(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 880552 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 880552

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07D401/06
C07D213/80
A01N 43/40

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.02.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.02.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.08.1988**

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

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

09.02.1987 US 012925 24.12.1987 US 134232

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Monsanto Company,** 800 North Lindberg Boulevard, SAINT LOUIS, MO 63166, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Lee, Len Fang,** United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Miller, Maria Ludovina,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Sing, Yuen-Lung Lawrence,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Substituoituja 2,6-substituoituja pyridiiniyhdisteitä.

Substituerade 2,6-substituerade pyridinföreningar.

Substituoituja 2,6-substituoituja pyridiini-yhdisteitä

Tämä keksintö koskee uutta 2,6-substituoitu-pyridiinikarboksyylihappo-johdannaisten luokkaa, joilla on laaja-alainen herbisidinen vaikutus.

Pyridiinijohdannaisia on tutkittu monia vuosia biologistieteellistä käyttöä varten. Esimerkiksi 2,6-bis-(trifluorimetyyli)-4-pyridinolien on todettu olevan käyttökelpoisia herbisideinä ja fungisideina kuten on paljastettu US-patentissa 3 748 334. Tyypillistä sellaisille yhdisteille on 4-asemassa substituenttina oleva hydroksiradikaali. Hydroksiradikaalien lisäksi pyridiiniytimessä voi olla substituentteina myös bromi-, kloori- tai jodiradikaaleja. Trifluorimetyyli-pyridiini-johdannaisia on paljastettu myös US-patenteissa nro 2 516 402 ja 3 705 170, jolloin ytimessä on edelleen substituentteina halogeeneja samoin kuin lukuisia muita substituentteja. Eräiden näistä yhdisteistä on myös havaittu olevan käyttökelpoisia herbisideinä.

Fungisidisesta vaikutuksestaan johtuen tunnettuja ovat myös 4-substituoitu-2,6-dikloori-3,5-disyaani-pyridiinit, joissa 4-asemassa on substituenttina alkyyli-, fenyyli-, naftyyli- tai pyridyyliryhmiä. Sellaisia yhdisteitä on paljastettu US-patentissa nro 3 284 293, kun taas samanlaisia yhdisteitä on paljastettu US-patentissa nro 3 629 270, jolloin 4-asemassa on substituenttina heterosyklinen ryhmä, jossa heteroatomi on happi tai rikki.

EPO-patentissa 44 262 on paljastettu herbisideinä käyttökelpoisia 2,6-dialkyyli-3-fenyylikarbamyyli-5-pyridiinikarboksylaatteja ja -5-syaani-yhdisteitä. Niissä ei paljasteta olevan 2-halogeenialkyyli-radikaaleja eikä mitään substituenttia pyridiinirenkaan 4-asemassa.

Pyridiini-johdannaiset ovat saaneet huomiota osakseen myös tutkittaessa uusia herbisidejä ja niitä on selostettu US-patenteissa 1 944 412, 3 637 716 ja 3 651 070.

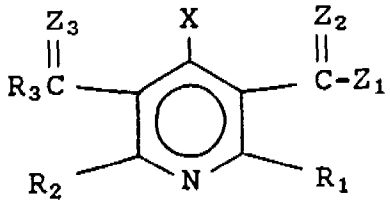
Kaikissa näissä patenteissa paljastetaan dikarboksipyridiinien polyhalogeeni-johdannaisia. Kaikissa niissä on yleensä suorana substituenttina rengas-hiilessä halogeeni 3- ja 5-asemissa, kun taas 2- ja 6-asemat ovat karboksylaatti-ryhmien valtaamia. 4-asema on vapaa substituoitavaksi hyvin erilaisilla aineilla mukaan lukien halogeenit, hydroksi-radikaalit, alkoksi- ja karboksyyliryhmät. Sellaisilla yhdisteillä on todettu olevan käyttöä herbisideinä, bakterisideina, ja fungisideina. Kun 4-asema on hopeasuolan miehittämä, US-patentti nro 1 944 412 paljastaa, että sellaisia yhdisteitä on käytetty valmistettaessa röntgensädekuvia ruiskuttamalla sellaisia yhdisteitä laskimonsisäisesti.

Herbisideinä käyttökelpoisia pyridiinikarboksylaatti-yhdisteitä on selostettu EP-patenttijulkaisussa 133 612, julkaistu 27.2.1985, joka vastaa US-patenttihakemusta Serial No. 602,021. Näissä yhdisteissä on fluorattuja metyyliryhmiä 2- ja 6-asemissa ja karboksyylihappo-johdannainen 3- ja 5-asemissa.

Muita pyridiinikarboksylaatti-yhdisteitä, pyratsoliamidit mukaan lukien, on paljastettu EP-patenttijulkaisussa 0 182 769, julkaistu 82.5.1986. Tämä EP-patenttijulkaisu vastaa US-patenttihakemusta Serial No. 768,659.

Tämän keksinnön kohteena on herbisidisten menetelmien ja yhdistelmien hankkiminen käyttämällä tämän keksinnön uusia pyridiinejä.

Tämän keksinnön uudet yhdisteet ovat käyttökelpoisia herbisideinä tai välituotteina, jotka voidaan muuttaa herbisideiksi, ja niitä esittää yleiskaava



jossa

Z_1 on ryhmän jäsen, jonka muodostavat -SR, -OR, $N\begin{smallmatrix}R_4\\R_5\end{smallmatrix}$ ja -N◯ , joissa R on ryhmän jäsen, jonka muodostavat vety, alempi alkyyli, alempi alkenyyli, alempi alkinyyli, halogeenialkyyli, halogeenialkenyyli, ja syaanialkyyli, ja -N◯ on jäsen ryhmästä asetidinyyli ja typpipitoinen heterosyklinen rengasryhmä, jossa on 5 atomia, joista 1-4 voi olla typpi, joissa on mahdollisesti substituentteina 1-3 jäsentä ryhmästä vety, alempi alkyyli, alempi alkoksi, syaano, halogeeni, nitro, halogeenialkyyli, alkoksialkyyli, dialkoksialkyyli, hydroksialkyyli, ja formyyli, ja heterosyklinen rengas on sitoutuneena hiileen jonkin typpiatominsa kohdalta, ja R_4 ja R_5 ovat vety tai alempi alkyyli;

Z_2 on ryhmän O, S ja NR_4 jäsen, jossa R_4 on vety tai alempi alkyyli;

Z_3 on) tai NR_4;

R_1 ja R_2 ovat itsenäisesti jäseniä ryhmästä fluorattu metyyli-, kloorifluorattu metyyli-, kloorattu metyyli- ja alempialkyyli-radikaalit, edellyttäen, että toisen R_1:stä ja R_2:sta on oltava fluorattu metyyli- tai kloorifluorattu metyyli-radikaali;

R_3 on -N◯ , jossa -N◯ on edellä määritelty; ja

X on jäsen ryhmästä alempi alkyyli, alempi sykloalkyyli, sykloalkyylialkyyli, alkoksialkyyli ja alkyylitioalkyyli.

Termi "alkyyli" merkitsee tässä sekä suora- että sivuketjuisia radikaaleja, joissa on 1-7 hiiliatomia,

joita ovat, näihin kuitenkaan rajoittumatta, etyyli, metyyli, n-propyyli, 1-etyylipropyyli, 1-metyylipropyyli, n-butyyli, 2,2-dimetyylipropyyli, pentyyli, isobutyyli, isopropyyli.

Termit "alempi alkyyli" ja "alempi alkinyyli" merkitsevät tässä alkenyyli- ja alkinyyliryhmiä, joissa on 3-7 hiiliatomia. Esimerkkejä sellaisista alkenyyli-ryhmistä ovat 2-propenyyli, 2-butenyyli, 3-butenyyli, 2-metyyli-2-propenyyli, ja näiden kaltaiset ryhmät. Esimerkkejä sellaisista alempi alkinyyli -ryhmistä ovat 2-propinyyli, ja niin edelleen.

Termin "halogeenialkyyli" tarkoituksena on merkitä alkyyliradikaaleja, joissa on substituentteina yksi tai useampia halogeeniatomeja.

Termin -N◯ , tässä käytettynä, piiriin sisältyvät imidatsolista, pyratsolista, pyrrolista, triatsolista, ja tetratsolista saadut radikaalit, mukaan lukien ne, joissa on 1-3 metyylisubstituenttia.

Termi "fluorattu metyyli" merkitsee tässä metyyliradikaaleja, joissa on sitoutuneena yksi tai useampia fluoriatomeja, mukaan lukien rakdikaalit, joissa kaikki vetyatomit on korvattu fluorilla.

Termi "kloorifluorattu metyyli" merkitsee tässä metyyliradikaalia, jossa ainakin yksi vety on korvattu fluorilla ja ainakin yksi muu vety on korvattu kloorilla.

tämän keksinnön yhdisteitä valmistetaan helposti antamalla heterosyklisen amiinin reagoida halutun pyridiinikarboksyylihappohaloidin tai pyridiinidikarboksyylihappohaloidin kanssa emäksen läsnä ollessa (jona voi olla ylimäärin käytetty heterosyklinen amiini). Seuraavat vaiheet 1-9 esittävät yksityiskohtaisesti kolmen spesifisen happohaloidin valmistusta, joita on käytetty lähtöaineina tämän keksinnön yhdisteiden valmistukseen. Muita happohaloideja voidaan valmistaa helposti käyttämällä vaiheiden 1-9 menetelmiä vaihtelemalla vaiheessa 1 käytettyä keto-

esteriä ja aldehydiä, jolloin saadaan haluttuja substituentteja pyridiinidikarboksylaatti-tuotteeseen. Muita sopivia lähtöaineina käytettäviä pyridiinidikarboksylaatti-happohaloideja on esitetty EP-patenttijulaisussa nro 133 612 esimerkeissä 44-51 ja 82-83 mukaan lukien. Muita happohaloidi-lähtöaineita voidaan valmistaa helposti käyttämällä tuossa EP-patenttijulkaisussa esitettyjä menetelmiä.

Seuraavat vaiheet 1-9 kuvaavat esimerkkiä menetelmistä happohaloidiyhdisteiden valmistamiseksi, jotka ovat lähtöaineita valmistettaessa tämän keksinnön amideja. Näissä vaiheissa β-ketoesterin annetaan reagoida aldehydin kanssa pyraanin muodostamiseksi (vaihe 1). Pyraanin annetaan sitten ragoida ammoniakin kanssa dihydroksipiperidiinin muodostamiseksi (vaihe 2), joka dehydratoidaan dihydropyridiini-yhdisteen valmistamiseksi (vaihe 3). Sitten dihydropyridiini hapetetaan tai dehydrofluorataan pyridiinidikarboksylaatti-yhdisteen valmistamiseksi (vaihe 4).

Pyridiinidikarboksylaatti-yhdisteen esteriryhmät ovat β-ketoesterin esteriryhmiä ja pyrdiinin 4-asemassa on substituenttina sama substituentti kuin on aldehydireagenssissa.

Kun pyridiinidikarboksylaatin 2- tai 6-asemassa on substituenttina trifluorimetyyli-radikaali ja toisessa näistä asemista on difluorimetyyli-radikaali, pyridiinidikarboksylaatti-yhdisteen hydrolyysi tapahtuu selektiivisesti puolella, jossa on CF_2H-ryhmä käytettäessä hydrolyysissä (vaiheessa 8) yksi ekvivalentti emästä kuten KOH:a. Käytettäessä emästä kaksi ekvivalenttia tai enemmän, dikarboksylaatti hydrolysoituu dihapoksi (vaihe 5). Dihappo voidaan muuttaa dihappokloridiksi käsittelemällä kloorausaineella kuten $SOCl_2$:lla tai PCl_5:llä. Tämän konversion jälkeen, käsittelemällä yhden ekvivalentin kanssa alkoholia, esteröityy selektiivisesti dihappokloridin CF_2H-ryhmän viereinen kloridiryhmä.

Vaihe 1

Dimetyyli-2,6-bis(trifluorimetyyli)-2,6-dihydroksi-4-isobutyyli-tetrahydro-3,5-pyraanidikarboksylaatin valmistus

Mekaanisesti sekoitettuun seokseen, jossa on 280 g (2,0 moolia) 80-%:isesti puhdasta metyylitrifluoriasetoasetaattia ja 86 g (1,0 moolia) isovaleraldehydiä, lisätään 1 ml piperidiiniä. Tapahtuu eksoterminen reaktio ja reaktioseoksen lämpötila kohoaa 150 °C:seen. 5 tunnin sekoittamisen jälkeen reaktioseosta trituroidaan 450 ml:n kanssa heksaania ja 30 ml:n kanssa eetteriä ja jäähdytetään kuivajäähauteessa, jolloin saadaan 1,68 g ensimmäistä erää, sp. 83-87°C ja 14,51 g toista erää, sp. 67-37°C.

Ensimmäinen erä on haluttua tuotetta, jossa on suhteessa 5:1 cis- ja trans-isomeereja.

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{15}H_{20}F_6O_7$:

C, 42,26; H, 4,73;

saatu: C, 42,54; H, 4,77.

Toinen erä on cis- ja trans-isomeerien seosta suhteessa 2:1. Emäliuos konsentroidaan, jolloin saadaan 344 g jäännöstä, joka on halutun tuotteen cis- ja trans-isomeerin raakaa seosta.

Vaihe 2

Dimetyyli-2,6-bis(trifluorimetyyli)-2,6-dihydroksi-4-isobutyyli-3,5-piperidiinidikarboksylaatin valmistus

Liuokseen, jossa on 344 g (0,920 moolia) vaiheen 1 raakaa tuotetta 500 ml:ssa tetrahydrofuraania (THF) johdetaan 3 tunnin ajan 58 g (3,41 moolia) ammoniakkikaasua. Reaktioseos haihdutetaan kuiviin ja jäännös (332 g) kiteytetään uudelleen heksaani-eetteri-seoksesta, jolloin saadaan 53,7 g (saanto 13 % metyylitrifluoriasetoasetaatista) haluttua tuotetta valkeana kiinteänä aineena, sp. 102-106°C.

