



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 73422
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) **Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 C 07 D 249/12

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

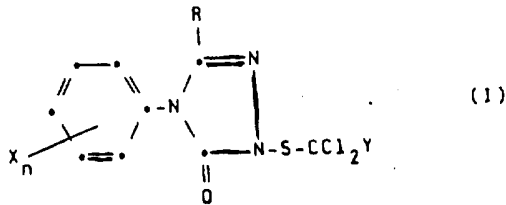
(21) Patentihakemus - Patentansökning	822908
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.08.82
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag	20.08.82
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	25.02.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	24.08.81

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3133405.9
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Costin Rentzea, Heidelberg, Sabine Thym, Dossenheim, Eberhard Ammermann, Ludwigshafen, Ernst-Heinrich Pommer, Limburgerhof, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) 1-(trihalogeeni-metyylisulfenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triazolidin-5-oneja, ja niitä sisältäviä fungisideja ja menetelmä sienten torjumiseksi niiden avulla - 1-(trihalogenmetyylisulfenyl)-4-aryl-1,2,4-triazolidin-5-oner, och dessa innehållande fungicider och förfarande för bekämpning av svampar med dem

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on 1-(trihalogeeni-metyylitio)-4-aryyli-1,2,4-triazolidin-5-oni, jonka yleinen kaava on

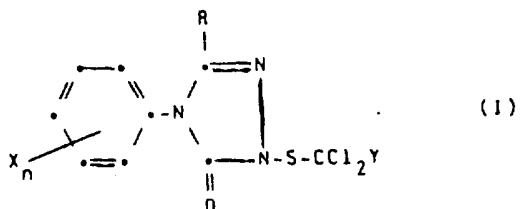


jossa R on mahdollisesti substituoitu alkyyliryhmä tai alkenyyli- tai sykloalkyyliryhmä, X on vety, halogeeni, mahdollisesti substituoitu alkyyli- tai alkoksiryhmä, alkenyyli, syano, nitro, fenyylitai fenoksi, jolloin fenyylitai fenoksisyhmä voi olla substituoitu, n on kokonaisluku 1-5 ja Y on fluori tai kloori.

Kaavan (I) mukaiset yhdisteet ovat fungisideja.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser 1-(trihalogenmetyltio)-4-aryl-1,2,4-triazolidin-5-on med den allmänna formeln
vari R är en eventuellt substituerad alkylrest eller en alkenylrest eller en cykloalkylrest, X är väte, halogen, en eventuellt substituerad alkyl- eller alkoxigrupp, alkenyl, cyano, nitro, fenyl eller fenoxi, varvid fenyl- eller fenoxiresten kan vara substituerad, n är ett heltal från 1 till 5 och Y är fluor eller klor.
Föreningarna med formeln (I) är fungicider.



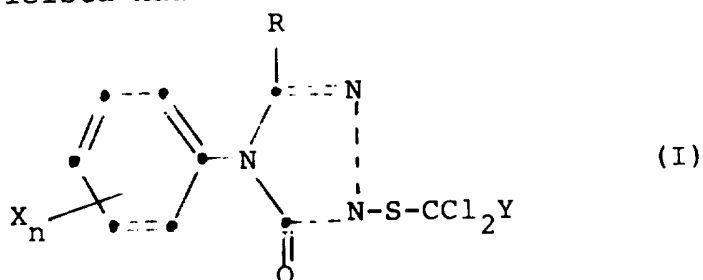
1-(trihalogeenimetyylisulfenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triatso-
lidin-5-oneja, ja niitä sisältäviä fungisideja ja mene-
telmä sienten torjumiseksi niiden avulla

5 Käsiteltävänä oleva keksintö koskee uusia arvok-
kaita, fungisidisesti tehoavia 1-(trihalogeenimetyylisul-
fenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triatso-
lidin-5-oneja, niiden käyt-
töä kasvitauteja aiheuttavien sienien torjumiseksi sekä
näitä yhdisteitä sisältäviä fungisideja.

10 Tunnetusti käytetään N-trikloorimetyyllitiotetra-
hydroftalimidiä kasvitauteja aiheuttavien sienien torju-
miseksi (Chemical Week 1972, kesäkuu 21, s. 63). Se ei
kuitenkaan tehoa tyydyttävästi muihin Phycomycetes-lajei-
hin kuten tomaatissa ja perunassa esiintyvään Phytphthora
15 infestansiin. Se ei ole riittävän tehokas suojaamaan ai-
neksia tai suojaamaan puuta puuta värjääviltä sieniltä.

Fungisideina käytetään tunnetusti myös 1-halogee-
ni-hydrokarbyylitio-3-hydrokarbyylitio-4-substituoituja-
1,2,4-triatsoolidin-5-oneja (US-patenttijulkaisu 4 098 896).
20 Tämä julkaisu vastaa yhdistettä 1-trikloorimetyyllitio-3-
metyyllitio-4-p-metoksi-m-kloorifenyyli-1,2,4-triatsoolidin-
5-onia.

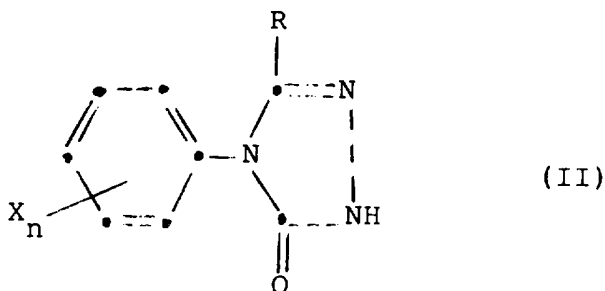
Nyt on havaittu, että uusilla 1-(trihalogeenime-
tyylisulfenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triatsoolidin-5-oneilla,
25 jotka ovat yleistä kaavaa



jossa R on mahdollisesti metoksilla tai etoksilla substi-
tuoitu, 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyylitähde tai 2-6
35 hiiliatomia sisältävä alkenyyli-tähde tai mahdollisesti
metoksilla substituoitu, 3-7-hiiliatomia sisältävä syklo-

alkyyli- tai alkoksiryhmä, n on 1 tai 2 ja Y on fluori tai kloori, on voimakas fungisidivaikutus. Uusilla aineilla on laaja vaikutuskirjo ja ennen kaikkea niitä voidaan käyttää Phycomycetes- ja Fungi imperfectilajeihin, mutta myös Ascomycetes- ja Basidiomycetes-lajeihin. Uudet yhdisteet sopivat käytettäväksi esim. kasvinsuojelussa kasvitaute- ja aiheuttavien sienien torjumiseksi. Lisäksi uudet 1-(trihalogeeni-4-aryyli-1,2,4-triatolidin-5-onit sopivat erinomaisesti aineiden suojaamiseen ja suojaamaan puuta sienilajeilta kuten Sclerophomalta ja Pullularialta.

