,5 litran tilavuisiin saviruukkuihin ja kuhunkin ruukkuun kylvettiin välittömästi 20 silpoydinherneen jyvää (Pisum sativum L. convar, medullare Alef.), lajia "Wunder von Kelvedon". Kolme viikkoa 20 - 24°C:ssa kestäneen viljelyn jälkeen määritettiin terveiden herneiden lukumäärä ja suoritettiin juurien arviointi (1 - 4).

Vaikutusaineet, käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

- Juurien arviointi: 4 = juuret valkeat, ei sieninekroosia
 3 = juuret valkeat, vähäistä sieninekroosia
 2 = juuret ruskeat, voimakkaampaa sieninekroosia
 1 = voimakasta sieninekroosia, juuret lahonneet

Keksinnön mukainen yhdiste	Vaikutusainekonsentraatio mg/litra maata	Terveiden herneiden lukumäärä	Juurien arviointi (1 - 4)
Syklopropanikarboksyylihappo- [3-fluori-N-(2-oksoperhydro-3- furyyli)-anilidi]	20 40 80	18 20 19	4 4 4
Syklopropanikarboksyylihappo- [3-bromi-N-(2-oksoperhydro-3- furyyli)-anilidi]	20 40 80	17 19 20	4 4 4
Syklopropanikarboksyylihappo- [4-fluori-N-(2-oksoperhydro-3- furyyli)-anilidi]	20 40 80	18 19 18	4 4 4
Syklopropanikarboksyylihappo- [2-etoksi-N-(2-oksoperhydro-3- furyyli)-anilidi]	20 40 80	7 17 19	2 2 4
Syklopropanikarboksyylihappo- [3-kloori-N-(5-metyyli-2-okso- perhydro-3-furyyli)-anilidi]	20 40 80	15 19 19	1 4 4
Syklopropanikarboksyylihappo- [3-syaani-N-(2-oksoperhydro-3- furyyli)-anilidi]	20 40 80	20 18 18	4 4 4
Syklopropanikarboksyylihappo- [2,3-dikloori-N-(2-oksoperhydro- 3-furyyli)-anilidi]	20 40 80	- 10 11	- 3 3

(jatkuu)

68397

(jatkuu)

Keksinnön mukainen yhdiste	Vaikutusainekonsentraatio mg/litra maata	Terveiden herneiden lukumäärä	Juurien arviointi (1 - 4)
<u>Vertailuaine</u>			
Mangaanietyyleeni-1,2-bis- [diitiokarbamaatti]	20	3	1
	40	8	1
	80	10	1
17			
<u>Kontrolli I</u>			
(3 uusintaa)	a)	1	1
Saastutettu maa	b)	0	1
	c)	0	1
68397			
<u>Kontrolli II</u>			
(3 uusintaa)	a)	19	4
Höyryllä käsitelty maa	b)	17	4
	c)	18	4

Seuraava esimerkki selventää keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki

Syklopropanikarboksyylimahppo-/N-(2-oksoherhydro-3-furyyli-anilidi/ (Yhdiste n:o 1)

Liuokseen, jossa on 10,62 g (0,06 moolia) 3-aniliinoperhydro-furanoni-2:ta 50 ml:ssa pyridiiniä lisätään sekoittaen ja pisaroittain 6,30 g (0,06 moolia) syklopropanikarboksyylimahpokloridia sisälämpötilan ollessa 5 - 10°C. Sekoitetaan sen jälkeen 1/2 tuntia huoneen lämpötilassa, jonka jälkeen lisätään 200 g vesi/jää-seosta ja sekoitetaan hyvin. Suodattamisen jälkeen pestään huolellisesti vedellä ja kuivataan kuivauskaapissa.

Saanto 10,25 g = 70 % teoreettisesta saannosta; sp. 104°C.

Samalla tavalla valmistettiin seuraavat keksinnön mukaiset yhdisteet:

N:o	Yhdiste	Sulamispiste, °C
2	Syklopropanikarboksyylimahppo- $\sqrt{2}$,6-dietyyli-N-(2-oksoherhydro-3-furyyli)-anilidi]	102 - 103
3	Syklopropanikarboksyylimahppo- $\sqrt{2}$ -metoksi-N-(2-oksoherhydro-3-furyyli)-anilidi]	175 - 176
4	Syklopropanikarboksyylimahppo- $\sqrt{2}$ -metyyli-N-(2-oksoherhydro-3-furyyli)-anilidi]	108 - 109
5	Syklopropanikarboksyylimahppo- $\sqrt{2}$,6-dimetyyli-N-(2-oksoherhydro-3-furyyli)-anilidi]	114 - 116
6	Syklopropanikarboksyylimahppo- $\sqrt{2}$,5-dimetyyli-N-(2-oksoherhydro-3-furyyli)-anilidi]	84
7	Syklopropanikarboksyylimahppo- $\sqrt{3}$ -metyyli-N-(2-oksoherhydro-3-furyyli)-anilidi]	109
8	Syklopropanikarboksyylimahppo- $\sqrt{4}$ -metyyli-N-(2-oksoherhydro-3-furyyli)-anilidi]	123