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{15}H_{21}F_6N_1O_6$:

C, 42,36; H, 5,00; N, 3,29;

saatu: C, 42,84; H, 4,94; N, 3,29.

Emäliuos haihdutetaan kuiviin, jolloin saadaan lisää raakaa haluttua tuotetta.

Vaihe 3

Dimetyyli-2,6-bis(trifluorimetyyli)-1,4-dihydro-4-isobutyyli-3,5-pyridiinidikarboksylaatin ja sen 3,4-dihydropyridiini-isomeerin seoksen 2:1 valmistus

Jäävedellä jäähdytettyyn seokseen, jossa on 200 ml väkevää rikkihappoa ja 200 ml metyleenikloridia, lisätään kerralla 48,7 g (0,115 moolia) vaiheen 2 tuotetta. Reaktioseosta sekoitetaan 20 minuuttia ja kaadetaan litraan jäävettä. Metyleenikloridi-kerros erotetaan ja pestään kerran 100 ml:lla kyllästettyä natriumvetykarbonaattia, kuivataan ja haihdutetaan kuiviin, jolloin saadaan 28,0 g (64,6 %) raakatuotetta. Osa (5,0 g) tästä tuotteesta tislataan kuulaputkessa 0,5 torrin vakuumissa (astian lämpötila 120°C), jolloin saadaan 4,8 g haluttua tuotetta, n_D^{25} = 1,4391.

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{15}H_{17}F_6N_1O_4$:
C, 46,28; H, 4,40; N, 3,60;
saatu: C, 46,39; H, 4,44; N, 3,60.

Vaiheen 3 tuotetta voidaan valmistaa paremmin kokonaissaannoin eristämättä vaiheen 1 ja vaiheen 2 tuotetta seuraavalla menetelmällä

Mekaanisesti sekoitettuun seokseen, jossa oli 340,3 g (1,98 moolia) 98,9-%:isesti puhdasta metyylitrifluoriasetaattia (MTFAA), 100 ml tolueenia, ja 0,86 g (0,01 moolia) piperidiiniä, lisättiin 90,5 g (1,03 moolia) isovaleraldehydiä 20 minuutin aikana. Reaktio oli eksoterminen aiheuttaen lämpötilan kohoamisen 83 °C:seen. Reaktioseosta pidettiin 80°C:ssa 3 tuntia. ^{19}F NMR osoitti, että reaktio oli 89 % täydellisestä. Lämmitys poistettiin, ja reaktioseos laimennettiin 125 ml:lla tolueenia ja sekoitettiin yön ajan (16 tuntia). Reaktioseoksen läpi johdettiin ammoniakkikaasua, eksoterminen reaktio nosti lämpötilan 68°C:seen 50 minuutissa. Reaktioastiaa jääh-

dytettiin vesihauteella reaktiolämpötilan alentamiseksi 53 °C:seen johdettaessa ammoniakkia jatkuvasti seokseen. Ammoniakkia johdettiin 1,5 tunnin aikana kaikkiaan 47,3 g (2,78 moolia). Reaktioseos laimennettiin 100 ml:lla tolueenia. Reaktioastiaan liitettiin Claisen-tislauspää.

Ylimääräinen ammoniakki ja osa tolueenista poistettiin vakuumissa (vesivakuumi) pitämällä lämpötila 26°C:ssa. Lisättiin vielä 200 ml tolueenia, ja tislaamista jatkettiin 1,5 tuntia kaikkiaan 200 ml:n tisle-erän poistamiseksi. Reaktioseos laimennettiin 100 ml:lla tolueenia ja jäähdytettiin 5 °C:seen jäähauteella. 5 minuutin aikana lisättiin rikkihappoa (453 g, 4,53 moolia). Eksotermisyys nosti lämpötilan 25°C:seen. Lämpötila laski vähitellen 5°C:seen 10 minuutin aikana ja pidettiin 5°C:ssa 40 minuuttia. Lisättiin vielä 95 g (0,95 moolia) rikkihappoa, ja reaktioseosta sekoitettiin 5°C:ssa 20 minuuttia ennen kuin se kaadettiin seokseen, jossa oli 500 ml tolueenia ja 2 litraa jäävettä. Tolueenikerros erotettiin ja vesikerros uutettiin kerran 500 ml:lla tolueenia. Yhdistetyt tolueeniuutteet pestiin peräkkäin 500 ml:lla vettä, 500 ml:lla kyllästettyä $NaHCO_3$:n vesiliuosta, 500 ml:lla kyllästettyä suolaliuosta ja haihdutettiin kuiviin vakuumissa 363,6 g:ksi öljyä. Kaasukromatografinen alueanalyysi osoitti, että öljy sisälsi 9 % 3,4-dihydropyridiini-isomeeria ja 75,4 % 1,4-dihydropyridiini-isomeeria vastaten kokonaissaantoa 82,9 % MTFAA:sta.

Vaihe 4

Dimetyyli-2-(difluorimetyyli)-6-(trifluorimetyyli)-4-isobutyyli-3,5-pyridiinidikarboksylaatin valmistus

(a) Vaiheen 3 tuotteen reaktio DBU:n kanssa

Seosta, jossa on 23,0 g (0,0591 moolia) vaiheen 3 tuotetta, 12,2 g (0,077 moolia) 96 %:isesti puhdasta DBU:ta, ja 100 ml THF:a, pidetään kiehuvana 3 päivää ja kaadetaan 250 ml:aan 3-norm. HCl:ää. Öljyinen sakka uutetaan eetteriin (2 x 100 ml). Eetteriuutteet kuivataan

($MgSO_4$) ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saadaan 14,4 g öljyä, joka ^{1}NMR:n perusteella sisälsi haluttua tuotetta ja happamia tuotteita.

Tämä öljy liuotetaan eetteriin ja uutetaan 100 ml:lla kyllästettyä natriumvetykarbonaattia. Eetteriliuos kuivataan ($MgSO_4$) ja haihdutetaan kuiviin, jolloin saadaan 8,9 g öljyä, joka on 71 %:isesti puhdasta haluttua tuotetta (^{19}F NMR:n perusteella).

Natriumvetykarbonaatti-uute tehdään happamaksi vä-kevällä HCl:llä, jolloin saadaan öljyä, joka uutetaan eetteriin. Eetterikerros kuivataan ($MgSO_4$) ja haihdutetaan kuiviin, jolloin saadaan 4,8 g jäännöstä, joka sisälsi halutun tuotteen monokarboksyylihappo- ja dikarboksyylihappojohdannaista (9:1). Tätä jäännöstä käsitellään 3,0 g:n (0,0217 moolia) kanssa kaliumkarbonaattia, 20 ml:n kanssa metyylijodidia ja 50 ml:n kanssa asetonia. Seosta kiehutetaan 42 tuntia ja haihdutetaan kuiviin. Jäännöstä käsitellään veden kanssa ja uutetaan eetterillä (2 x 100 ml). Eetterikerros kuivataan ja haihdutetaan kuiviin. Jäännös tislataan kuulaputkessa 1 torrin vakuumissa (astian lämpötila 130°C), jolloin saadaan 5,1 g (23,4 % vaiheesta 3) haluttua tuotetta öljynä, n_D^{25} = 1,4478. Tämä tuote kiteytyy paikoillaan ollessaan, sp. 36-37°C.

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{15}H_{16}F_5N_1O_4$:
C, 48,79; H, 4,37; N, 3,79;
saatu: C, 48,75; H, 4,39; N, 3,77.

Aikaisemmin selostettua 71 %:isesti puhdasta haluttua tuotetta kromatografioitiin HPLC:n avulla käyttämällä eluenttina seosta 3 % etyyliasetaattia/syklohek-saanissa, jolloin saatiin aikaisempaa fraktiota (0,79 g, retentioaika 7-8,5 minuuttia), joka identifioitiin metyyli-6-(difluorimetyyli)-4-(isobutyyli)-2-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatiksi. Toisena fraktiona (retentioaika 8,5-18,5 minuuttia) on vielä 6,4 g (29,4 %) puhdasta haluttua tuotetta, n_D^{25} = 1,4474.

(b) Vaiheen 3 tuotteen reaktio tributyyliamiinin kanssa

Seos, jossa on 38,9 g 80 %:isesti puhdasta vaiheen 3 tuotetta ja 20,5 g tributyyliamiinia, lämmitetään 155°:seen 30 minuutissa. Reaktioseos jäähdytetään 30°C:seen ja laimennetaan 100 ml:lla tolueenia. Tolueenikerros pestään peräkkäin 6-norm. kloorivetyhapolla, kyllästetyllä natriumvetykarbonaatilla, ja kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivataan ja haihdutetaan kuiviin, jolloin saadaan 36,4 g 73-%:isesti puhdasta tuotetta, joka vastaa 86 %:n saantoa. Tämä rekatio voidaan suorittaa myös ylimäärin käytettävässä tributyyliamiinissa (10 ekvivalentti), jolloin saadaan pääasiallisesti samanlaisia tuloksia.

(v) Vaiheen 3 tuotteen reaktio tributyyliamiinin kanssa tolueenissa

Seos, jossa on 38,9 g 80 %:isesti puhdasta vaiheen 3 tuotetta, 20,4 g tributyyliamiinia ja 30 ml tolueenia, lämmitetään 115°C:seen 40 minuutissa ja pidetään 115°C:ssa tunnin ja 40 minuutin ajan. Reaktioseos jäähdytetään ja jatkokäsitellään kuten edellä kohdassa (b), jolloin saadaan 36,3 g 76 %:isesti puhdasta tuotetta, joka vastaa 90 %:n saantoa.

(d) Vaiheen 3 tuotteen reaktio trietyyliamiinin kanssa

Seosta, jossa on 11,8 g 80 %:isesti puhdasta vaiheen 3 tuotetta ja 3,34 g trietyyliamiinia, lämmitetään 100°C:ssa 10 minuuttia, sitten 125°C:ssa 10 minuuttia. Reaktioseos jäähdytettiin ja jatkokäsiteltiin kuten edellä kohdassa (b), jolloin saatiin 8,14 g 76 %:isesti puhdasta tuotetta, joka vastaa 63 %:n saantoa.

(e) Vaiheen 3 tuotteen reaktio 2,6-lutidiinin kanssa katalyyttisen DBU-määrän läsnä ollessa

Seosta, jossa on 5,0 g vaiheen 3 tuotetta ja 2,13 g 2,6-lutidiinia, lämmitetään 143°C:ssa 30 minuuttia. Lisätään kaksi pisaraa DBU:ta ja reaktioseosta lämmitetään

vielä tunti ja 30 minuuttia, jäähdytetään ja jatkokäsitellään kuten edellä kohdassa (b), jolloin saadaan 4,23 g haluttua tuotetta. Reaktio voidaan suorittaa myös ylimäärin käytettävässä 2,6-lutidiinissa ja katalyyttisen DBU-määrän läsnä ollessa liuottimessa tai tolueenin ollessa läsnä liuottimena, jolloin saadaan samanlaisia tuloksia.

Vaihe 5

2-(difluorimetyyli)-6-(trifluorimetyyli)-4-isobutyyli-3,5-pyridiinidikarboksyylihapon valmistus

5 litran pulloon pantiin 894 g (2,42 moolia) vaiheen 4 yhdistettä ja litra vettä. Tähän lisättiin liuos, jossa oli 574 g (8,7 moolia) KOH:a 800 ml:ssa vettä. Seosta kiehutettiin yön ajan, minkä jälkeen HPLC osoitti, että reaktio oli päättynyt. Pullo jäähdytettiin huoneen lämpötilaan, tehtiin happameksi HCl:llä, ja sekoitettiin kunnes orgaaninen faasi muuttui kiinteäksi. Kiinteät ainekset suodatettiin erilleen, pestiin vedellä, ja kuivattiin juoksupatjakuivaajassa. Saatiin dihappoa (756 g, saanto 91,6 %) ruskeana kiinteänä aineena.

Vaihe 6

3,5-bis-(kloorikarbonyyli)-2-(difluorimetyyli)-4-isobutyyli-6-(trifluorimetyyli)pyridiinin valmistus

Vaiheen 5 tuotetta (37,06 g, 0,108 moolia) kiehutettiin 150 ml:n kanssa $SOCl_2$:a 3 tuntia. Tänä ajankohtana ^{19}F NMR osoitti reaktion tapahtuneen loppuun. Ylimääräinen $SOCl_2$ poistettiin pyörivässä haihduttimessa, jolloin jäljelle jäi tummaa öljyä, joka oli bis-happokloridia. Tämä tislattiin kuulaputkessa 100°C:ssa, jolloin saatiin väritöntä öljyä.

Vaihe 7

Metyyli-5-kloorikarbonyyli-2-(difluorimetyyli)-4-isobutyyli-6-(trifluorimetyyli)pyridiini-3-karboksylaatin valmistus

Vaiheen 6 tuote liuotettiin sitten 100 ml:aan THF:a ja sen jälkeen 100 ml:aan metanolia. 2,5 tunnin

kuluttua liuotin haihdutettiin pois, jolloin jäljelle jäi 31,2 g valkeata kiinteätä ainetta, sp. 71-75°C 77 %:n saannoin.