Lisäksi on havaittu, että yleistä kaavaa (I) olevia yhdisteitä saadaan antamalla 4-aryyli-1,2,4-triatolidin-5-onin, joka on kaavaa (II)



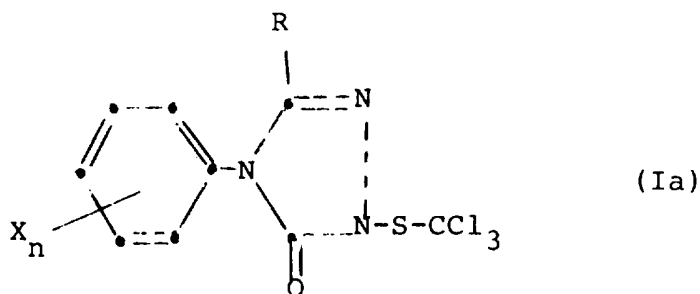
reagoida kaavaa $YCCl_2-S-Cl$ (III) olevien sulfenyylidikloridien kanssa, jolloin R, X, Y ja n merkitsevät kuten yllä, mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa ja mahdollisesti liuottimen tai laimentimen läsnäollessa. Reaktiot suoritetaan sopivasti reaktanttien suhteen inerteissä liuottimissa tai laimentimissa, esim. vedessä, toluenissa, ksyleenissä, dietyylieetterissä, tetrahydrofuraa- nissa, dioksaanissa, dimetoksietaanissa, asetonissa, metyylietyyliketonissa, etikkahappoesterissä, metyleenikloridissa, kloroformissa, dikloorietaanissa tai klooribentseenissä yksi- tai kaksifaasisesti.

Happoa sitovina aineina tulevat kysymykseen esim.

epäorgaaniset emäkset kuten alkali- ja maa-alkalimetallien hydroksidit ja karbonaatit (esim. NaOH, NaHCO₃, KHCO₃, K₂CO₃, BaCO₃) ja erityisesti tertiaariset amiinit kuten trietyyliamiini, N,N-dimetyylisykloheksyyliamiini, N,N-dimetyylianiiliini tai pyridiini.

Reaktiot tapahtuvat lämpötilassa esim. -30- +100°C, mieluiten -10 - +25°C:ssa ja normaalipaineessa.

Yleisen kaavan (I) mukaisia uusia yhdisteitä, joissa Y on fluori, saadaan edelleen antamalla 1,2,4-triatsolidin-5-onin, joka on kaavaa Ia



jossa R, X ja n merkitsevät kuten yllä, reagoida vedettömän fluorivetyhapon kanssa trikloorimetyylitiosivuketjun yhden klooriatomin vaihtamiseksi fluoriatomiin. Reaktio kaavan Ia yhdisteen kanssa voidaan suorittaa laimentimena toimivassa fluorivetyhapon ylimäärässä lämpötilassa -50 - +80°C, edullisesti alueella -10 - +25°C, normaali- tai ylipaineessa.

Edullisesti X on vety, fluori, kloori, bromi, metyyli, etyyli, isopropyli, tert-butyyli, trifluorimetyyli, metoksi, etoksi tai tetrafluorietoksi.

R on edullisesti metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyli, n-butyyli, isobutyyli, sek-butyyli, tert-butyyli, n-pentyyli, isopentyyli, metoksimetyyli, 2-metoksietyyli, 2-etoksietyyli, syklopropyyli, syklopentyyli, sykloheksyyli tai 4-metoksisykloheksyyli.

Kaavan (II) määrittelee yleisesti lähtöaineena käytettävät 4-aryyli-1,2,4-triatsolidin-5-onit.

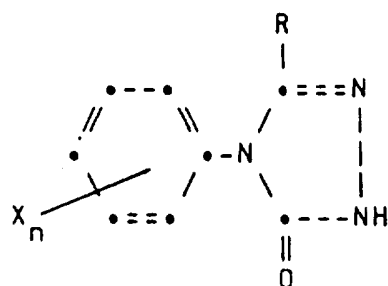
Kaavaa (III) olevat lähtöaineet ovat tunnettuja (vrt. H. Gehlen ja W. Schade, Liebigs Ann. Chem., 675, 180 (1964) ja M. Pesson ja S. Dupin, Bull. Soc. Chim. France, 250 (1962)). Kaavaa (II) olevat, tähän saakka
5 tuntemattomat lähtöaineet voidaan saada tunnetun menetelmän avulla syklisoimalla 1-aryyli-4-formyyliemikarbatsideja alkalihydroksidien läsnäollessa.

Kaavaa (II) olevat lähtöaineet, jotka käytetään kaavaa (I) olevien uusien yhdisteiden valmistamiseksi,
10 kuvataan yksityiskohtaisesti taulukossa 1.

Kaavaa (Ia) määrittelee yleisesti uusien aineiden valmistuksessa lisäksi tarvittavat 1-trikloorimetyylisulfenyyli-4-aryyli-1,2,4-triatsolidin-3-onit. Ne voidaan valmistaa periaatteellisesti tunnettujen ja laboratorioissa tavanomaisten menetelmien avulla. Menetelmätietoja
15 löytyy valmistusesimerkeistä.

Uusien aineiden valmistuksessa tarvittavat kaavaa (III) olevat trihalogeenimetyylisulfenyylikloridit ovat yleisesti tunnettuja.

Taulukko 1



(II)

5

	X	R	sp. °C
10	H	-CH ₃	149-152
	H	-C ₂ H ₅	128-130
	H	n-C ₃ H ₇	129-130
	H	1-C ₃ H ₇	169-171
	H	-CH ₂ -O-CH ₃	105-107
15	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	241-242
	H	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	112-114
	H	- syklopropyyli	129-132
20	H	- syklopropyyli	202-204
	4-F	-CH ₃	221-224
	4-F	-C ₂ H ₅	
	4-F	1-C ₃ H ₇	191-193
25	3-Cl	-CH ₃	183-185
	3-Cl	-C ₂ H ₅	177-179
	3-Cl	n-C ₃ H ₇	135-137
	3-Cl	1-C ₃ H ₇	148-151
	3-Cl	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	250-251
30	3-Cl	- syklopropyyli	150-152
	4-Br	-CH ₃	141-145

X	R	sp. °C
4-Br	-	
5	3-CH ₃ O- 4-CH ₃ O- 4-CH ₃ O- 4-CH ₃ O- 4-CH ₃ - 3-(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃ -CH ₃ -C ₂ H ₅ 1-C ₃ H ₇ 1-C ₃ H ₇ -CH ₃
10	3-Cl, 4-CH ₃ O- 3-Cl, 4-CH ₃ O- 3-Cl, 4-CH ₃ O- 3-CF ₃ - 3-CF ₃ -	135-138 202-204 159-161 182-184 196-198 173-175 -CH ₃ -C ₂ H ₅ 1-C ₃ H ₇ -CH ₃ 1-C ₃ H ₇ 207-209
15	3-CF ₃	145-148 - syklopropyyli 144-145
20	2-F	- syklopropyyli 163-165
25	3,5-Cl ₂ 3,5-Cl ₂ 3,5-Cl ₂ 3,5-Cl ₂ 4-NO ₂	-CH ₃ -C ₂ H ₅ -1-C ₃ H ₇ n-C ₃ H ₇ 1-C ₃ H ₇ 162-165

Kaavaa I olevien uusien tehoaineiden yksittäisinä
esimerkkeinä mainittakoon:

- 1-trikloorimetyypisulfenyyli-3-metyyli-4-fenyyli-1,2,4-tri-
atsolidin-5-oni,
- 5 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-fenyyli-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-fenyyli-1,2,4-
triatsolidin-5oni,
- 10 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-propyyli-4-fenyyli-1,2,4-
triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-fenyyli-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metoksimetyyli-4-fenyyli-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
- 15 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-(2-metoksietyyli)-4-fe-
nyyli-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-(2-metoksietyyli)-4-
fenyyli-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-fenyyli-
20 1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-fe-
nyyli-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-(2-pentyyli)-4-fenyyli-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
- 25 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-(2-pentyyli)-4-fenyyli-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-sykloheksyyli-4-fenyyli-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-sykloheksyyli-4-
30 fenyyli-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-fluorife-
nyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(4-fluorifenyyli)-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
- 35 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-fluori-
fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(4-fluorifeny-
li)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,