N:o	Yhdiste	Sulamispiste, °C
9	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{3,4}$ -dimetyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	99 - 100
10	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{2,3}$ -dimetyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	153
11	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{2,4}$ -dimetyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	85 - 86
12	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{3,5}$ -dimetyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	103
13	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{4}$ -kloori-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	149 - 150
14	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{3}$ -kloori-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	99 - 100
15	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{3}$ -tri-fluorimetyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	104 - 105
16	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{3}$ -fluori-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	89
17	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{3}$ -bromi-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	93 - 94
18	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{2,6}$ -di-isopropyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	215 - 216
19	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{2}$ -etyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	103
20	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{4}$ -etyyli-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	107
21	Syklopropanikarboksyylimahappo- $\sqrt{4}$ -metoksi-N-(2-okso-perhydro-3-furyyli)-anilidi]	75

68397

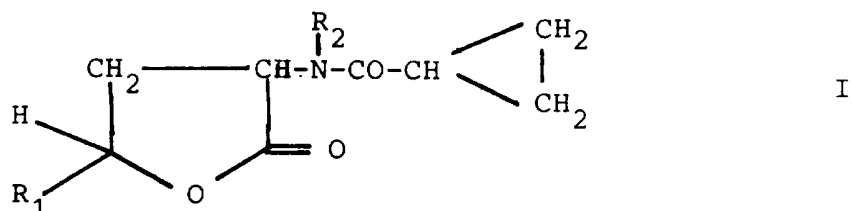
N:o	Yhdiste	Sulamispiste, °C
22	Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{4}$ -bromi-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	144 - 145
23	Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{4}$ -fluori-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	138 - 139
24	Syklopropanikarboksyylihappo-2-etoksi-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi	143 - 145
25	Syklopropanikarboksyylihappo-4-etoksi-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi	(n_D^{20} : 1,4579)
26	Syklopropanikarboksyylihappo-3-kloori-N-(5-metyyli-2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi	95 - 97
27	Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{3}$ -etyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	69 - 70
28	Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{3}$ -syaani-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	142 - 143
29	Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{3}$ -tio-metyyli-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	(n_D^{30} : 1,5888)
30	Syklopropanikarboksyylihappo- $\sqrt{2,3}$ -di-kloori-N-(2-oksoperhydro-3-furyyli)-anilidi]	136 - 137

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat yleensä lähes värittömiä, hajuttomia, kiteisiä aineita, jotka eivät juuri liukene veteen eikä bensiiniin, mutta liukenevat sitä vastoin erittäin hyvin polaarisiin orgaanisiin liuottimiin, kuten esimerkiksi asetoniin, dimetyyliformamidiin ja dimetyylisulfoksidiin.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistuksessa käytettävät lähtöyhdisteet ovat sinänsä tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa tunnetuilla menetelmillä.

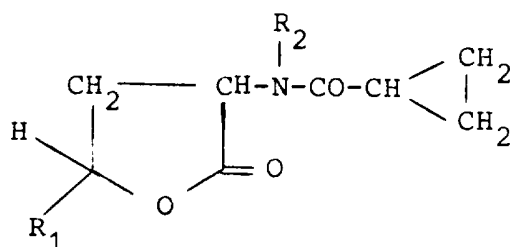
Patenttivaatimus

Sienimyrkkynä käytettävät sylkopropaanikarboksyylisappoanilidit, joiden kaava on



jossa R_1 merkitsee vetyä tai metyyliä, ja R_2 merkitsee fenyyliä, tai metyyli-, dimetyyli-, etyyli-, dietyyli-, di-isopropyyli-, metoksi-, etoksi-, fluori-, kloori-, bromi-, dikloori-, syano-, tiometyyli- tai trifluorimetyyylifenyyliä.

Såsom fungicid användbara cyklopropankarboxylsyraanilider med formeln



I

vari R_1 betecknar väte eller metyl, och R_2 betecknar fenyl eller metyl-, dimetyl-, etyl-, dietyl-, diisopropyl-, metoxi-, etoxi-, fluor-, klor-, brom-, diklor-, cyano-, tiometyl- eller trifluormetyl-fenyl.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—