Vaihe 8

2-(difluorimetyyli)-4-isobutyyli-6-(trifluorimetyyli)-3,5-pyridiinikarboksyylihappo, 5-metyyliesterin valmistus

Litran 4-kaulaiseen pulloon pantiin 300 g vaiheen 4 tuotetta ja noin 200 ml etanolia. Erillisessä pullossa yhdistettiin 59,14 g (0,896 moolia) 85 %:ista KOH:a ja noin 100 ml vettä. Vesiliuos kaadettiin orgaaniseen seokseen ja pulloon liitettiin mekaaninen sekoittaja, lämpömittari, typen sisäänjohtoputki ja vesijäähdytteinen jäähdyttäjä. Reaktioseos lämmitettiin kiehuvaksi, kiehutettiin 45 minuuttia ja jäähdytettiin. Reaktioseos konsentroitiin ja konsentraatti laimennettiin vedellä ja uutettiin kerran etyylieetterillä. Eetteriuute hävitettiin (lähtöaineen poistamiseksi). Vesiliuos tehtiin happameksi väkevällä suolahapolla ja muodostunut oranssinvärinen sakka uutettiin etyylieetterillä. Vesiliuos uutettiin eetterillä kolme kertaa. Eetteriuutteet yhdistettiin ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin 253,13 g (87,5 %:n saannoin) monohappohappoa.

Vaihe 9

Metyyli-2-(difluorimetyyli)-3-kloorikarbonyyli-4-isobutyyli-6-(trifluorimetyyli)-5-pyridiinikarboksylaatin valmistus

Vaiheen 8 happoa (253 g, 0,7121 moolia) kiehutettiin 24 tuntia noin 250-300 ml:ssa tionyylikloridia. Reaktioseos haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin 244,59 g happokloridia 91,9 %:n saannoin, n_D^{25} = 1,4614.

Keksinnön yhdisteissä, joissa Z_1-ryhmä on SR, alkoholi korvataan tiolilla reaktiota varten happokloridin kanssa. Kun Z_1-ryhmä on -N◯ , yksi 5-jäsenisistä heterosyklisistä amiineista käytetään reaktion happokloridin kanssa.

Tämän keksinnön yhdisteissä, joissa Z_2-ryhmä on NR_4, karboksiamidin annetaan reagoida tionyylikloridin kanssa kloori-imidin muodostamiseksi, minkä jälkeen seuraa reaktio alkoholin, tiolin, tai heterosyklisen amiinin kanssa, jossa on Z_1-ryhmä kuten edellä.

Tämän keksinnön yhdisteiden valmistus selviää edellä viittaamalla seuraaviin esimerkkeihin.

Selityksessä kauttaaltaan, esimerkit mukaan lukien, seuraavilla lyhenteillä on seuraavat merkitykset:

THF	tetrahydrofuraani
HPLC	suurpaine-nestekromatografia
TLC	ohkokromatografia
RT	huoneen lämpötila
DBU	1,8-diatsabisyklo-[5,4,0]-undek-5-eeni

Esimerkki 3

3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(1H-imidatsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri

Metyyli-5-(kloorikarbonyyli)-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatti (5,15 g, 0,0138 moolia), 50 ml THF:a ja 2,09 g imidatsolia yhdistettiin huoneen lämpötilassa. Muutaman minuutin kuluttua alkoi muodostua kiinteää ainetta. 1,5 tunnin kuluttua kaasukromatograafinen analyysi osoitti reaktion päättyneen. Kiinteä aine suodatettiin erilleen ja pestiin THF:lla. THF haihdutettiin pois, jolloin saatiin 6,0 g öljyä. Tämä öljy puhdistettiin HPLC:n avulla (20 % etyyliasetaattia sykloheksaanissa) ja sitten tislattiin kuulaputkessa 104°C:ssa, jolloin saatiin 4,1 g tuotetta kellertävänä öljynä; saanto 73 %.

Esimerkki 2

3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-/(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli/-6-(trifluorimetyyli), metyyliesteri

Metyyli-5-(kloorikarbonyyli)-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatti (2,09 g, 0,0056 moolia), 50 ml CH_2Cl_2:a ja 0,88 g (0,013 moolia) pyratsolia yhdistettiin jäähauteen lämpötilassa. Tunnin kuluttua ei ollut tapahtunut reaktiota. CH_2Cl_2 haihdutettiin pois ja korvattiin 30 ml:lla CCl_4:ää. Lisättiin vielä 0,35 g pyratsolia. Tätä seosta kiehutettiin yön ajan. ^{19}F NMR osoitti seoksessa olevan 10 % lähtöainetta ja loppuosan tuotetta. Reaktioseos pestiin H_2O:lla ja uutettiin CH_2Cl_2:lla. CH_2Cl_2-kerros kuivattiin $MgSO_4$:lla, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin lähes värittömäksi öljyksi. Tämä puhdistettiin kromatografioimalla seoksella 40 % CH_2Cl_2/ sykloheksaani, jolloin saatiin 1,9 g väritöntä öljyä, joka muuttui vähitellen kiinteäksi aineeksi; sp. 49-52°C, saanto 87 %.

Esimerkki 3

3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1-pyrrolidinyylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri

Metyyli-5-(kloorikarbonyyli)-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatti (3,3 g, 0,0088 moolia) ja 100 ml CH_2Cl_2:a yhdistettiin ja jäähdytettiin jäähauteessa ennen kuin lisättiin 2 ml pyrrolidiinia pipetillä. Jäähaude poistettiin, ja reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 4 tuntia. Kaasukromatograafinen analyysi osoitti, että reaktio oli päättynyt. Tuoteseos pestiin H_2O:lla ja uutettiin CH_2Cl_2:lla. CH_2Cl_2-kerros kuivattiin $MgSO_4$:lla, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin noin 4 g keltaista kiinteää ainetta, joka kiteytettiin uudelleen

seoksesta, jossa oli noin 10 % etyyliasetaattia heksaanissa, jolloin saatiin 2,92 g harmahtavan valkeita kiteitä; sp. 117-120°C, 80 %:n saannoin.

Käyttämällä samanlaisia menetelmiä valmistettiin seuraavia amideja. Fysikaalinen ominaisuus on esitetty kunkin osalta.

TAULUKKO 1

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
4	3-pyridiinikarbotiohappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(3-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, S-metyyliesteri, seos S-metyyli-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(5-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarbotioaatin kanssa		130 @ 0,100 torria	
5	3-pyridiinikarbotiohappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, S-metyyliesteri		130 @ 0,100 torria	
6	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri			1,4860
7	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(3-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, seos metyyli-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(5-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatin kanssa			1,487
8	pyridiini, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-3,5-bis[(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluori-metyyli)		140 @ 0,100 torria	
9	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-5-[(metyyli-imino)-1H-pyratsol-1-yylimetyyli]-4-(2-metyyli-propyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri			1,4946

TAULUKKO 1 (jakuu)

Esimerkki	Nimi	Sp.) (°C)	(Kp.) (°C)	n_D^{25}
10	3-pyridiinikarbotiohappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, S-metyyli-esteri	110,0-113,0		
11	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-5-[(3,5-dimetyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyli-esteri			1,4867
12	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(3,5-dimetyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyli-esteri			1,4865
13	3-pyridiinikarboksyylihappo, 4-syklobutyyli-2-(difluorimetyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	101,0-102,0		
14	3-pyridiinikarboksyylihappo, 4-syklobutyyli-2-(difluorimetyyli)-5-[(3-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, seos metyyli-4-syklobutyyli-2-(difluorimetyyli)-5-[(5-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatin kanssa	98,0-100,0		
15	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-metyyli-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	100,0-102,0		

TAULUKKO 1 (jakuu)

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
16	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-[(metyylitio)metyyli]-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, etyyliesteri	63,0-65,0		
17	pyridiini, 3,5-bis[(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(difluorimetyyli)-4-[(metyylitio)metyyli]-6-(trifluorimetyyli)-		170,0-180,0 @ 1,500 torria	
18	3-pyridiinikarbotiohappo, 2-(difluorimetyyli)-4-[(metyylitio)metyyli]-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, S-metyyliesteri	103,0-105,0		
19	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(3-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyli-esteri, seos metyyli-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(5-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiini-karboksylaatin kanssa			1,4877
20	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(metyyli-imino)(1H-pyratsol-1-yyli)metyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyli-esteri			1,497
21	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(1H-imidatsol-1-yyli)(metyyli-imino)metyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyli esteri		135 @ 0,100 torria	

TAULUKKO 1 (jakuu)

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
22	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(1-metyylipropyyli)-5-[(1H-1,2,4-triatsol-1-yyli)-karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri			1,4836
23	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1-pyrrolidinyyli)karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	94,0-97,0		
24	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(4-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri			1,487
25	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(syklopropyylimetyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri			1,4990
26	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(syklopropyylimetyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri		130 @ 0,100 torria	
27	metaaniamiini, N-{[3-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridinyyli](metyylitio)metyleeni}			1,5176
28	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-pyrrol-1-yyli)karbonyyli]-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	90,0-95,0		

TAULUKKO 1 (jakuu)

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
29	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-pyrrol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	95,0-99,0		
30	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-1,2,3,5-tetratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	100,0-105,0		
31	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(2H-1,2,3,4-tetratsol-2-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	96,0-98,0		
32	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(fluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri		145-155 @ 1,300 torria	

Esimerkki 33

3-pyridiiniditiohappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri

Liuosta, jossa oli 4,26 g (0,010 moolia) yhdistettä 3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, 4,9 g (0,012 moolia) Lawesson'in reagenssia, ja 8,3 ml heksametyylifosforiamidia 75 ml:ssa ksyleenejä, lämmitettiin kiehuttaen 16 tuntia. Liuos jäähdytettiin ja laskettiin silikageeli-kerroksen läpi käyttämällä seosta 10 % etyyliasetaattia sykloheksaanissa. Puhdistamalla kromatografioimalla ja kiteyttämällä sen jälkeen seoksesta heksaaneja/etyyliasetaatti saatiin 1,6 g (35 %) otsikon yhdistettä oranssinvärisinä kiteinä (sp. 124,5-125,5°C).

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{17}H_{16}F_5N_3O_1S_2$:
C, 46,67; H, 3,69; N, 9,60;
saatu: C, 46,14; H, 3,96; N, 9,20.

Esimerkki 34

1H-pyratsoli, 1[5]-syaani-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-3-pyridinaali]-karbonyyli]-

Liuosta, jossa oli 7,0 g (0,018 moolia) yhdistettä 3-pyridiinikarboksiamidi, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)- 50 ml:ssa $POCl_3$:a, kiehutettiin 4 tuntia. Liuos haihdutettiin kuiviin, liuotettiin veteen, ja uutettiin dikloorimetaanilla. Orgaaniset osat kuivattiin $MgSO_4$:llä, suodatettiin, ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin 7,8 g vaaleanruskeata öljyä. Tislaamalla kuulaputkessa saatiin 4,95 g (74 %) otsikon yhdistettä vaaleankeltaisena öljynä, joka muuttui kiinteäksi paikoillaan ollessaan (sp. 74-75°C).

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{16}H_{13}F_5N_4O_1$:
C, 51,61; H, 3,52; N, 15,04;
C, 51,03; H, 3,48; N, 14,99.

Esimerkki 35

3-pyridiinikarboksyylihappo, 4-(syklopropyyli-metyyli)-2-(difluorimetyyli)-5-[(3-fluori-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri

2,0 g:n (0,0054 moolia) erä yhdistettä 3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-(kloorikarbonyyli)-4-(syklopropyyli-metyyli)-2-(difluorimetyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, joka oli 20 ml:ssa kuivaa THF:a, pantiin kuivaan lisäyssuppiloon. Uunissa kuivattuun 3-kaulaiseen pyöreäpohjaiseen pulloon pantiin 0,47 g (0,0054 moolia) 3-fluoripyratsolia ja 25 ml kuivaa THF:a ja jäähdytettiin 5°C:seen. Sitten lisättiin 16 ml 1-molaarista natrium-bis(trimetyylisilyyli)amidia. Happokloridi tiputettiin 10 minuutin aikana. Jäähaude poistettiin ja 10 minuutin kuluttua GLC-analyysi osoitti lähtöaineen kadonneen. Liuos kaadettiin laimeaan HCl:ään ja uutettiin etyylieetterillä. Orgaaninen osa kuivattiin $MgSO_4$:lla, suodatettiin, haihdutettiin kuiviin, ja puhdistettiin kromatografioimalla (heksaaneja ja etyyliasetaattia suhteessa 5:1), jolloin saatiin 1,1 g (57 %) otsikon yhdistettä valkeana kiinteänä aineena (sp. 57-58°C).

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{17}H_{13}F_6N_3O_3$:
C, 48,47; H, 3,11; N 9,97;
saatu: C, 48,89; H, 3,18; N 9,85.

Esimerkki 36

3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, syaanimetyyliesteri

Liuokseen, jossa oli 4,46 g (0,0109 moolia) yhdistettä 3-pyridiinikarbonyylikloridi, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)- 20 ml:ssa kuivaa DMF:a, lisättiin 2,72 g (0,0272 moolia) kuivaa kaliumvetykarbonaattia. Saatua liuosta sekoitettiin tunnin ajan typen suojaamana kunnes CO_2:n kehittyminen loppui. Lisättiin bro-

miasetonitriiliä (0,91 ml, 0,0131 moolia) ja reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa yön ajan. Reaktioseos kaadettiin 150 ml:aan vettä ja saatu liuos uutettiin eetterin kanssa. Eetteriuutteet pestiin kyllästetyllä suolaliuoksella ja kuivattiin vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Haihduttamalla kuiviin saatiin kiinteätä ainetta, joka kiteytettiin uudelleen metyleenikloridiheksaanien seoksesta, jolloin saatiin 4,12 g (88 %) otsikon yhdistettä kullanruskeina kiteinä (sp. 117-119°C).

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{18}H_{15}F_5N_4O_3$:
C, 50,24; H, 3,51; N, 13,02;
saatu: C, 50,33; H, 3,55; N, 13,00.