- 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
5 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metoksimetyyli-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-sykkopropyyli-4-
10 (4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-sykloheksyyli-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-sykloheksyyli-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
15 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-(2-metoksietyyli)-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(4-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
20 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(4-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
25 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(4-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
30 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
35 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,

- 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(3-kloorifenyyli)-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(3-kloorife-
nyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
5 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-propyyli-4-(3-kloorifenyy-
li)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(3-kloori-
fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(3-
10 kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metoksimetyyli-4-(3-kloo-
rifenyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-(2-metoksietyyli)-4-(3-
kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
15 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-(2-metoksietyyli)-4-
(3-kloorifenyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(3-
kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-
20 (3-kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-sykloheksyyli-4-(3-
kloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(2-fluorifenyy-
li)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
25 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(2-fluori-
fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(2-fluorife-
nyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(2-fluori-
30 fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(2-
fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(2-
fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
35 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-
(2-fluorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,

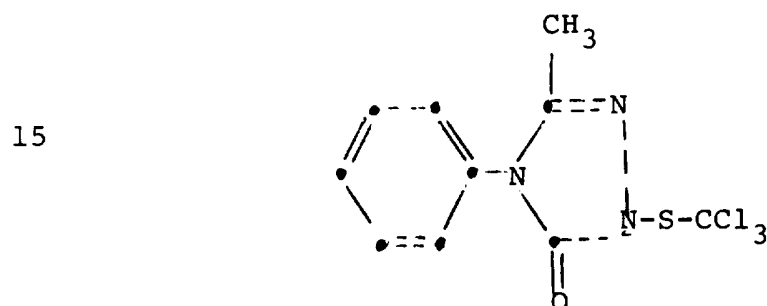
- 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-bromifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropvyli-4-(4-bromifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
5 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(4-bromifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3,4-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(3,4-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
10 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-tert-butyyli-4-(3,4-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
15 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
20 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-propyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-propyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
25 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metoksimetyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
30 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isobutyyli-4-(3,5-dikloorifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-metoksimetyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
35 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-metoksimetyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,

- 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(3-metoksi-
fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-metoksifenyyli)-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
5 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-metoksi-
fenyyli)1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(4-metoksifenyyli)-
1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(4-metoksi-
10 fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(4-metoksi-
fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isobutyyli-4-(4-metoksi-
fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
15 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(4-
metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isobutyyli-4-(4-me-
toksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(4-metoksi-
20 fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli3-metyyli-4-(4-etoksife-
nyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-tarikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(4-etoksi-
fenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
25 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-
(4-etoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-kloori-4-
metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-kloori-
30 4-metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(3-kloori-4-
metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-etyyli-4-(3-kloori-
4-metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
35 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyyli-4-(3-kloori-4-
metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,

- 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(3-kloori-4-metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(3-kloorimetoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
5 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(3-kloori-4-metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isobutyli-4-(3-kloori-4-metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-sykloheksyyli-4-(3-kloori-4-metoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
10 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(3-kloori-4-etoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-iropropyli-4-(3-kloori-4-etoksifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
15 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-metyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-metyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-metyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
20 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-tert-butyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(3-tert-butyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
25 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(3-tert-butyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-tert-butyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-tert-butyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
30 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-4-(4-tert-butyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-trifluorimetyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
35 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(4-trifluorimetyylifenyyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,

1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-trifluori-
 metyylifenyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-(3-tri-
 fluorimetyylifenyli)-1,2,4-triatsolidin-5-oni,
 5 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-isopropyli-(3-tri-
 fluorimetyylifenyli)-triatsolidin-5-oni,
 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(3-tri-
 fluorimetyylifenyli)-triatsolidin-5-oni,
 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-(3-
 10 trifluorimetyylifenyli)-triatsolidin-5-oni.

Esimerkki 1



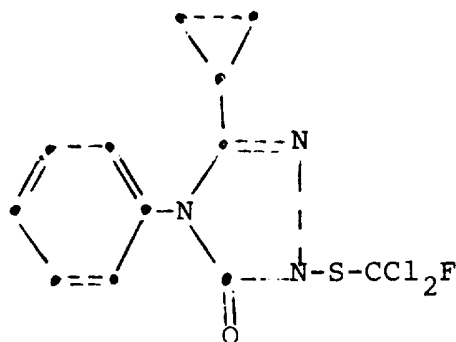
20 Suspensioon, jossa oli 17,5 g (0,1 mol) 3-metyyli-
 4-fenyli-1,2,4-triatsolidin-5-onia 150 ml:ssa kuivaa
 etikkaesteriä, lisättiin tiputtaen n. 1015°C:ssa ja hy-
 vin sekoittaen peräkkäin 19 g (0,102 mol) perkloorimetyy-
 limerkaptania ja 10 g (0,099 mol) trietyyliamiinia. Kun
 25 oli sekoitettu kaksi tuntia huoneen lämpötilassa (20°C),
 saostunut trietyyliamiini poistettiin imusuodattamalla
 ja pestiin 40 ml:lla etikkaesteriä. Suodos pestiin (ra-
 vistelemalla) kahdella 100 ml:n annoksella vettä, kui-
 vattiin natriumsulfaatin päällä ja liuotin poistettiin
 30 haihduttamalla kuiviin. Jäännös kiteytyi 0°C:ssa, kun
 oli lisätty 20 ml eetteriä. Saatiin 30,15 g (84 % teo-
 reettisesta) 1-trikloorimetyylisulfenyyli-3-metyyli-4-
 fenyli-1,2,4-triatsolidin-5-onia valkoisina kiteinä,
 sp. 142-144°C (nro 1).

35

Esimerkki 2

5

10



Kuten esimerkissä 1 annettiin reagoida 20,1 g (0,1 mol) 3-syklopropyyli-4-fenyyli-1,2,4-triatsolidin-5-onia ja 17 g (0,1 mol) fluoridikloorimetyylisulfenyylikloridia. Saatiin 21,4 g (71 % teoreettisesta) 1-fluoridikloorimetyylisulfenyyli-3-syklopropyyli-4-fenyyli-1,2,4-triatsolidin-5-onia valkoisina kiteinä, sp. 81-83°C (nro 2).

Seuraavat kaavaa I olevat yhdisteet valmistettiin vastaavalla tavalla ja ne karakterisoitiin infrapuna- ja ydinmagneettisen resonanssispektroskopian sekä alkuaine-analyysin avulla.

Taulukko 2

Esim.nro	X	R	Y	IR-spektri (KB _g) (cm ⁻¹) tai sulamispiste °C
3	H	-CH ₂ -O-CH ₃	Cl	85-87
4	H	-C ₂ H ₅	Cl	100-102
5	H	-C ₃ H _{7-n}	Cl	hartsi
6	H	-C ₃ H ₇₋₁	Cl	116-118
7	H	-syklopropyyli	Cl	122-123
8	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	Cl	3060, 1730, 1580, 1400, 1200, 1003, 800, 750,
9	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	F	3065, 1730, 1578, 1400, 1210, 1040, 810, 759
10	H	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	80-84
11	H	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -CH ₃	F	72-75
12	H	-sykloheksyyli	Cl	117-120
13	4-F	-CH ₃	Cl	145-147
15	4-F	-C ₃ H ₇₋₁	Cl	105-107
16	2-F	-syklopropyyli	Cl	136
17	2-F	-syklopropyyli	F	109-110
18	3-Cl	-CH ₃	Cl	120-122
19	3-Cl	-C ₂ H ₅	Cl	105-107
20	3-Cl	-C ₃ H _{7-n}	Cl	62-64
21	3-Cl	-C ₃ H ₇₋₁	Cl	140-142

Taulukko 2 (jatkoa)

Esim.nro	X	R	Y	IR-spektri (KBr) (cm ⁻¹) tai sulamispiste °C
22	3-Cl	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃	Cl	3065, 1730, 1580, 1395, 1205, 1105, 800, 780, 745
23	3-Cl	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃	F	3065, 1730, 1470, 1210, 1105, 1040, 810, 780, 680
24	3-Cl	-syklopropyyli	Cl	3070, 1730, 1580, 1420, 1210, 1060, 780, 490
25	3-Cl	-syklopropyyli	F	3070, 1730, 1474, 1418, 1210, 1080, 810, 780, 740
28	4-Br	-CH ₃	Cl	3080, 1735, 1482, 1210, 1112, 1000, 802, 750
29	4-Br	-CH ₃	F	3080, 1735, 1482, 1210, 1112, 1000, 802, 750
30	4-Br	- syklopropyyli	Cl	3090, 1735, 1582, 1420, 1210, 990, 810, 750
31	4-Br	- syklopropyyli	F	3090, 1730, 1530, 1210, 1065, 989, 808, 740
32	3,5-Cl ₂	-C ₃ H ₇ -n	Cl	71-73
33	4-CH ₃	-C ₃ H ₇ -1	Cl	114-116
34	3-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	Cl	141-143
35	3-CF ₃	-CH ₃	Cl	3085, 1735, 1587, 1323, 1210, 1065, 803, 752

Taulukko 2 (jatkoa)

Esim. nro	X	R	Y	IR-spektri (KBr) (cm^{-1}) tai sulamispiste $^{\circ}\text{C}$
36	3-CF ₃	-CH ₃	F	3080, 1730, 1585, 1325, 1170, 1042, 840, 810
37	3-CF ₃	-syklopropyyli	Cl	92
38	3-CF ₃	-syklopropyyli	F	55-57
39	3-CH ₃ O-	-CH ₃	Cl	101-102
40	3-CH ₃ O-	-CH ₃	F	3059, 2925, 1730, 1585, 1480, 1390, 1230, 1032, 830, 810, 728, 678
41	4-CH ₃ O-	-CH ₃	Cl	136-138
42	4-CH ₃ O-	-C ₂ H ₅	Cl	128-130
43	4-CH ₃ O-	-C ₃ H ₇ -1	Cl	99-101
44	4-CH ₃ O-	-C ₃ H ₇ -1	F	81-82
45	3-Cl, 4-CH ₃ O-	-CH ₃	Cl	156-158
46	4-F	-C ₃ H ₇ -1	F	78-80
47	3-Cl, 4-CH ₃ O	-C ₃ H ₇ -1	F	120-121
48	3-Cl, 4-CH ₃ O	-C ₃ H ₇ -1	Cl	148-150
49	3-Cl, 4-CH ₃ O	-C ₂ H ₅	F	102-103
50	3-Cl, 4-CH ₃ O	-sykloheksyyli	F	68-70
51	3-Cl, 4-CH ₃ O	-sykloheksyyli	Cl	124-126

Taulukko 2 (jatkoa)

Esim. nro	X	R	Y	IR-spektri (KBr) (cm ⁻¹) tai sulamispiste °C
52	3-Cl, 4-CH ₃ O	-CH ₃	F	96-97
53	3-Cl, 4-CH ₃ O	-C ₂ H ₅	Cl	108-110
54	3-Cl, 4-CH ₃ O	-CH ₂ -O-CH ₃	F	98-100
55	3-Cl, 4-CH ₃ O	-CH ₂ -O-CH ₃	Cl	130-132

Vastaavien menetelmien avulla voidaan valmistaa seuraavat yhdisteet

18

Esim. nro	X	R	Y	IR-spektri (KBr) (cm ⁻¹) tai sulamispiste °C
14	4-F	-CH ₃	F	
26	4-Cl	-CH ₃	Cl	
27	4-Cl	-CH ₃	F	

73422

Uudet yhdisteet tehoavat erinomaisesti kasvitauteja aiheuttavien sienien laajaan kirjoon. Niitä voidaan käyttää lehti- ja maaperäfungisideina.

- Uudet yhdisteet sopivat erityisesti seuraavien kasvitautien torjuntaan:
- 5 Phytophthora infestans tomaateissaja perunoissa
 - Phytophthora parasitica mansikoissa
 - Phytophthora cactorum omenoissa
 - Pseudoperonospora cubensis kurkuissa
 - 10 Pseudoperonospora humuli humalassa
 - Peronospora destructor sipuleissa
 - Peronospora sparsa ruusuissa
 - Peronospora tabacina tupakassa
 - Plasmopara viticola viiniköynnöksissä
 - 15 Plasmopara halstedii auringonkukissa
 - Pythium ultimum herneen sirkkataimissa
 - Botrytis cinerea viiniköynnöksissä, mansikoissa ja paprikassa
 - Septoria nodorum viljakasveissa
 - 20 Venturia inaequalis (rupi) omenapuissa

Yhdisteitä käytetään ruiskuttamalla tai pölyttämällä kasveja tehoaineilla tai käsittelemällä kasvien siemeniä tehoaineilla. Niitä käytetään ennen kuin sienet ovat saastuttaneet kasveja tai siemeniä tai saastumisen jälkeen.

Uusista aineista voidaan valmistaa tavanomaisia formulaatteja kuten liuoksia, emulsioita, suspensioita, pölytteitä, jauheita, tahnoja ja granulaatteja. Käyttömuodot riippuvat täysin käyttötarkoituksesta. Kaikissa tapauksissa käyttömuodon on oltava sellainen, että tehoaine leviää hienojakoisena ja tasaisesti. Formulaatit valmistetaan tavalliseen tapaan esim. jatkamalla tehoainetta liuottimilla ja/tai kantajilla valinnaisesti emulgoimisaineiden ja dispergoimisaineiden avulla. Käytettäessä laimentimena vettä voidaan apuliuottimina myös käyttää orgaanisia liuottimia. Tällöin apuaineina tulevat

lähinnä kysymykseen liuottimet kuten aromaattit (esim. ksyleeni, bentseeni), klooratut aromaattit (esim. klooribentseenit), parafiinit (esim. maaöljyjakeet), alkoholit (esim. metanoli, butanoli), amiinit (esim. etanoliamiini, dimetyyliformamidit) ja vesi, kantajat kuten luonnonkivijauheet (esim. kaoliinit, savimaat, talkki, liitu) ja synteettiset kivijauheet (esim. suuridisperssi piihappo, silikaatit), emulgoimisaineet kuten ionittomat ja anioniset emulgoimisaineet (esim. polyoksietyleenirasva-alkoholieetterit, alkyylisulfonaatit ja aryylisulfonaatit) sekä dispergoimisaineet kuten ligniini, sulfiittijäteliemet ja metyyliiselluloosa.

Yleensä fungisidit sisältävät 0,1 - 95, mieluiten 0,5 - 90 paino-% tehoainetta.