Esimerkki 37

3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(klooridifluorimetyyli)-6-(1-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-, metyyliesteri

Liuokseen, jossa oli 240 g t-butyyli-isobutyryyliasetaattia 500 ml:ssa metanolia, johdettiin 2 tunnin aikana 70 g ammoniakkia, pitämällä lämpötila 25°C:n alapuolella. Saatua liuosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia, minkä jälkeen metanoli poistettiin vakuumissa. Lisättiin metyleenikloridia ja suspensio suodatettiin. Suodos haihdutettiin kuiviin pyörivässä haihduttimessa, jolloin saatiin 180 g 5-butyyli-3-amino-4-metyyli-2-pentenoaattia öljynä.

Liuosta, jossa oli 18,6 g (0,1 moolia) metyyliklooridifluoriasetoasetaattia, 8,4 g (0,1 moolia) isobytyyrialdehydiä ja 20,5 g (0,1 moolia) t-butyyli-3-amino-4-metyyli-2-pentenoaattia 80 ml:ssa THF:a, jossa oli 1 ml piperidiiniä, kiehutettiin 18 tuntia. Sitten liuos haihdutettiin kuiviin vakuumissa, jolloin saatiin 46 g raakaa öljyä.

Liuokseen, jossa oli 27 g edellä saatua raakaa öljyä ja 20 ml DBU:ta 80 ml:ssa metyleenikloridia, lisättiin tiputtamalla 9 ml trifluorietikkahappoanhydridiä

10°C:n alapuolella ja saatua liuosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Lisättiin vettä ja kaksi kerrosta erotettiin. Orgaaninen kerros pestiin 2-norm. HCl:llä, vedellä, ja kyllästetyllä suolaliuoksella, sitten kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin 22 g raakaa 3-metyyli-5-(1,1-dimetyylietyyli)-2-(kloridifluorimetyyli)-1,4-dihydro-6-(1-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-3,5-pyridiinikarboksylaattia öljynä.

Liuokseen, jossa oli 11 g edellä saatua raakaa dihydropyridiiniä 120 ml:ssa metyleenikloridia, lisättiin annoksittain 12 g 2,3-dikloori-5,6-disyaani-1,4-bentsokinonia (DDQ) pitämällä reaktiolämpötila välillä 20-30°C, ja sitten sekoitettiin huoneen lämpötilassa 3 tuntia, minkä jälkeen suspensio suodatettiin ja suodatinkakku pestiin perusteellisesti metyleenikloridilla. Suodos pestiin kyllästetyllä natriumvetykarbonaattiliuoksella, kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin. Kromatografioimalla kolonnissa silikageelillä (2 % etyyliasetaattia sykloheksaanissa) saatiin 7,8 g raakaa 3-metyyli-5-(1,1-dimetyylietyyli)-2-(klooridifluorimetyyli)-6-(1-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-3,5-pyridiinidikarboksylaattia öljynä.

Liuosta, jossa oli 2,5 g (6 mmoolia) edellä saatua raakaa pyridiinidikarboksylaattia 9 ml:ssa trifluorietikkahappoa, sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Lisättiin vettä ja CH_2Cl_2:a ja kaksi kerrosta erotettiin. CH_2Cl_2-liuos pestiin H_2O:lla ja kyllästetyllä suolaliuoksella, sitten kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin monohappoa. Happoa kiehutettiin 20 ml:ssa oksalyylikloridia 2 tuntia, minkä jälkeen ylimääräinen oksalyylikloridi poistettiin vakuumissa, jolloin saatiin raakaa 3-metyyli-2-(klooridifluorimetyyli)-5-(kloorikarbonyyli)-6-(2-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-3-pyridiinikarboksylaattia. Happokloridi liuotettiin 20 ml:aan CH_2Cl_2:a ja lisättiin 1,2 g (18 mmoolia)

pyratsolia yhtenä eränä ja sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Lisättiin H_2O:a. Orgaaninen kerros erotettiin ja pestiin kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin. Kromatografioimalla kolonnissa silikageelillä (3 % etyyliasetaattia sykloheksaanissa) saatiin 1,4 g (56 %) tuotetta värittömänä öljynä, n_D^{25} = 1,5024.

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{19}H_{22}Cl_1F_2N_3O_3$:
C, 55,14; H, 5,32; N, 10,16;
saatu: C, 54,67; H, 5,37; N, 9,78.

Esimerkki 38

3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-6-(1-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-, metyyliesteri

Vaihe 1:

Liuosta, jossa oli 17 g (40 mmoolia) raakaa 3-metyyli-5-(1,1-dimetyylietyyli)-2-(klooridifluorimetyyli)-6-(1-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-3,5-pyridiinidikarboksylaattia ja 7 ml trietyyliamiinia 160 ml:ssa etanolia, hydrogenolysoitiin ympäristön lämpötilassa ja 2 atm:n paineessa 18 tuntia, jolloin läsnä oli 3 g 5 % palladiumia sisältävää puuhiiltä. Suspensio suodatettiin Celite'n läpi ja haihdutettiin kuiviin. Lisättiin vettä ja CH_2Cl_2:a. CH_2Cl_2-kerros erotettiin, pestiin H_2O:lla, kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin. Kromatografioimalla kolonnissa silikageelillä (2 % etyyliasetaattia sykloheksaanissa) saatiin 14 g (91 %) 5-(1,1-dimetyylietyyli)-3-metyyli-2-(difluorimetyyli)-6-(1-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-3,5-pyridiinidikarboksylaattia värittömänä öljynä; n_D^{25} = 1,4713.

Vaihe 2:

Liuosta, jossa oli 5,4 g (14 mmoolia) edellä saatua pyridiinidikarboksylaattia 25 ml:ssa trifluorietikkahappoa, sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia, minkä jälkeen trifluorietikkahappo poistettiin. Lisättiin H_2O:a

ja CH_2Cl_2:a ja erotettiin. Orgaaninen kerros pestiin H_2O:lla, kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin monohappoa. Monohappoa, joka oli 30 ml:ssa oksalyylikloridia, joka sisälsi 3 pisaraa dimetyyliformamidia, lämmitettiin kiehuttaen 6 tuntia. Sitten ylimääräinen oksalyylikloridi poistettiin vakuumissa, jolloin saatiin raakaa 3-metyyli-5-(kloorikarbonyyli)-2-(difluorimetyyli)-6-(2-metyylietyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-3-pyridiinikarboksylaattia. Edellä mainittuun raakaan happokloridiin, joka oli 10 ml:ssa CH_2Cl_2:a, lisättiin 2 g pyratsolia ja 4 ml trietyyliamiinia $0^{\circ}C$:ssa ja reaktioliuosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Lisättiin H_2O:a. Orgaaninen kerros erotettiin, pestiin H_2O:lla, kyllästetyllä suolaliuoksella, kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin. Kromatografioimalla kolonnissa silikageelillä (5 % etyyliasetaattia sykloheksaanissa) saatiin 2,9 g (55 %) väritöntä öljyä; $n_D^{25} = 1,5082$.

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{19}H_{23}F_2N_3O_3$:

C, 60,12; H, 6,07; N, 11,08;

saatu: C, 59,76; H, 6,09; N, 10,93.

Esimerkki 39

3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(dikloorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri

Esimerkin 2 tuotetta (3,5 g, analyysi 93 %), joka oli 50 ml:ssa metyleenikloridia, sekoitettiin 3,5 g:n kanssa tuoretta $AlCl_3$:a. Seosta sekoitettiin useita tunteja, jolloin suurin osa aineesta oli reagoinut. Sekoitettaessa yön ajan muodostui jonkin verran klooriaktonia. Aine kaadettiin seokseen jäitä/37 % HCl:ää, ja uutettiin lisätyllä metyleenikloridilla. Liuottimen haihduttamisen jälkeen, tislaamalla kuulaputkessa saatiin 2,9 g öljyä, jota käsiteltiin HPLC:n avulla seoksella 6 % etyyliasetaattia sykloheksaanissa, jolloin saatiin 1,8 g tuotetta,

joka sisälsi lähtöainetta ja klooriaktonia. Tämä erotettiin tislaamalla kuulaputkessa keräämällä lähtöaine fraktiona 1 132°C:seen asti 1 mm:n vakuumissa. Fraktio 2, kp. 132-175°C 1 mm:n vakuumissa, on haluttua tuotetta; n_D^{25} = 1,5175.

Analyysi, laskettu yhdisteelle $C_{17}H_{16}Cl_2F_3N_3O_3$:
C, 46,59; H, 3,68; N, 16,18;
saatu: C, 46,80; H, 3,75; N, 16,01.

TAULUKKO 2

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
40	3-pyridiinikarbonyylikloridi, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-	83-84°C		
41	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-(1-atsetidinyylikarbonyyli)-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	94-96°C		
42	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-(1-atsetidinyylikarbonyyli)-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	100-101°C		
43	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-(1-atsetidinyylikarbonyyli)-4-(syklopropyylimetyyli)-2-(difluorimetyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	123-124°C		
44	3-pyridiinikarbotiohappo, 4-(syklopropyylimetyyli)-2-(difluorimetyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, S-metyyliesteri	113-114°C		
45	3-pyridiinikarboksiamidi, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-	217-218°C		
46	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[(4-syaani-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	74-76°C		

TAULUKKO 2 (jakuu)

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
47	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[(4-kloori-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	75-76°C		
48	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(4-metoksi-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	60-62°C		
49	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, 2-fluorietyyliesteri			1,4830
50	3-pyridiinikarboksyylihappo, 4-(syklopropyylimetyyli) 2-(difluorimetyyli)-5-[(3-etyyli-1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, seoksena metyyli-4-(syklopropyylimetyyli)-2-(difluorimetyyli)-5-[(5-etyyli-1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatin kanssa			1,4955
51	3-pyridiinikarboksyylihappo, 4-(syklopropyylimetyyli) 2-(difluorimetyyli)-5-(4-nitro-1H-pyratsol-1-yyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	99-100°C		
52	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(3-fluori-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri		120°C @ 0,47 mm Hg	

TAULUKKO 2 (jakuu)

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
53	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(3-etyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, seoksena metyyli-2-(difluorimetyyli)-5-[(5-etyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatin kanssa			1,4845
54	3-pyridiinikarboksyylihappo, 4-(syklopropyylimetyyli)-2-(difluorimetyyli)-5-[3-(1-metyylietyyli)-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, seoksena metyyli-4-(syklopropyylimetyyli)-2-(difluorimetyyli)-5-[5-(1-metyylietyyli)-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatin kanssa			1,4898
55	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-[(4-nitro-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	90-91°C		

TAULUKKO 2 (jakuu)

Esimerkki	Nimi	Sp. (°C)	Kp. (°C)	n_D^{25}
	3-pyridiinikarbotiohappo, 4-syklobutyyli-2-(difluorimetyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, S-metyyliesteri			1,5349
	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[[3-(dimetoksimetyyli)-1H-pyratsol-1-yyli]karbonyyli]-2-(metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri			1,484
	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[[3-formyyli-1H-pyratsol-1-yyli karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri	97-97,5		
	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[[3-(difluorimetyyli)-1H-pyratsol-1-yyli]karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri			1,474
	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[[3-(hydroksimetyyli)-1H-pyratsol-1-yyli]karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri.			1,4974

Esimerkkejä ennen pintaan nousua tehoavista herbisideistä

Kuten edellä on huomautettu, tämän keksinnön yhdisteiden on todettu olevan tehokkaita herbisideinä, erityisesti ennen pintaan nousua tehoavina herbisideinä. Taulukoihin A ja B on koottu tulokset kokeista, jotka on suoritettu tämän keksinnön yhdisteiden herbisidisen vaikutuksen määrittämiseksi ennen pintaan nousua. Taulukoissa A ja B käytetyt herbisidiset tehokkuusarvot määritettiin asteikon mukaisesti, joka perustui kunkin kasvilajin ehkäisyprosenttiin. Herbisidisten tehokkuusarvojen symbolit taulukoissa A ja B on määritetty seuraavasti:

Ehkäisy-%	Tehokkuusarvo
0-24	0
25-49	1
50-74	2
75-100	3
Ei istutettu	-
Lajit istutettu, ei arvoja	N tai nollakoe

Eräiden tämän keksinnön yhdisteiden osalta arvot oli alunperin ilmoitettu estymisprosenttina (tai kontrolli) 10 %:n lisäyksin. Milloin tätä systeemiä on käytetty, prosenttiarvot on muutettu matetaattisesti edellä mainituksi ekvivalentti-systeemiksi käyttämällä edellä olevaa korrelaatiotaulukkoa.

Vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua

Eräs ennen pintaan nousua suoritettu koesarja suoritettiin seuraavasti:

Pintamaata pantiin kaukaloon ja puristettiin 0,95-1,27 cm:n syvyyteen kaukalon yläreunasta. Maan pintaan pantiin edeltäkäsin määrätty lukumäärä siemeniä kustakin useista yksisirkkaisista ja kaksisirkkaisista yksivuotisista kasvilajeista ja/tai erilaisten monivuotisten kasvilajien vegetatiivisista kasvannaisista. Maa, joka tarvittiin kaukalon täyttämiseen siementämisen tai vegetatii-

visten kasvannaisten lisäämisen jälkeen, punnittiin toiseen kaukaloon. Tunnettu määrä koeyhdistettä liuotettiin tai suspendoitiin orgaaniseen liuottimeen tai veteen ja lisättiin, asetonin tai veden ollessa kantajana, sekoittamalla perusteellisesti tämän pintamaan kanssa, ja herbisidi/maaseosta käytettiin aikaisemmin valmistetun kaukalon pintakerroksena. Alla olevassa taulukossa A aktiivisen aineosan määrä oli ekvivalenttinen levitysmäärän 11,2 kg/ha kanssa. Käsittelyn jälkeen kaukalot siirrettiin kasvihuoneen telineeseen, jossa niitä kasteltiin tarvittaessa kohtuullisen kosteuden saamiseksi itämistä ja kasvamista varten.