Halutusta vaikutuksesta riippuen käyttömäärät ovat 0,1 - 3 kg tehoainetta/ha tai enemmän. Uusia yhdisteitä voidaan myös käyttää ainesten suojaukseen. Käytettäessä tehoainesten suojaukseen esim. fungisideina maaleissa ja pehmeäpolyvinylikloridissa käyttömäärät ovat 0,05 - 5 % (paino-%) tehoainetta säilöttävien maalien tai mikrobisidisesti suojattavan polyvinylikloridin kokonaispainosta. Uusia tehoaineita voidaan myös käyttää öljymäisten puunsuojausaineiden fungisidisesti vaikuttavina aineosina suojaamaan puuta puuta värjääviltä sieniltä. Tällöin puuta käsitellään näillä aineilla esim. kastamalla tai sivelemellä.

Tehoaineita tainäistä valmistettuja käyttövalmiita valmisteita kuten liuoksia, emulsioita, suspensioita, jauheita, pölytteitä, tahnoja ja granulaatteja käytetään tunnettuun tapaan esim. ruiskuttamalla, sumuttamalla, pölyttämällä, sirottelemalla, peittaamalla tai kastelemalla.

Esimerkkejä tällaisista valmisteista ovat:

I. Sekoitetaan 90 paino-osaa esimerkin 1 yhdistettä ja 10 paino-osaa N-metyyli- α -pyrrolidonia ja saadaan liuos, joka sopii käytettäväksi sumutteena.

5 II. Liuotetaan 10 paino-osaa esimerkin 3 yhdistettä seokseen, jossa on 90 paino-osaa ksyleeniä, 6 paino-osaa liittymistuotetta, joka muodostuu 8-10 moolista öljyhappo-N-monoetanoliamidia, 2 paino-osaa dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa ja 2 paino-osaa liittymistuotetta, joka muodostuu 40 moolista etyleenioksidia ja 1 moolista risiiniöljyä.

10 III. Liuotetaan 20 paino-osaa esimerkin 4 yhdistettä seokseen, jossa on 60 paino-osaa sykloheksanonia, 30 paino-osaa isobutanolia ja 10 paino-osaa liittymistuotetta, joka muodostuu 40 moolista etyleenioksidia ja 1 moolista risiiniöljyä. Kaatamalla veteen ja sekoittamalla hienojakoiseksi saadaan vesidispersio.

15 IV. Liuotetaan 20 paino-osaa esimerkin 6 yhdistettä seokseen, jossa on 25 paino-osaa sykloheksanonia, 65 paino-osaa maaöljyjaetta, jonka kiehumapiste on $210-280^{\circ}\text{C}$, ja 10 paino-osaa liittymistuotetta, joka muodostuu 40 moolista etyleenioksidista ja 1 moolista risiiniöljyä. Kaatamalla veteen ja sekoittamalla hienojakoiseksi saadaan vesidispersio.

20 V. Sekoitetaan perusteellisesti 80 paino-osaa esimerkin 10 yhdistettä, 3 paino-osaa di-isobutyylinaftaleeni- α -sulfonihapon natriumsuolaa, 10 paino-osaa sulfiittijäteliemestä saadun ligniinisulfonihapon natriumsuolaa ja 25 7 paino-osaa piihappogeelijauhetta ja seos jauhetaan vasaramyllyssä. Sekoittamalla seos hienojakoiseksi veteen saadaan ruiskutusliemi.

30 VI. Sekoitetaan perusteellisesti 3 paino-osaa esimerkin 11 yhdistettä ja 97 paino-osaa hienojakoista kaoliinia. Näin saadaan pölyte, joka sisältää 3 paino-% tehoainetta.

35 VII. Sekoitetaan perusteellisesti 30 paino-osaa esimerkin 12 yhdistettä, ja seosta, joka muodostuu 92 paino-osasta piihappogeelijauhetta ja 8 paino-osasta parafiiniöljyä, joka on ruiskutettu tämän piihappogeelin pinnalle. Tällä tavoin saadaan hyvin tarttuva tehoainevalmiste.

VIII. Sekoitetaan perusteellisesti 40 paino-osaa esimerkin 13 yhdistettä, 10 paino-osaa fenolisulfonihappo-urea-formaldehydikonsensaatin natriumsuolaa, 2 paino-osaa pihappogeeliä ja 48 paino-osaa vettä. Saadaan stabiili vesidispersio. Laimentamalla vedellä saadaan vesidispersio.

IX. Sekoitetaan perusteellisesti 20 osaa esimerkin 17 yhdistettä, 2 osaa dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa, 8 osaa rasva-alkoholipolyglykolieetteriä, 2 osaa fenolisulfonihappo-urea-formaldehydikonsensaatin natriumsuolaa ja 68 osaa parafiinimeneraaliöljyä.

Näissä keksinnön mukaisten aineiden käyttömuodoissa voi olla muitakin tehoaineita kuten herbisidejä, insektisidejä, kasvunsäätteitä ja fungisidejä ja myös lannoitteita seoksina keksinnön mukaisten aineiden kanssa ja niiden mukana levitettävissä. Sekoitettaessa mukaan fungisidejä fungisidinen vaikutuskirjo saattaa monissa tapauksissa laajeta.

Seuraava luettelo fungisideista, jotka ovat yhdistettävissä keksinnön mukaisiin yhdisteisiin, selventää yhdistämismahdollisuuksia niitä kuitenkin rajoittamatta.

Uusiin yhdisteisiin yhdistettävissä olevia fungisidejä ovat esimerkiksi:

rikki,
ditiokarbamaatit ja niiden johdannaiset kuten
ferridimetyyliditiokarbamaatti,
sinkkidimetyyliditiokarbamaatti,
mangaanisinkkietyleenidiamiinibisditiokarbamaatti ja
sinkkietyleenibisditiokarbamaatti,
tetrametyylitiuraamidisulfidi,
sinkki-(N,N'-etyleenibisditiokarbamaatin) ja N,N'-polyetyleenibis(tiokarbamoyyli)disulfidin ammoniakkikompleksi,
sinkki-(N,N'-propyleenibisditiokarbamaatti),
sinkki-(N,N'-propyleenibisditiokarbamaatti) ja N,N'-polypropyleenibis(tiokarbamoyyli)disulfidin ammoniakkikompleksi,

nitrojohdannaiset kuten

dinitro-(1-metyyliheptyyli)-fenyylikrotonaatti,
2-sek-butyyli-4,6-dinitrofenyyli-3,3-dimetyyliakrylaatti,
2-sek-butyyli-4,6-dinitrofenyyli-isopropyylikarbonaatti,

5 heterosykliset yhdisteet kuten

N-(1,1,2,2-tetrakloorietyylitio)tetrahydroftalimidi,

N-trikloorimetyyllitiotetrahydroftalimidi,

2-heptadekyyli-2-imidatsoliiniasetaatti,

2,4-dikloori-6-(o-kloorianilino)-s-triatsiini,

10 0,0-dietyyli-ftalimidofonotioaatti,

5-amino-1-(bis-(dimetyyliamino)-fosfinyyli)-3-fenyyli-

1,2,4-triatoli,

2,3-disyano-1,4-ditioa-antrakini,

2-tio-1,3-ditio/4,5-b7kinoksaliini,

15 1-(butyylikarbamoyyli)-2-bentsimidatsolikarbamiinihappo-
metyyliesteri,

4-(2-kloorifenyylihydratsono)-3-metyyli-5-isoksatsoloni,
pyridiini-2-tio-1-oksidi,