Suunnilleen 10-14 päivää (tavallisesti 11 päivää) istutuksen ja käsittelyn jälkeen tarkastettiin kaukalot ja tulokset merkittiin muistiin. Eräissä tapauksissa suoritettiin toinen tarkastus noin 24-28 päivää siementämisen ja käsittelyn jälkeen, ja nämä tarkastukset on osoitettu seuraavissa taulukoissa "punnan" merkillä (#) heti esimerkin numeron jälkeen.

Kasvilajit, huomioituina tavallisesti rikkaruohoina, joita oli käytetty yhdessä ennen pintaan nousua suoritetussa aktiivisuus-koesarjassa, joiden osalta arvot on esitetty taulukossa A, on identifioitu kirjainotsikoin, jotka on painettu vinoon asentoon sarakkeiden yläpuolelle seuraava selityksen mukaisesti:

CATH - Canada-ohdake*
COBU - sappiruoho
VELE - samettilehti
MOGL - päivänsini
COLQ - yleinen jauhosavikka
PESW - Pennsylvanian katkera tatar
YENS - keltainen Nutsedge*
RHJG - juurakosta kasvanut Johnsonruoho*
SEJG - siemenestä kasvanut Johnsonruoho
RHQG - juolavehnä*
DPBR - kattokattara
BYGR - tallipiharuoho
ANBG - yksivuotinen siniruoho
INMU - int. sinappi
WIBW - villitattari

Taulukossa A ensimmäisessä sarakkeessa on kokeillun yhdisteen levitysmäärä kg/ha. Tarvittaessa alaviitteet on esitetty taulukon lopussa.

TAULUKKO A

Esim. nro	Määrä kg/ha	Y e n s	A n b g	S e j g	D o b r	B y g r	M o g r	C o b l	V o u l	I e n e	W i a u	C a o w	C o e h	P e h t	R e h q	R h j g
1	11.2100	1			3	3	3	1	3			3	3	3	3	1
2	11.2100	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	3
3	11.2100	1			-	3	3	0	3			3	3	3	3	3
4	11.2100	0			3	3	2	0	3			0	3	3	2	3
5	11.2100	2			3	3	3	2	3			3	3	3	3	3
6	11.2100	2			3	3	3	3	2			3	3	3	3	2
7	11.2100	0			3	3	3	1	3			3	3	3	2	0
8	11.2100	3			2	3	3	2	3			3	3	3	3	0
9	11.2100	1			3	3	3	0	2			0	3	3	3	3
10	11.2100	2			3	3	3	3	3			3	3	3	3	0
11	11.2100	2			3	3	3	0	3			0	3	3	3	3
12	11.2100	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	3
13	11.2100	2			3	3	3	3	3			3	3	3	3	0
14	11.2100	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	0
15	11.2100	0			1	3	2	0	2			0	3	3	2	0

TAULUKKO A

Esim. nro	Määrä kg/ha	Y e n s	A n b g	S e j g	D o b r	B y g r	M o g l	C o b u	V e l e	I n m u	W n i b w	C a t h	C o l q	P e s w	R e h q	R h j g
16	11.2100	3			3	3	3	1	3			0	3	3	3	3
17	11.2100	3			3	3	3	1	3			0	3	3	1	0
18	11.2100	2			3	3	3	1	3			0	3	3	3	0
19	11.2100	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	3
20	11.2100	1			3	3	3	1	3			0	3	3	3	3
21	11.2100	0			3	3	3	1	2			2	3	3	3	3
22	11.2100	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	0
23	11.2100	1			3	3	2	0	2			3	3	2	3	0
24	11.2100	0			3	3	2	0	3			3	3	3	3	0
25	11.2100	1			3	3	3	1	3			3	3	3	3	0
26	11.2100	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	3
27	11.2100	1			3	3	1	0	2			2	3	3	3	3
28	11.2100	0			3	3	3	0	2			3	3	3	3	3
29	11.2100	2			3	3	3	0	2			0	3	3	3	3
30	11.2100	0			0	0	0	0	0			0	2	0	0	0

TAULUKKO A

Esim. esim.	Määrä kg/ha	Yens	Anbsg	Sejgg	Doyr	Bogrr	Mgrl	Cobu	Vole	Inu	Wnib	Cta	Colh	Pesq	Rhwg	Rhjg
31	11.2100	0			0	1	0	0	0			0	0	1	0	0
32	11.2100	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	3
33	11.2100	0	3	3	3	3	2	1	3	3	3					
34	11.2100	0	3	3	3	3	3	0	3	3	3					
35	11.2100	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
36*	11.2100	0	3	3	2	3	3	0	3	3	3					
37	11.2100	1	3	3	3	3	3	2	3	3	3					
38	11.2100	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
39	11.2100	0			3	3	2	0	2			1	3	3	3	1
40	11.2100	0	3	3	3	3	2	0	2	3	3					
41-	11.2100	0	3	3	2	3	3	0	2	2	1					
42-	11.2100	0	3	3	3	3	3	0	3	3	1					
43-	11.2100	0	3	3	3	3	3	2	3	3	1					
44@	11.2100	1			3	3	3	1	3			2	3	N	3	0
45+	11.2100	0	3	3	0	3	0	0	0	1	0					

TAULUKKO A

Esim. nro	Määrä kg/ha	Yens	Aneb	Sejg	Dog	Bygr	Mgr	Cbl	Vou	Ien	Wmu	Cib	Cat	Plh	Rse	Rqw	hjg
46+	11.2100	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3						
47+	11.2100	3	3	3	3	3	3	0	3	3	3						
48+	11.2100	2	3	3	3	3	3	0	3	3	3						
49+	11.2100	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3						
50	11.2100	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3						
51	11.2100	0	3	3	3	3	3	0	3	3	1						
52	11.2100	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3						
53	11.2100	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3						
54	11.2100	1	3	3	3	3	2	0	3	3	3						
55	11.2100	1	3	3	3	3	3	0	3	3	3						

TAULUKKO A

Esim. nro	Määrä kg/ha	Y e n s	A n b g	S e j g	D o b r	B y g r	M o g r	C o b l	V e l u	I n m e	W i b u	C a t w	C o l h	P e s q	R e q w	R h j g
56	11.2100	0	3	2	3	3	3	0	3	3	3					
57	11.2100	2	3	3	3	3	3	0	3	3	3					
58	11.2100	0	3	3	3	3	3	0	3	3	2					
59	11.2100	3	3	3	3	3	3	1	3	3	3					
60	11.2100	0	3	3	3	3	3	0	3	3	2					

* Mädäntynyt pilalle - IM, WB. Heikko itävyys - WB.
- Mädäntynyt pilalle - IM, WB.
@ Heikko SW- ja CA-itävyys.
+ Heikko itävyys - CB, SJ.
+ Mädäntynyt pilalle - IM, WB. Heikko itävyys - CB.

Vaikutus rikkaruohoihin ja viljoihin ennen pintaan nousua

Toisessa koesarjassa tämän keksinnön yhdisteiden vaikutusta ennen pintaan nousua kokeiltiin rikkaruohoihin viljakasvien läsnäollessa. Näissä kokeissa käytettiin seuraavaa menetelmää:

Pintamaa seulottiin 1/2 tuuman (1,27 cm) seulan läpi. Eräissä kokeissa pintamaahan lisättiin lannoitetta, kun taas toisia yhdisteitä koestettaessa lannoite jätettiin pois. Sen jälkeen seos steriloitiin altistamalla metyylibromidin vaikutukselle tai lämmittämällä.

Pintamaa-seos pantiin alumiini-kaukaloon ja puristettiin noin 1,27 cm:n syvyyteen kaukalon yläreunasta. Maan pintaan pantiin edeltäkäsin määrätty lukumäärä kustakin useista yksisirkkaisista ja kaksisirkkaisista kasvilajeista ja merkittävien erilaisten monivuotisten kasvilajien vegetatiivisista kasvannaisista. Maa, joka tarvittiin kaukalon täyttämiseen siementämisen tai vegetatiivisten kasvannaisten lisäämisen jälkeen, punnittiin toiseen kaukaloon. Tunnettu määrä koeyhdistettä liuotettiin tai suspendoitiin asetoniin tai sopivaan orgaaniseen liuottimeen 1 %:iseksi liuokseksi tai suspensioksi ja levitettiin peitemaahan halutun määräisenä ruiskua käyttäen. Ruiskutettu aine sekoitettiin perusteellisesti tämän pintamaan kanssa ja herbisidi/maa-seosta käytettiin aikaisemmin valmistetun kaukalon pintakerroksena. Kontrolli-kaukaloissa käytettiin peitekerroksena käsittelemätöntä maata. Vaihtoehtoisesti kaukalot voidaan peittää maakerroksella ja ruiskeliuos levitetään tasaisesti maan pintaan. Tätä jälkimmäistä menetelmää käytettäessä maininta "levitys pintaan" seuraa koearvoja. Alla olevassa taulukossa B käytetyn aktiivisen aineosan määrä on esitetty taulukossa. Käsittelyn jälkeen kaukalot siirrettiin kasvihuoneen telineeseen. Kuhunkin kaukaloon lisättiin kosteutta tarvittaessa itämisen ja kasvun varmista-

miseksi. Kunkin lajin kasvua tarkkailtiin ja tarvittaessa tehtiin korjaustoimenpiteitä (kasvihuoneen kostutus, höynteismyrkky-käsittely, ja näiden kaltaisia toimenpiteitä).

Suunnilleen 10-14 päivää (tavallisesti 11 päivää) istutuksen ja käsittelyn jälkeen tarkkailtiin kaukalot ja tulokset merkittiin muistiin. Eräissä tapauksissa suoritettiin toinen tarkastus (tavallisesti 24-29 päivää siementämisen ja käsittelyn jälkeen, joskin tämä aikaväli riippui tarkastajan harkinnasta), ja nämä tarkastukset on osoitettu seuraavissa taulukoissa "punnan" merkillä (#) heti esimerkin numeron jälkeen.

Arvot ennen pintaan nousua rikkaruohojen osalta viljakasvien läsnäollessa on esitetty seuraavassa taulukossa B. Näissä kokeissa kasvit on identifioitu seuraavien sarakkeiden otsikoiden mukaisesti, jotka on painettu vinoon asentoon kunkin sarakkeen yläpuolelle, ensimmäisen sarakkeen merkitessä koeyhdisteen käyttömäärää kg/ha:

SOBE - soijapapu	VELE - samettilehti
SUBE - sokerijuurikas	DOBR - kattokattara
WHEZ - vehnä	PRMI - proso-hirssi
RICE - riisi	BYGR - tallipiharuoho
GRSO - viljadurra	LACG - suuri verihirssi
COBU - sappiruoho	CRFT - vihreä puntarpää
WIBW - villitattari	CORN - maissi
MOGL - päivänsini	COTZ - puuvilla
HESE - hamppu Sesbania	RAPE - rapsi (öljysiemen)
COLQ - yleinen jauhkosavikka	JIWE - hulluruoho
PESW - Pennsylvanian katkera tatar	

Kuten edellä, alaviitteet on esitetty taulukon lopussa.

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeetz	Coapeu	Ravezw	Cowbel	Wibwel	Mogeee	Hoswee	Jiewee	Vehzee	Wirzee	Rolezz	Gocezz	Cosezz	Dorezz	Pobezz	Brmezz	Lygezz	Gacezz	Sufezz	Crbezz	Pelezz	Oesezz
1*	5.6050	3		2	2	3	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
*	1.1210	2		0	1	0	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
*	0.5605	1		0	1	0	3		2	1	2	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
*	0.2803	0		0	1	0	1		0	0	1	2	1	1	3	3	3	3	1	2	3	3	3
*	0.1401	0		0	0	0	1		0	0	2	1	0	0	2	3	2	3	1	3	3	3	3
*	0.0701	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	0	0	0	0	0
*	0.0350	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
*	0.0175	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
*	0.0087	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	5.6050	3		3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.6050	3		3	3	3	3		3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3		2	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3		2	3	3	3		3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3
-	1.1210	3		3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
-	0.5605	3		3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

TAULUKKO B.