8-hydroksikinoliini tai sen kuparisuola,

20 2,3-dihydro-5-karboksanilido-6-metyyli-1,4-oksati'iini-
4,4-dioksidi,

2,3-dihydro-5-karboksanilido-6-metyyli-1,4-oksati'iini-2-
/furyyli-(2)7-bentsimidatsoli,

N,N'-/1,4-piperatsindiylibis-(2,2,2-trikloorietylideeni)7

25 bisformamidi,

2-(/tiaosolyyli-(4)7bentsimidatsoli,

5-butyli-2-dimetyyliamino-4-hydroksi-6-metyylipyrimidiini,

bis-(p-kloorifenyyli)-3-pyridiinimetanoli,

1,2-bis-(3-etokskarboxyyli-2-tioureido)bentseeni,

30 1,2-bis-(3-metokskarboxyyli-2-tioureido)bentseeni,

sekä erilaiset fungisidit kuten

dodekyyliguanidiiniasetaatti,

3-/3-(3,5-dimetyyli-2-oksisykloheksyyli)-2-hydroksietyyli7
glutarimidi,

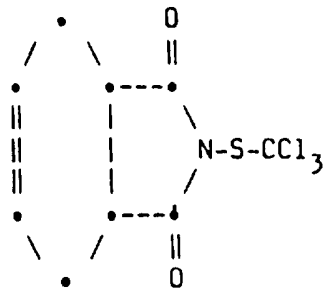
35 heksaklooribentseeni,

N-dikloorifluorimetyyllitio-N',N'-dimetyyli-N-fenyyli-rikki-
happodiamidi,

- 2,5-dimetyylifuraani-3-karboksyylihappoanilidi,
 2-metyylibentsoehappoanilidi,
 2-jodibentsoehappoanilidi,
 1-(3,4-dikloorianilino)-1-formyyliamino-2,2,2-trikloorie-
 5 taani,
 2,6-dimetyyli-N-tridekyylimorfoliini tai sen suolat,
 2,6-dimetyyli-N-syklodekyylimorfoliini tai sen suolat,
 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-1-(1H-1,2,4-triatsol-1-
 yyli)-2-butanoni,
 10 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-1-(1H-1,2,4-triatsol-1-
 yyli)-2-butanoli,
 α -(2-kloorifenyli)- α -(4-kloorifenyli)-5-pyrimidiini-
 metanoli,
 organotinayhdisteet kuten tributyyilitinaoksidi ja tributyy-
 15 litinabentsoaatti,
 metyleenibistiosyanaatti,
 alkyylidimetyylibentsyyliammoniumkloridi,
 setyylipyridiniumkloridi,
 klooratut fenolit kuten tetra- ja pentakloorifenoli,
 20 tetrakloori-isoftaalihappodinitriili,
 N-sykloheksyyli-N-metoksi-2,5-dimetyylifuraani-3-karbok-
 syylihappoamidi,
 2,4,5-trimetyylifuraanikarboksyylihappoanilidi,
 N-fenyli-N,N'-dimetyyli-N'-fluoridikloorimetyylitiosulfo-
 25 nyylidiamidi,
 2-tiosyanometyylitiobentsotiatsoli,
 merkaptobentstiatsoli,
 kuparinaftenaatti,
 N'-hydroksi-N-sykloheksyyliatsoniumoksidin alkali- ja
 30 metallisuolat,
 p-kloorifenyli-3-propargyyliformiaatti,
 3-jodi-2-propynylibutylikarbamaatti.

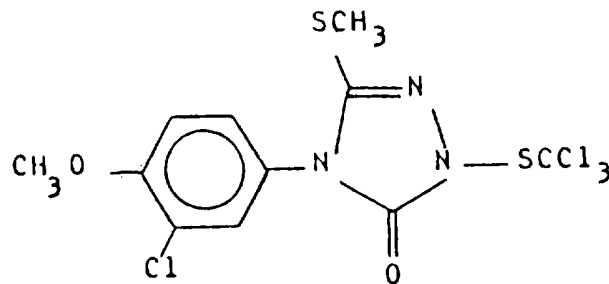
Seuraavissa kokeissa käytettiin seuraavia tehoai-
 neita vertailuaineina:

5



Vertailuaine A

10



Vertailuaine B

15

(tunnettu US-patenttijulkaisusta
4 098 896)

Koe 1

Teho *Botrytis cinerea*an paprikassa

20

Kun paprikantaimissa, jotka olivat lajiketta "Neusiedler Ideal Elite", oli 4-5 hyvin kehittyntä lehteä, taimet ruiskutettiin tippuvan märiksi vesisuspensiolla, joiden kuiva-aine muodostui 80 %:sta tehoainetta ja 20 %:sta emulgoimisainetta. Ruiskutuspinnoitteen kuivuttua taimille ruiskutettiin *Botrytis cinerea*-sienen kuromaitiösuspensiota ja taimet asetettiin kammioon, jossa lämpötila oli 22-24°C ja suuri ilmankosteus. Viiden vuorokauden kuluttua tauti oli käsittelemättömissä kontrollitaimissa kehittynyt niin pitkälle, että syntynyt lehtikuolio oli levinnyt suurimpaan osaan lehtiä.

30

Koetulokset osoittavat, että esim. yhdisteillä 1, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 13, 17, 28, 29, 35, 36 ja 45 0,05 %:isena tehoaineliemenä on parempi fungisidinen teho (esim. 100 %) kuin tunnetulla tehoaineella A (esim. 70 %).

Koe 2

Teho *Phytophthora infestans*siin tomaateissa

Ruukkutaimien, jotka olivat lajiketta "Grosse
Fleischtomate", lehdet ruiskutettiin ruiskutusvesiliemel-
5 lä, jonka kuiva-aine muodostui 80 %:sta tehoainetta ja
20 %:ista emulgoimisainetta. Ruiskutuspinnoitteen kuivut-
tua lehdet saastutettiin *Phytophthora infestans*-sienen
parveilutiösuspensiolla. Sitten taimet asetettiin kam-
mioon, jossa ilma oli kyllästetty vesihöyryllä ja lämpöti-
10 la 16-18°C. Viiden vuorokauden kuluttua tauti oli käsitte-
lemättömissä, mutta saastutetuissa kontrollitaimissa ke-
hittynyt niin pitkälle, että aineiden fungisidinen teho
oli arvioitavissa. Koetulokset osoittavat, että esim.
yhdisteillä 1, 6, 13, 17, 18, 24, 28, 39 ja 45 0,025 %:sena
15 tehoaineliemenä on parempi fungisidinen teho (esim. 97 %)
kuin tehoaineella A (esim. 60 %).

Koe 3

Teho *Septoria nodorum*iin

Ruukuissa kasvatettujen vehnäntaimien, jotka olivat
20 lajiketta "Jubilar", kehdet ruiskutettiin ruiskutusvesi-
liemellä, jonka kuiva-aine muodostui 80 %:sta tehoainetta
ja 20 %:ista emulgoimistainetta ja ruiskutuspinnoitteen
kuivuttua lehdet leikattiin irti ja asetettiin maljoihin,
joissa oli bentsimidatsolin vesiliuosta (25 ppm). Sitten
25 lehdet saastutettiin *Septoria nodorum*in itiövesisuspen-
siolla ja maljat peitettiin. Kunoli seisotettu seitsemän
vuorokautta 20-22°C:ssa määritettiin sienikasvuston
laajuus.