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sinebrychoff Export	Carlsberg Tuborg	Royal Unibrew	Carlsberg Finland	Wiibroe	Mallasjuoma	Hartwall Export	Jaffa	Vichy	Whitbread	Royal Unibrew	Guinness	Carlsberg	Dortmunder	Pripps	Bryggeri	Lapin Kulta	Guinness	Sinebrychoff	Carlsberg Tuborg	Pripps
2	0.5605	3		1	3	3	3		3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3	3	3	
	0.5605	3		1	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		0	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		0	3	2	3		3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		1	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		1	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		2	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		0	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	3		2	2	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.1401	2		0	3	1	3		3	3	3	3	2	-	3	3	3	3	3	3	3	
	0.1401	2		0	3	3	3		3	3	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.0701	2		0	2	1	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.0701	3		0	3	0	3		3	2	2	3	1	-	3	3	3	3	3	3	3	
	0.0701	3		1	2	3	3		3	1	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sinebrychoff	Cocktail	Rantasipi	Cocktail	Wanha Mestari	Miedompi	Hedelmäinen	Jouhea	Vahva	Wanha Mestari	Rantasipi	Grand Cru	Cocktail	Dry	Pale	Bock	Lager	Grand Cru	Special	Cocktail	Pale
		bebida	tazeleme	pabuç	buruşuk	bubble	gözenek	sıvı	wet	leke	ezme	ezme	cam	sert	kuru	bira	malt	lager	gri	special	cam	bira
2	0.0701	3		0	3	3	3	3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3		
	0.0701	3		0	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3		
	0.0701	3		0	0	2	0	1	3	0	3	0	3	3	3	3	3	2	3	3		
	0.0701	3		1	3	3	1	2	2	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3		
	0.0701	3		3	0	1	3	3	2	3	3	2	2	3	3	3	3	2	2	3		
	0.0701	3		0	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3		
	0.0350	3		2	1	3	3	3	0	3	1	0	3	3	3	3	3	3	3	3		
	0.0350	0		0	1	0	2	2	1	2	2	0	3	3	3	3	3	2	3	3		
	0.0350	1		0	2	0	3	3	2	3	3	0	-	3	3	3	3	2	3	3		
	0.0175	0		0	2	0	3	2	0	1	1	0	-	3	3	3	3	3	3	3		
	0.0175	0		0	1	0	1	1	1	1	2	0	2	3	3	3	3	1	1	3		
	0.0175	0		1	1	3	3	3	0	3	2	0	3	3	3	3	3	3	3	3		
	0.0175	1		0	1	3	0	0	2	3	3	0	3	3	3	3	3	1	0	2		
	0.0175	2		N	1	2	2	3	0	3	3	0	2	3	3	3	3	1	2	3		
	0.0175	0		0	2	1	1	1	2	3	1	0	1	3	3	3	3	1	3	3		

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	S o b e	C o t z	R a p e	C o b u	W i b w	M o g l	H e s e	J i w e	V e l e	W e h e	R i c e	G r s o	C o r n	D o r r	P r b i	B y m r	L a g t	G r c g	S u f t	C o b e	P e l q	e s w
2	0.0175	1			0	2	0	3		3	1	3	0	0	3	3	3	3	3	2	2	3
	0.0175	0			0	0	0	0		0	1	0	1	0	0	0	3	3	3	0	2	2
	0.0175	2			0	0	1	0		3	1	3	3	0	1	3	3	3	3	0	0	3
	0.0087	0			0	0	0	1		1	0	0	0	0	1	3	3	3	3	0	1	2
	0.0087	0			0	1	0	1		2	0	0	2	0	-	3	3	3	3	1	3	3
	0.0044	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-	0.0044	0			2	0	3	1		0	0	2	0	0	1	3	3	3	3	0	0	3
	0.0044	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	N	0	0	1	2	0	0	3
	0.0044	0			0	0	0	0		0	1	0	2	0	0	1	2	1	3	0	0	1
	0.0044	0			0	0	0	3		0	0	3	0	0	0	3	0	3	1	3	2	3
	0.0044	0			0	N	0	1		0	0	1	0	0	1	2	2	3	3	0	2	1
	0.0044	0			0	0	0	0		0	0	1	0	0	0	3	3	3	3	1	1	2
	0.0044	0			N	1	0	0		0	0	3	0	0	0	2	1	3	3	0	3	3
	0.0021	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coazet	Raepeu	Coubuw	Wibole	Mobugl	Hoesee	Jieswe	Vieeel	Wehezz	Rieeee	Gozeco	Cesons	Dorrrb	Pomiig	Bygcrc	Lafgtf	Gubtee	Cerlqb	Pesws
3	5.6050	2		0	2	3	3		3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	2		0	1	1	3		3	3	3	3	2	2	3	3	3	3	2	3	3
	0.5605	0		0	1	1	2		2	1	1	3	1	0	3	3	3	3	1	3	2
	0.2803	0		0	0	0	1		1	1	1	2	0	0	2	2	3	3	0	3	2
	0.1401	0		0	0	0	1		0	0	0	2	0	0	2	1	2	3	0	1	1
	0.0701	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0
	0.0350	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0175	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0087	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	5.6050	1		0	3	2	3		3	2	2	2	2	2	3	3	3	3	2	3	3
	1.1210	0		0	1	0	0		2	1	1	1	0	3	3	3	3	3	1	3	3
	0.5605	0		0	1	0	0		0	0	0	1	0	2	N	3	3	2	0	2	3
	0.2803	0		0	1	0	0		0	0	0	0	0	1	0	2	2	2	0	0	3
	0.1401	0		0	1	0	0		0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
	0.0701	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	0.0350	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coztep	Roaeub	Coeuub	Wiwwbl	Mobgle	Hegsee	Jiswee	Vewlee	Wheeze	Riiecz	Gresoe	Ccsoor	Dobnrb	Pmirmg	Bgrgcf	Lyagtb	Araeel	Cuuoeq	Poeesw
5	5.6050	2		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	1		0	3	3	3	3	2	2	3	1	3	3	3	3	3	2	3	3	
	0.5605	1		0	2	3	3	3	2	2	3	1	3	3	3	3	3	2	3	3	
	0.2803	1		0	3	0	3	3	2	2	2	0	3	3	3	3	3	2	3	3	
	0.1401	0		0	0	0	0	2	1	1	2	0	2	N	3	3	3	0	2	3	
	0.0701	0		0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	N	3	3	3	0	1	2	
	0.0350	0		0	1	0	0	N	0	0	1	0	0	1	1	3	3	0	N	2	
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	N	
	0.0087	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
6	5.6050	3		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	1.1210	2		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.5605	1		0	3	3	3	3	3	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	1		0	2	1	3	3	1	1	3	1	2	3	3	3	3	2	3	3	
	0.1401	0		0	2	1	1	3	1	1	1	0	0	N	3	3	3	1	N	3	
	0.0701	0		0	2	0	1	1	0	1	1	0	1	3	3	3	3	N	N	3	

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coztet	Raapeet	Coubeet	Wibuet	Mogleet	Hesteet	Jeiseet	Veiweet	Wehleet	Riiezeet	Gecceet	Coseeet	Doonreet	Pooberet	Bormeet	Lygeeet	Gaircet	Sufeeet	Cobleet	Pesseet
6	0.0350	0		0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	N	2	3	3	0	0	2
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	N
	0.0087	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	2	0	0	0	0	0	0
7	5.6050	2		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	2		0	3	2	3	3	2	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	0		0	1	0	1	2	1	1	2	2	1	3	3	3	3	2	2	3
	0.2803	0		0	0	0	0	1	0	0	1	0	3	3	3	3	3	0	1	3
	0.1401	0		0	N	0	0	0	0	0	1	0	0	1	3	3	3	0	N	0
	0.0701	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	1	2	0	N	3
	0.0350	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	1	0	0	N
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	3
8	5.6050	2		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	2		0	3	2	3	3	2	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	1		0	3	1	3	3	2	2	2	1	3	3	3	3	3	2	3	3
	0.2803	0		0	3	0	3	2	1	2	2	0	3	3	3	3	3	1	3	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coazet	Raepeu	Coobuw	Wioblg	Mobbl	Hegsee	Jiewee	Vehlee	Wirezz	Rocese	Gcsoee	Ccrono	Dorbrr	Pymiii	Bargrr	Lygcgg	Sartft	Cuobee	Poelqq	Sewsww
8	0.1401	0			0	1	0	1		2	0	2	2	0	3	3	3	3	3	1	3	3
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	1	0	0	2	2	1	3	3	0	1	2
	0.0350	0			0	0	0	0		0	0	1	0	0	2	1	1	3	3	0	0	1
	0.0175	0			0	0	0	0		0	0	1	0	0	1	1	2	3	3	0	0	1
9	5.6050	0			0	0	0	1		2	1	2	3	0	2	3	3	3	3	0	2	2
	1.1210	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
	0.5605	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.2803	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.1401	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0350	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0175	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	5.6050	3			1	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	2			1	3	3	3		3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	2			0	3	2	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeze	Coota	Raapeu	Coobuw	Mioblel	Hegbes	Jiesee	Vieewe	Wehlee	Rilcez	Gresee	Cooson	Dorrir	Pobbig	Lymmir	Larcrg	Sufgtf	Cobbte	Pelqq	Pesww
10	0.2803	1	0	3	1	3	3	2	3	3	1	3	3	3	3	3	1	3	3
	0.1401	0	0	1	0	3	3	1	2	3	0	3	3	3	3	3	1	3	3
	0.0701	0	0	0	0	2	2	1	2	3	0	3	3	3	3	3	0	2	3
	0.0350	0	0	0	0	1	2	0	1	2	0	2	3	3	3	3	0	2	3
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	3	3	0	N	3
11	5.6050	1	0	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	0	0	1	0	1	3	1	3	2	1	3	3	3	3	3	1	3	3
	0.5605	0	0	2	0	0	2	0	1	2	0	2	3	3	3	3	N	3	2
	0.2803	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	3	3	3	3	N	N	1
	0.1401	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	3	1	0	0	0
	0.0701	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	0.0350	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	5.6050	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	2	0	3	1	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coztoe	Raapeu	Coiboe	Wiboug	Moeles	Hegsee	Jiswee	Vehlee	Wiecez	Rigeze	Gsoeoo	Crrnor	Dooibr	Pyamir	Brrgeg	Lugtct	Sucfee	Cobbeq	Pelsew
12	0.5605	0		0	3	0	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	0		0	3	2	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	1	3	3	
	0.1401	0		0	3	0	2	2	1	2	3	1	3	3	3	3	3	1	2	3	
	0.0701	0		0	2	0	1	1	0	2	3	0	3	3	3	3	3	0	1	3	
	0.0350	0		0	0	0	1	1	0	1	3	0	2	3	3	3	3	0	1	3	
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	3	0	2	1	1	2	2	0	0	1	
	0.0087	0		0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	1	0	0	0	
	0.0044	0		0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	1	0	0	0	
13	5.6050	3		2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	1.1210	3		2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.5605	2		0	3	1	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	2		0	2	2	3	3	1	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.1401	0		0	3	1	3	3	1	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.0701	1		0	2	1	3	3	2	3	3	0	1	3	3	3	3	3	3	3	
	0.0350	0		0	1	0	0	2	0	3	3	0	1	3	2	3	3	2	3	3	

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Soybean	Cotton	Rape	Cowpea	Wheat	Maize	Hemp	Jute	Vetch	Wheat	Rye	Grass	Clover	Dandelion	Plantain	Barley	Lucerne	Grass	Sugar beet	Clover	Potato
13	0.0175	0		0	1	0	0	2	0	2	2	0	0	3	2	3	3	1	3	3
	0.0087	0		0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	1	3	0	1	1
14	5.6050	3		2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	2		0	3	2	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	1		0	3	0	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.1401	0		0	3	1	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3
	0.0701	0		0	1	1	2	1	0	1	3	0	3	3	3	3	3	1	3	3
	0.0350	0		0	0	0	2	2	0	2	3	0	3	3	3	3	3	1	2	3
	0.0175	0		0	1	0	0	0	0	0	3	0	2	3	2	3	3	0	2	2
	0.0087	0		0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	1	0	1	3	0	0	0
15	5.6050	2		0	2	2	3	3	1	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	0		0	2	0	1	3	0	2	2	0	0	3	2	1	3	N	N	2
	0.5605	0		0	2	0	0	1	0	0	2	0	0	1	0	0	3	N	N	1
	0.2803	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	2	0

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeze	Crotep	Cabeu	Wbuw	Mbgl	Hgse	Jswe	Vlee	Wecz	Reco	Gsor	Cbnr	Dmir	Pgrg	Bcft	Lfbe	Gblq	Scls	Pewo
15	0.1401	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0701	N		0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	1	0	0	0	0	0	0
	0.0350	0		0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	
16	5.6050	3		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	1.1210	0		0	3	1	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	
	0.5605	0		0	N	1	3	2	3	2	2	0	3	3	3	3	3	N	3	3
	0.2803	1		0	0	1	2	2	1	2	3	0	2	3	3	3	3	1	1	3
	0.1401	0		0	0	0	1	0	0	2	1	0	2	2	2	2	3	0	0	2
	0.0701	0		0	0	0	0	0	0	2	1	0	2	1	1	0	1	0	0	1
	0.0350	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	0.0087	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
17	5.6050	3		1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	2		0	3	3	3	3	1	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	N		N	3	1	2	2	0	3	2	1	2	3	3	3	3	1	2	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebe	Cotz	Rape	Cobe	Wiub	Mowl	Hige	Jise	Vie	Wie	Rie	Gec	Cis	Dor	Pon	Bri	Lam	Gig	Sic	Cuf	Poe	Pes
17	0.2803	0			1	0	0	0		1	0	3	1	0	2	3	3	3	3	0	0	3	
	0.1401	0			0	1	0	2		2	0	0	1	0	1	3	3	3	3	0	N	3	
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	1	
	0.0350	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	2	2	1	0	0	1	
18	5.6050	3			0	3	3	3		3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	N	3	
	1.1210	1			0	2	3	3		3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	
	0.5605	1			0	3	1	3		3	3	2	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	0			0	1	2	2		2	1	1	2	0	3	3	3	3	3	2	3	3	
	0.1401	0			0	0	0	0		0	1	3	1	0	3	3	3	3	3	0	2	3	
	0.0701	0			0	0	0	2		0	0	1	0	0	1	3	3	1	3	0	1	3	
	0.0350	0			0	0	0	1		0	1	3	1	0	2	3	3	2	1	0	0	2	
19	5.6050	3			3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	1.1210	3			2	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.5605	3			1	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	0.2803	2			0	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeze	Coatez	Racpe	Coabu	Wiowu	Mioel	Hegle	Jisee	Vesee	Wehez	Rilee	Gircze	Cosoo	Dorno	Porr	Bobri	Lymar	Gagig	Scrct	Cufte	Pyblq	Pesws
19	0.1401	1			0	3	0	1		1	2	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0701	1			0	3	0	3		3	2	2	3	0	2	3	3	3	3	2	3	3	
	0.0350	0			0	2	0	2		2	0	2	3	0	2	3	3	3	3	1	3	3	
	0.0175	0			0	0	0	1		1	0	2	2	0	1	3	3	3	3	0	1	3	
	0.0087	0			0	0	0	0		0	0	0	1	0	2	3	2	3	3	0	0	1	
	0.0044	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	1	3	3	0	0	0	
20	5.6050	3			1	3	0	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3	
	1.1210	0			0	3	0	2		2	1	2	3	1	2	3	3	3	3	0	2	2	
	0.5605	0			0	1	0	0		1	0	3	3	0	3	3	3	3	3	0	0	2	
	0.2803	N			0	0	0	0		0	0	1	1	0	0	0	3	3	3	0	0	0	
	0.1401	0			0	0	0	0		0	0	1	0	0	1	0	2	2	3	0	0	0	
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	1	0	0	0	0	0	2	3	0	0	0	
	0.0350	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	N	2	0	0	0	
	0.0175	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebertia	Coccoloba	Rauvolfia	Cordia	Welfia	Miconia	Hedyosmum	Jacaranda	Virola	Weinmannia	Rhamnus	Guarea	Cecropia	Dendropanax	Piper	Billia	Laetia	Guatteria	Sloanea	Cedrela	Pouteria
21	5.6050	1		0	2	1	3	3	0	3	3	0	2	3	3	3	3	2	3	3
	1.1210	0		0	2	1	1	2	0	1	1	0	0	3	2	3	3	1	2	2
	0.5605	0		0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	3	2	0	0	1
	0.2803	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	0.1401	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0701	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0350	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0
	0.0087	N		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0
22	5.6050	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3		1	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	3		0	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	3		0	3	2	3	2	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.1401	1		0	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0701	0		0	3	2	2	2	3	3	2	0	3	3	3	3	3	3	3	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coottez	Raapeet	Coeubu	Wibewu	Mobelu	Hegles	Jeiwee	Veeeee	Wehezz	Riloeo	Gerzeo	Cosoon	Dorbrr	Pomiii	Bayrrr	Lagrgg	Sarucc	Cofbtt	Pebleq	sw
22	0.0350	0			0	0	1	2		1	2	2	2	0	1	3	3	3	3	2	3	3
	0.0175	0			0	N	0	N		1	1	1	1	0	0	0	3	3	3	N	N	1
	0.0087	0			0	0	0	0		0	0	N	1	0	1	0	1	0	3	0	1	2
23	5.6050	3			0	3	3	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3
	1.1210	0			0	1	0	1		2	0	2	1	0	2	3	3	3	3	0	3	2
	0.5605	0			0	0	0	0		0	0	1	0	0	0	3	3	3	3	0	0	1
	0.2803	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
	0.1401	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	5.6050	0			1	3	1	2		3	3	1	3	2	3	3	3	3	3	1	3	3
	1.1210	0			0	2	0	1		1	1	1	2	0	3	3	3	3	3	1	2	3
	0.5605	0			0	1	0	0		0	0	0	0	0	1	1	3	3	2	0	1	0
	0.2803	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	N	0
	0.1401	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebetzia	Coatzia	Raepzia	Coeuzia	Wibwzia	Mioezia	Hiegzia	Jiesaia	Vieeaia	Wihelaia	Riiceaia	Gireeaia	Cooraaia	Dobnaaia	Pomiaaia	Bygraaia	Lagcaaia	Gaseaaia	Cuqlaaia	Pesaaia
24	0.0350	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	N	0
25	5.6050	3		0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3		0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	1		0	3	2	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	1		0	3	1	2	2	2	N	3	1	3	3	3	3	3	1	3	3	3
	0.1401	1		0	2	0	0	2	2	3	1	1	3	3	3	3	3	1	3	3	3
	0.0701	0		0	0	1	0	1	0	0	2	0	2	3	3	3	3	1	3	3	3
	0.0350	0		0	1	0	0	0	0	0	1	0	2	3	3	3	3	0	2	3	3
	0.0175	0		N	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	0	0	0	0
26	5.6050	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	3		1	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	3		1	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.1401	3		2	3	1	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebe	Cozt	Raep	Coeu	Wibw	Mowl	Hile	Jise	Vewe	Wele	Rhee	Gize	Cice	Dose	Pron	Brrr	Lyim	Gag	Sar	Cuf	Poe	Ele	Ps
26	0.0701	3			0	3	1	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0350	2			0	3	1	2		3	1	1	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0175	1			1	3	0	2		2	2	1	2	0	2	3	3	3	3	1	3	3		
	0.0087	1			0	3	0	1		2	1	1	1	0	2	3	2	3	3	0	3	3		
27	5.6050	2			0	3	2	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3		
	1.1210	0			0	3	0	2		3	0	1	1	1	1	3	3	3	3	2	3	3		
	0.5605	0			0	2	0	2		2	0	0	1	0	0	3	3	3	3	1	3	3		
	0.2803	0			0	2	0	0		0	0	0	0	0	0	3	2	3	3	0	3	1		
	0.1401	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	2	3	3	3	0	0	0		
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	1	3	3	1	0	0	0		
	0.0350	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0		
	0.0175	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0		
28	5.6050	3			0	3	2	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	1.1210	0			0	1	1	2		3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	0.5605	0			0	0	0	0		0	3	2	3	2	3	3	3	3	3	2	2	3		

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebertia acuminata	Cordia boissieri	Rauvolfia tetraphylla	Cordia gerascanthoides	Wedelia trilobata	Melochia pyramidata	Hibiscus furcellatus	Jacquemontia pentantha	Vernonia cinerea	Waltheria indica	Rhynchosia minima	Gliricidia sepium	Cassia occidentalis	Desmodium triflorum	Phyllanthus amarus	Boerhavia coccinea	Leucas martinicensis	Gomphrena celosioides	Sida acuta	Cleome viscosa	Portulaca oleracea
28	0.2803	0		0	0	0	0	0	1	2	1	0	2	3	3	2	2	2	0	2
	0.1401	0		0	N	0	0	0	0	1	0	0	3	2	2	0	1	N	N	1
	0.0701	0		0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	0.0350	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0087	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	5.6050	3		2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3		0	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	1		0	1	0	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	0		0	1	0	2	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.1401	0		0	1	0	1	2	2	2	2	0	3	3	3	3	3	3	2	3
	0.0701	0		0	N	0	0	0	2	2	1	N	3	3	3	3	3	N	3	N
	0.0350	0		0	0	0	0	0	2	1	0	0	2	3	3	3	2	0	0	0
	0.0175	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2	1	3	0	0	N	N

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebe	Cotz	Rape	Cobu	Wibw	Mogl	Hels	Jiwl	Vihe	Wihe	Rahe	Gecz	Cose	Dior	Pora	Bamb	Lagr	Gyft	Sabe	Cuel	Pows
32	5.6050	3			3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3			0	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.5605	3			0	3	1	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	3			0	3	2	3		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.1401	2			0	3	1	2		2	3	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0701	0			0	2	0	1		2	1	3	3	0	3	3	3	3	3	2	3	1
	0.0350	0			0	3	0	1		1	0	2	0	0	3	3	3	2	3	1	3	2
	0.0175	0			1	2	0	0		0	0	1	0	0	3	3	1	3	1	1	3	1
	0.0087	0			1	1	0	0		0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0
	0.0044	0			0	N	0	0		0	0	0	0	0	2	0	0	N	0	N	N	N
33	5.6050	3	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	1.1210	1	2	3	N	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3			
	0.2803	0	2	2	N	3	0	3	3	3	2	3	2	0	3	3	3	3	3			
	0.0701	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	3	3	1	3			

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebe	Cotz	Rape	Cobu	Wibw	Mogl	Hese	Jiee	Vewe	Wiee	Rehe	Gicz	Cose	Dior	Pobn	Brmr	Lyir	Gagr	Scft	Cube	Pole	Pesw
34	5.6050	3	0	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	1.1210	0	N	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3				
	0.2803	1	0	1	0	1	2	1	2	1	2	3	3	1	3	3	3	3	3				
	0.0701	0	N	0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0				
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0				
	0.0087	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0				
35	5.6050	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	1.1210	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	0.2803	3	0	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	0.0701	1	0	2	0	3	0	2	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3				
	0.0175	1	0	0	0	3	1	2	3	1	1	1	1	0	3	3	1	3	3				
	0.0087	1	0	0	0	2	0	2	1	1	1	0	2	0	3	3	N	3	2				
37	5.6050	3	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	1.1210	1	0	3	0	3	2	3	3	3	3	3	3	0	3	3	3	3	3				
	0.2803	1	0	0	1	2	0	0	2	0	2	0	0	0	3	3	3	3	3				

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebetze	Coapeubu	Racozeuw	Cowiblel	Mobegese	Hiesese	Jiesese	Vihelee	Wiecezee	Rirosee	Gocsrob	Cooneme	Dorrigr	Pyabmgt	Barycfe	Lurubqe	Gocoeqw	Spsesew	Cesesew	Pesesew
37	0.0701	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	3	0			
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0			
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
38	5.6050	3	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	1.1210	3	1	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3			
	0.2803	0	2	3	0	3	0	0	2	0	3	3	3	0	3	3	3	3	3			
	0.0701	0	1	0	0	3	0	0	N	0	1	1	1	0	3	0	3	3	2			
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0	2	0			
	0.0087	0	1	0	0	1	0	N	3	N	1	0	0	0	3	1	0	0	1			
39	5.6050	2			0	2	2	2		3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	1			0	2	0	1		1	1	2	2	0	3	2	2	3	3	1	3	2
	0.5605	0			0	N	0	0		0	0	0	3	0	2	3	3	3	3	0	N	1
	0.2803	0			0	0	1	0		0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	0.1401	0			0	1	0	0		0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0
	0.0701	0			0	0	0	0		0	0	0	0	0	1	0	0	0	N	0	0	0

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeze	Coztuw	Raepbwl	Coubeee	Wibuwee	Mobgsze	Hegsweo	Jeiwlnr	Vihecnn	Wiehezi	Rirocsg	Gorybmr	Cooraig	Dyaucfe	Pruobtq	Bcfbls	Gaeltw	Sucpoe	Cpeqs
40	5.6050	3	2	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	1	0	3	N	3	2	3	3	3	2	3	3	1	3	3	3	3	3	3
	0.2803	1	1	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0	1	3	3	0	3	3	3
	0.0701	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3	0	0
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41@	5.6050	3	3	3	N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
@	1.1210	3	3	0	N	3	2	0	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
@	0.2803	2	3	0	N	1	0	0	0	0	0	3	1	2	3	3	2	2	1	1
@	0.0701	2	1	0	N	N	0	N	N	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
42@	5.6050	3	2	3	N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
@	1.1210	3	2	3	N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
@	0.2803	1	2	1	N	3	1	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3
@	0.0701	0	0	0	N	0	0	0	1	0	0	3	1	1	1	1	3	3	3	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebe	Cotz	Rape	Cobu	Wiuw	Mobl	Hoge	Jise	Vile	Wiee	Rihe	Gocz	Cose	Dore	Pobn	Bory	Lorr	Gabi	Scgr	Cpte	Pese	qw
43@	5.6050	3	2	3	N	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
@	1.1210	3	2	3	N	3	2	1	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
@	0.2803	0	2	0	N	1	0	1	1	2	1	3	2	2	3	0	3	3	3				
@	0.0701	0	1	0	N	0	1	0	2	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0				
@	0.0175	0	0	0	N	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0				
@	0.0087	0	0	0	N	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
44+	5.6050	3	2	3	1	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
+	1.1210	3	3	3	1	3	3	3	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3				
+	0.5605	3	0	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3				
+	0.2803	3	0	3	0	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
+	0.1401	3	N	3	0	2	1	1	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3				
+	0.0701	1	1	3	0	1	1	1	2	1	2	2	1	0	3	3	3	3	3				
+	0.0351	2	2	3	0	1	0	N	1	2	2	1	1	0	3	2	3	3	3				
+	0.0175	0	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	0	0	3	0	2	3	3				

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	S o b e	C o t z	R a p e	C o b u	W i b w	M o g l	H e s e	J i w e	V e l e	W h e e	R i e z	G r c e	C o s o	D o r n	P r b r	B y m i	L a g r	G r c g	S u f t	C o b e	P e l q	w s
45	5.6050	0	0	0	N	2	0	0	2	0	0	0	1	0	3	3	N	3	1				
	1.1210	0	1	0	N	2	0	1	2	0	0	1	0	0	3	0	0	3	1				
	0.2803	N	0	1	N	1	N	0	1	0	N	N	N	N	1	0	0	1	N				
50	5.6050	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	1.1210	2	1	3	0	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	0.2803	1	0	2	N	2	0	0	2	1	3	1	3	1	3	3	3	3	3				
	0.0701	1	1	0	0	3	0	1	0	1	2	0	3	0	3	2	3	3	3				
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1				
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
51	5.6050	2	0	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	1.1210	0	0	2	0	3	0	2	3	2	2	3	3	0	3	3	1	3	3				
	0.2803	0	0	1	0	1	0	0	1	1	1	1	0	0	3	1	0	3	3				
	0.0701	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sb	Co	Ra	Co	Wu	Mw	Hl	Je	Vi	We	Rh	Gi	Cr	Do	Po	Bo	Lr	Gy	Sa	Cr	Pu	oe
52	5.6050	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	3	1	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0701	1	0	3	0	3	0	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0175	0	0	0	0	3	0	0	1	0	1	2	1	0	3	3	3	3	3	3	3	3	1
	0.0087	0	N	0	0	0	0	0	0	1	1	0	2	0	1	3	1	1	2	3	3	3	2
53	5.6050	3	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.1210	2	0	3	0	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.2803	0	0	1	0	2	0	1	1	1	3	1	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.0701	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	1	1	1	3	3	3	3	3
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coztu	Rapeew	Cobuee	Wibwee	Mogleee	Hesoee	Jiewee	Vehlee	Wihezz	Rieeee	Gocsee	Cooner	Dorbri	Pyamir	Larggt	Gucfte	Cubles	Pesqw
54+	5.6050	3	1	3	N	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
+	1.1210	2	1	3	N	3	1	3	1	1	1	3	3	2	3	3	3	3		
+	0.2803	0	1	1	N	0	1	0	0	0	1	1	3	0	3	2	2	3	2	
+	0.0701	0	0	0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
+	0.0175	0	0	0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
+	0.0087	0	N	0	N	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
55	5.6050	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	1.1210	0	0	3	0	3	2	1	3	1	2	3	3	1	3	3	3	3	3	
	0.2803	0	0	0	N	0	0	0	1	0	0	2	0	0	3	3	0	3	3	
	0.0701	0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

TAULUKKO B

Esim. nro	Määrä kg/ha	Scoebeze	Crotzeeu	Rapeewwe	Cobeeeee	Wibeeeze	Mogeeeeo	Hesceeen	Jowleeri	Vieeeeor	Wehiiiir	Rilehiro	Gecieeoo	Cesseeor	Dorreeyr	Pobmeeea	Bymgeeer	Lacfeeru	Gaseeeeo	Cuberqee	Pelsewe
55	0.0175	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0		
	0.0175	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0		

* Lusteruoho korvaa kattokattaran.