Koetulokset osoittavat, että esim. yhdisteillä
30 3, 7, 12, 28, 30, 35 ja 39 0,1%:sena tehoaineliemenä on
hyvä fungisidinen teho (esim. 100 %).

Koe 4

Teho puuta värjääviin sieniin

Öljypohjaisen puunsuojausaineen valmistamiseksi, joka sisältää 1 % (paino-%) tehoainetta, liuotettiin ensin 1 osa (paino-osa) esimerkin 2 mukaista yhdistettä lievästi lämmittäen 55 osaan runsaasti aromaatteja sisältävään bensiinijakeeseen. Tämän jälkeen lisättiin 10 osaa alkyylihartsia ja lisättiin huoneenlämpötilassa niin paljon bensiiniä, että tilavuudeksi tuli 100 osaa. Samalla tavoin valmistettiin öljypohjaiset puunsuojausaineet, joissa oli 0,25 - 5 paino-% esimerkkien 2 ja 40 mukaista tehoainetta.

Mäntypintapuusäleiden, mitat 93 x 45 x 9 mm, keski-kohtaan sahattiin lovi ja näin muodostui kaksi neliömäistä, yhtä suurta pintaa. Toinen pinta toimi kontrollipintana ja toista käsiteltiin kaksi kertaa määrällä 100 g/m² puunsuojausainetta. Käsittelemättömiä kontrollipintoja käsiteltiin samoilla määrillä pellavaöljyvernissaa, joka ei sisältänyt tehoainetta. Odotettiin yhdestä kahteen vuorokauteen ja sitten kaikkien säleiden yläpintaan siveltiin öljyllä muunnettua, alkydihartsipohjaista muovilakkaa. Kolme vuorokautta lakkasivelyn jälkeen säleet asetettiin ulkona varjottomassa paikassa vaaka-asennossa puuristikoilte ja annettiin sään vaikuttaa niihin kuusi kuukautta. Tämän ajan päätyttyä säleet asennettiin laboratoriossa 500 cm³ lasimaljoihin, koekappaleet steriloidtiin propyleenioksidilla ja infektoitiin keinotekoisesti sienillä *Pullularia pullulans* ja *Sclerophoma pityophila*, jotka oli viljelty 2 %:sessa mallasuuteliuoksessa.

Lasimaljat asetettiin lämpötilaan 20-23°C ja ilmankosteuteen vähintään 75 %. Koe päättyi kuudenviikon kuluttua.

Kokeen päätyttyä sienet *Pullularia pullulans* ja *Sclerophoma pityophila* olivat värjänneet 90 % koepintojen pinnasta siniseksi ja pinnan allakin oleva puu oli värjäytynyt siniseksi. Koepinnoissa, jotka oli käsitelty esimerkkien 2 ja 40 mukaisten tehoaineiden 1 %:silla

puunsuojausaineilla, ei näkynyt mitään merkkiä sinistymisestä. Puun sisässäkään ei esiintynyt sinistymistä.

Koe 5

Teho Phytpthora infestansiin tomaateissa

5 Ruukkutaimien, jotka olivat lajiketta "Grosse
Fleischtomate", lehtiä ruiskutettiin ruiskutusvesiliemellä, jonka kuiva-aine muodostui 80 %:ista tehoainetta ja
20 %:ista emulgoimisainetta. Ruiskutuspinnoitteen kuivut-
10 tua lehdet saastutettiin Phytophthora infestans-sienen
parveiluitiösusensiolla. Sitten taimet asetettiin kam-
mioon, jossa ilma oli kyllästetty vesihöyryllä ja lämpö-
tila 16-18°C. Viiden vuorokauden kuluttua tauti oli kä-
sittelemättömissä, mutta saastutetuissa kontrollitaimis-
sa kehittynyt niin pitkälle, että aineiden fungisidinen
15 teho oli arvioitavissa.

Koetulokset osoittavat, että esim. esimerkin 45
yhdisteellä (R = CH₃, X = 3-Cl, 4-CH₃O-, Y = Cl) on 0,05,
0,025 tai 0,012 %:isena tehoaineliemenä parempi fungisi-
dinen teho (esim. 100 %) kuin US-patenttijulkaisusta tun-
20 netulla tehoaineella B (esim. 70 %). Tämä ilmenee seuraava-
vasta taulukosta 3, jossa arvosteluasteikko on välillä
0-5 siten, että 0 tarkoittaa, ettei kasveilla esiintynyt
lainkaan sientä ja 5 tarkoittaa, että kasvit olivat täy-
sin sienien saastuttamia.

25

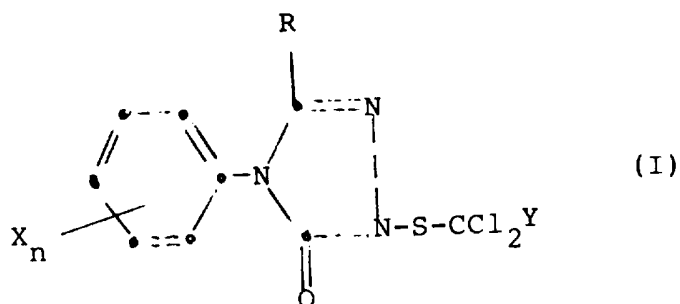
Taulukko 3

Tehoaine	Kasvien saastuneisuus, kun ruis- tusliuoksen tehoainepitoisuus oli		
	0,05 %	0,025 %	0,012 %
30 Tehoaine B (tunnettu)	3	3	3-4
Esimerkin 45 yhdiste (keksinnön mukainen)	0	0	0
35 Ei tehoainetta (käsittelemätön vertailuryhmä)	5		

Patenttivaatimukset

1. 1-(trihalogenimetyyylisulfenyyli)-4-aryyli-
1,2,4-triatsolidin-5-oni, joka on yleistä kaavaa

5



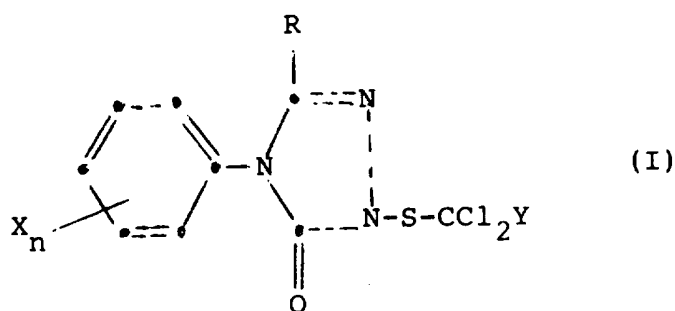
10

jossa R on mahdollisesti metoksilla tai etoksilla substi-
tuoitu, 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyylitähde tai 2-6
hiiliatomia sisältävä alkenyylitähde tai mahdollisesti
15 metoksilla substituoitu, 3-7 hiiliatomia sisältävä syklo-
alkyyli- tai alkyylitähde, X on vety, halogeeni, mahdollisesti fluo-
rilla, kloorilla tai bromilla substituoitu, 1-5 hiiliato-
mia sisältävä alkyylitähde tai alkoksiryhmä, n on 1 tai 2 ja
Y on fluori tai kloori.

20

2. Fungisidi, t u n n e t t u siitä, että se si-
sältää kiinteätä tai nestemäistä kantajaa ja 1-(trihalo-
geenimetyyylisulfenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triatsolidin-5-
onia, joka on yleistä kaavaa

25

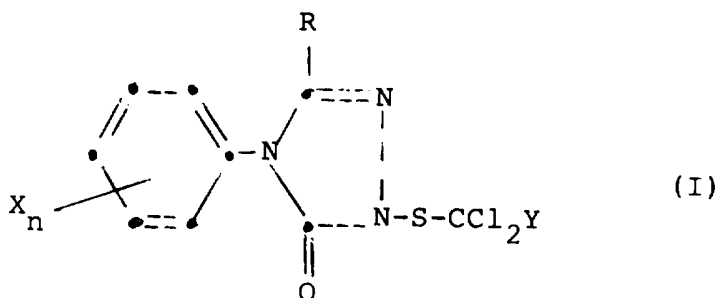


30

jossa R on mahdollisesti metoksilla tai etoksilla substi-
tuoitu, 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyylitähde tai 2-6
hiiliatomia sisältävä alkenyylitähde tai mahdollisesti
metoksilla substituoitu, 3-7 hiiliatomia sisältävä syklo-
35 alkyylitähde, X on vety, halogeeni, mahdollisesti fluo-
rilla, kloorilla tai bromilla substituoitu, 1-5 hiiliato-

mia sisältävä alkyyli- tai alkoksiryhmä, n on 1 tai 2 ja Y on fluori tai kloori.

3. Menetelmä sienien torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että käsitellään sieniä tai sienisaastutukselta suojattavia kohteita 1-(trihalogeeni-metyylisulfenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triatsolidin-5-onilla, joka on yleistä kaavaa



15 jossa R on mahdollisesti metoksilla tai etoksilla substituoitu, 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyylitähde tai 2-6 hiiliatomia sisältävä alkenyyli-tähde tai mahdollisesti metoksilla substituoitu, 3-7 hiiliatomia sisältävä syklo-alkyyli-tähde, X on vety, halogeeni, mahdollisesti fluo-
20 rilla, kloorilla tai bromilla substituoitu, 1-5 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai alkoksiryhmä, n on 1 tai 2 ja Y on fluori tai kloori.

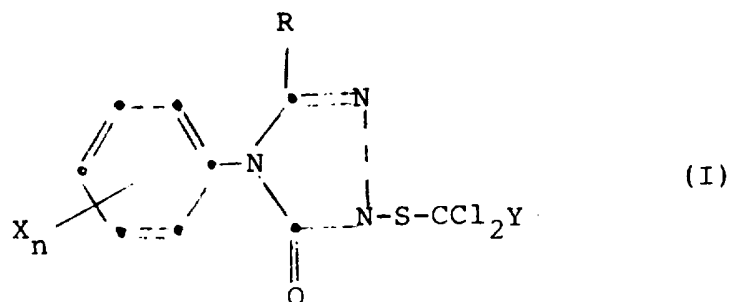
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen 1-(trihalogeeni-metyylisulfenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triatsolidin-5-oni, t u n n e t t u siitä, että R on metyyli tai etyyli ja X on halogeeni, metyyli tai metoksi.

5. Fungisidi, joka sisältää patenttivaatimuksen 1 mukaista 1-(trihalogeeni-metyylisulfenyyli)-4-aryyli-1,2,4-triatsolidin-5-onia, t u n n e t t u siitä, että R on metyyli tai etyyli ja X on halogeeni, metyyli tai metoksi.

Patentkrav

1. 1-(trihalogenmetylsulfenyl)-4-aryl-1,2,4-triazolidin-5-on med den allmänna formeln

5

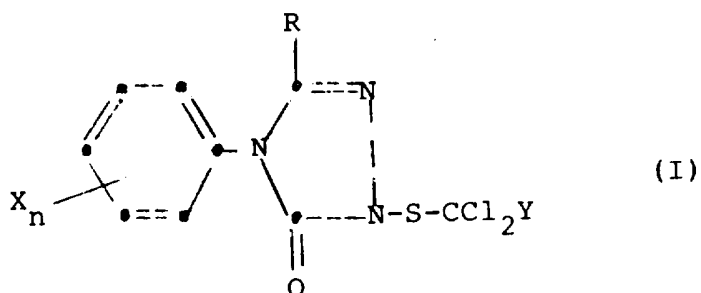


10

vari R är en eventuellt med metoxi eller etoxi substituerad alkylrest med 1-6 kolatomer eller en alkenylrest med 2-6 kolatomer eller en eventuellt med metoxi substituerad cykloalkylrest med 3-7 kolatomer, X är väte, halogen, en eventuellt med fluor, klor eller brom substituerad alkyl- eller alkoxigrupp med 1-5 kolatomer, n är 1 eller 2 och Y är fluor eller klor.

2. Fungicid, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en fast eller flytande bärare och en 1-(trihalogenmetylsulfenyl)-4-aryl-1,2,4-triazolidin-5-on med den allmänna formeln

25

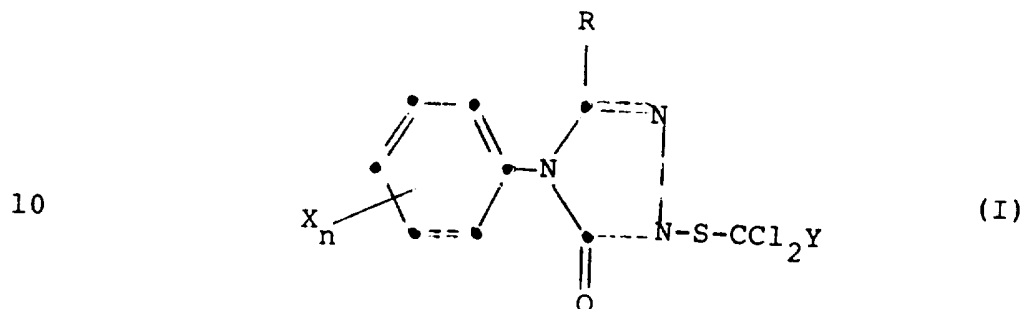


30

vari R är en eventuellt med metoxi eller etoxi substituerad alkylrest med 1-6 kolatomer eller en alkenylrest med 2-6 kolatomer eller en eventuellt med metoxi substituerad cykloalkylrest med 3-7 kolatomer, X är väte, halogen, en eventuellt med fluor, klor eller brom substituerad alkyl- eller alkoxigrupp med 1-5 kolatomer, n är 1 eller 2 och Y är fluor eller klor.

35

3. Förfarande för bekämpning av svampar, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att man behandlar svamparna
eller föremålen som skall skyddas mot svampangrepp, med
5 en 1-(trihalogenmetylsulfenyl)-4-aryl-1,2,4-triazolidin-
5-on med den allmänna formeln



15 vari R är en eventuellt med metoxi eller etoxi substitue-
rad alkylrest med 1-6 kolatomer eller en alkenylrest med
2-6 kolatomer eller en eventuellt med metoxi substituerad
cykloalkylrest med 3-7 kolatomer, X är väte, halogen, en
eventuellt med fluor, klor eller brom substituerad alkyl-
eller alkoxigrupp med 1-5 kolatomer, n är 1 eller 2 och
20 Y är fluor eller klor.

20 4. 1-(trihalogenmetylsulfenyl)-4-aryl-1,2,4-tri-
azolidin-5-on enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att R är metyl eller etyl och X är halogen,
metyl eller metoxi.

25 5. Fungicid innehållande en 1-(trihalogenmetylsul-
fenyl)-4-aryl-1,2,4-triazolidin-5-on enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a d därav, att R är metyl eller etyl
och X är halogen, metyl eller metoxi.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 098 896 (A 01 N 9/12).