¬ Päivänsinin ja sappiruohon itävyys tai pintaan nousu heikkoa.

@ Ei arvoja päivänsinin osalta heikosta pintaan noususta johtuen.

+ Riisi Heikkoa kokeessa kokonaisuudessaan.

+ Päivänsinin ja riisin kasvu vaihtelevaa.

Pintaan nousun jälkeen vaikuttavia herbisidiesimerkkejä

Vaikkakin, kuten edellä on mainittu, tämän keksinnön yhdisteet vaikuttavat pääasiallisesti ennen pintaan nousua kasvihuonekokeissa, siitä huolimatta monet näistä yhdisteistä vaikuttavat pintaan nousun jälkeen tehoavina herbisideinä. Vaikutus pintaan nousun jälkeen on parhaiten havaittavissa nuorten kasvien osalta, joita on käsitelty 1 1/2-2 lehtiasteella. Useimmissa seuraavissa kokeissa käytettiin suurempia ja kehittyneempiä kasveja.

Tämän keksinnön yhdisteiden pintaan nousun jälkeinen herbisidinen vaikutus osoitettiin kasvihuonekokein, ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa C. Taulukossa C käytetyt pintaan nousun jälkeiset herbisidiset aktiivisuusindeksit ovat seuraavat:

Vaikutus kasviin	Indeksi
Estyminen 0-24 %	0
Estyminen 25-49 %	1
Estyminen 50-74 %	2
Estyminen 75-99 %	3
Estyminen 100 %	4
Lajeja ei istutettu	- tai sokeakoe
Lajit istutettu, ei arvoja	N

Kuten ennen pintaan nousua koskevia arvojen osalta, eräille yhdisteille saatiin aluksi arviot vaikutuksesta kasviin suoraan estymisprosenttina 10 %:n lisäyksin. Tässä tapauksessa prosenttiarvo on muutettu edellä olevan asteikon mukaiseksi.

Pintaan nousun jälkeinen vaikutus rikkaruohoihin

Pintamaata pantiin kaukaloihin, joiden pohjassa oli reikiä ja puristettiin 0,95-1,27 cm:n syvyyteen kaukalon yläreunasta. Ennalta määrätty lukumäärä siemeniä kustakin useista yksisirkkaisista ja kaksisirkkaisista yksivuotisista kasvilajeista ja/tai monivuotisten kasvilajien vegetatiivisia kasvannaisia pantiin maahan ja

puristettiin maan pintaan. Siemenet ja/tai vegetatiiviset kasvannaiset peitettiin maalla ja tasoitettiin. Kaukalot pantiin sitten kasvihuoneen telineeseen ja kasteltiin tarvittaessa itävyyden ja kasvun varmistamiseksi. Kasvien saavutettua halutun iän (2-3 viikkoa), kukin kaukalo (kontrollikaukaloita lukuunottamatta) siirettiin suihkuhuoneeseen ja suihkutettiin suihkuttimella. Suihkeliuos tai -suspensio sisälsi noin 0,4 til.-% emulgointiainetta ja niin riittävän määrän kokeiltavaa kemikaalia, että aktiivisen aineosan levitysmääräksi saatiin 11,2 kg/ha käytettäessä liuosta tai suspensiota kokonaismäärin, jotka vastasivat arvoa 1870 l/ha (200 gallonaa/eekkeri). Keukalot palautettiin kasvihuoneeseen ja kasteltiin kuten aikaisemmin ja kasvien vauriot kontrollikaukaloiden kasveihin verrattuna tarkastettiin noin 10-14 päivän (tavallisesti 11 päivän) kuluttua ja eräissä tapauksissa suoritettiin tarkastus jälleen 24-48 päivän (tavallisesti 25 päivän) kuluttua ruiskutuksesta. Nämä jälkimmäiset tarkastukset on merkitty "punnan" merkillä (#) taulukon esimerkki-numeroiden sarakkeen jälkeen. Tässä koesarjassa käytetyt kasvilajit olivat samoja kuin ne, joita oli käytetty ensimmäisen ennen pintaan nousua koskevan koesarjan yhteydessä, ja kasvien identifiointitunnukset ovat samoja kuin taulukon A osalta esitetyt. Kuten edellä alaviitteet ovat taulukon lopussa.

TAULUKKO C

Esim. nro	Määrä kg/ha	Yens	Aneg	Sejg	Doog	Byrb	Mogr	Cogr	Vebl	Ienu	Wmue	Cbwe	Ctlh	Polq	Resw	Rehg	hqg
1	11.2100	0				0	0	0	0	0			N	0	0	0	0
2	11.2100	0				0	0	0	0	1			0	0	0	0	0
3	11.2100	0				0	0	1	1	0			0	0	0	0	N
4	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
5	11.2100	0				0	0	0	1	0			0	4	0	0	0
6	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
7	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
8	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
9	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	N
10	11.2100	0				0	0	0	0	0			N	0	0	0	0
11	11.2100	0				0	0	0	1	0			0	0	0	0	0
12	11.2100	0				0	3	0	1	0			0	4	1	0	0
13	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
14	11.2100	0				0	2	1	2	0			0	0	1	0	0
15	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	4	0	0	0
16	11.2100	0				0	1	1	1	1			N	0	0	0	0

TAULUKKO C

Esim. nro	Määrä kg/ha	Yens	Aneg	Sejg	Dojg	Bybr	Mogr	Cogl	Vbul	Ieme	Wnum	Cibw	Caht	Poeq	Rhsw	Rhqg	Rhjg
17	11.2100	0				0	0	0	1	1			0	1	1	0	0
18	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
19	11.2100	0				0	1	0	1	0			0	0	0	0	0
20	11.2100	0				0	1	0	0	0			0	0	0	0	0
21	11.2100	0				0	0	0	1	0			0	0	0	0	0
22	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
23	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
24	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
25	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	2	1	0	0
26	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	1	0	0	0
27	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
28	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	N	0	0	0
29	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
30	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
31	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0
32	11.2100	0				0	0	0	0	0			0	0	0	0	0

TAULUKKO C

Esim. nro	Määrä kg/ha	Yens	Aneb	Sejg	Doog	Bybr	Mogr	Cobl	Vule	Ieu	Wiw	Cah	Coq	Pel	Rhw	Rhg	Rhj
33	11.2100	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0						
34	11.2100	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0						
35	11.2100	0	0	3	0	2	2	0	1	1	2						
36*	11.2100	0	0	2	0	2	2	2	2	2	2						
37	11.2100	0	2	2	0	2	2	2	2	2	2						
38	11.2100	0	0	2	0	2	2	0	2	1	2						
39	11.2100	0			0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	
40	11.2100	0	0	2	0	1	2	0	2	2	1						
41	11.2100	0	0	1	0	2	2	0	2	2	2						
42	11.2100	0	0	2	0	0	1	0	2	2	2						
43	11.2100	0	0	2	1	2	1	0	2	1	1						
44¬	11.2100	0			0	2	0	2	1			0	0	N	0	0	
45	11.2100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
46@	11.2100	0	0	2	0	2	2	1	2	2	2						
47@	11.2100	0	0	2	0	2	2	2	2	2	2						
48@	11.2100	0	0	2	0	0	2	1	2	2	2						

TAULUKKO C

Esim. nro	Määrä kg/ha	Yens	Anbsg	Sejgg	Dobgr	Bygrr	Mogll	Cobul	Voeel	Inmeu	Wibuw	Catqh	Coeqw	Pshgg	Rqhgg	Rjgg
49@	11.2100	0	0	2	0	2	2	1	2	2	2					
50	11.2100	0	0	1	0	2	2	0	1	1	2					
51	11.2100	0	2	3	2	3	2	2	2	2	1					
52	11.2100	0	0	2	0	2	2	2	2	1	2					
53	11.2100	0	0	2	0	2	2	1	2	2	2					
54	11.2100	0	0	2	0	0	1	0	1	1	1					
55	11.2100	0	0	2	0	2	2	0	2	0	1					
56	11.2100	0	0	2	0	2	2	2	2	2	2					
57	11.2100	0	0	2	0	1	2	2	2	2	2					
58	11.2100	0	0	0	0	0	1	1	1	2	1					
59	11.2100	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0					
60	11.2100	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0					

* Mädäntynyt pilalle - IM, WB.

- Katkeran tatarin itävyys heikkoa.

@ Mädäntynyt pilalle - IM, WB. Heikko itävyys - CB.

Vaikutus rikkaruohoihin ja viljakasveihin pintaan nousun jälkeen

Tämän keksinnön yhdisteiden herbisidistä vaikutusta rikkaruohokasveihin kokeiltiin viljakasvien läsnä ollessa seuraavan menetelmän mukaisesti:

Pintamaa (lietesavimaa) seulotaan seulan läpi, jonka silmien aukot ovat 1,27 cm. Eräissä näistä kokeista maa sekoitettiin lannoitteen kanssa (1225 g/m^3 maata 12/5/9, jossa oli isobutylideeni-diureaa), kun taas toisissa kokeissa lannoitetta ei käytetty. Tämä seos on steriloitu höyryllä ja sitä pannaan sitten alumiinikaukaloihin, joiden syvyys on 6,985 cm, joiden pohjassa on kymmenen reikää, kukin läpimitaltaan 0,635 cm. Maaseos puristetaan 1,27 cm:n syvyyteen kaukalon yläreunasta. Ennalta määrätty lukumäärä siemeniä kustakin useista kaksisirkkaisista ja yksisirkkaisista yksivuotisista kasvilajeista ja/tai monivuotisten kasvilajien vegetatiivisia kasvannaisia pannaan maahan ja puristetaan maan pintaan. Siemenet ja/tai vegetatiiviset kasvannaiset peitetään 1,27 cm:n vahvuisella seoksella, jossa on 50 % pintamaata ja 50 % Kanadan rahkaturvesammalen, vermikuliitin ja kostutusaineen seosta. Kaukalot pannaan sitten kapillaarialustalle kavihuoneen telineelle ja kastellaan maan alapuolelta tarvittaessa. Kasvien saavutettua halutun kasvuasteen, kukin kaukalo (kontrollikaukaloita lukuunottamatta) siirretään suihkuhuoneeseen ja suihkutetaan suihkuttimella, joka toimii suihkutuspaineella 170,3 kPa (10 psig) taulukossa D mainituin aplikointimäärin. Suihkeliuoksessa on sellainen määrä emulgoivaa aineseosta (35 % dodekyylibentseenisulfonihapon butyyliamiini-suolaa ja 65 % mäntyöljyä, joka on kondensoitu etyleenioksidin kanssa suhteessa 11 moolia etyleenioksidia moolia kohden mäntyöljyä), että saadaan aikaan suihkeliuos tai -suspensio. Suihkeliuos tai -suspensio sisältää niin riittävän määrän kokeiltavaa kemikaalia, että aktiivisen aineosan käyttömäärät saadaan

vastaamaan määriä, jotka on esitetty alla olevassa taulukossa D levitettäessä liuosta tai suspensiota tämän kokonaismäärän ollessa 1870 l/ha (200 gallonaa/eekkeri). Kaukalot palautetaan kasvihuoneeseen ja kastellaan kuten edellä, ja kasvien vauriot kontrollikaukaloiden kasveihin verrattuna tarkastetaan noin 10-14 päivän (tavallisesti 11 päivän) kuluttua ja eräissä tapauksissa suoritetaan tarkastus jälleen 24-28 päivän (tavallisesti 25 päivän) kuluttua suihkuttamisesta. Nämä jälkimmäiset tarkastukset on merkitty "punnan" merkillä (#) taulukon esimerkki-numeroiden sarakkeiden jälkeen.

Seuraavassa taulukossa D selitykset, joita on käytetty kasvilajien identifioimiseksi, ovat samoja kuin ne, joita on käytetty edellä olevan taulukon B yhteydessä.

TAULUKKO D

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coztep	Racaeu	Cowbeu	Mobwel	Hogeee	Jesleee	Vewe	Wehezz	Rilecee	Gecsoo	Cdrnrr	Pobmir	Bgrgrr	Lgcgrr	Gfbtee	Scbleq	Cpesww
2	5.6050	1			1	2	0	1		0	1	1	1	2	1	1	2	3	0	1	2	N
	5.6050	3			2	2	1	3		3	2	1	2	3	1	1	3	2	2	1	3	N
	5.6050	2	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3	2	3	3	4	2			
	5.6050	2	2	3	2	3	2	3	2	2	2	1	2	3	1	2	2	3	2			
	1.1210	2	2	2	2	3	2	2	2	2	0	0	2	3	0	0	2	3	2			
	1.1210	2	3	3	1	3	3	3	2	3	0	0	2	3	0	0	3	3	2			
	1.1210	1			1	1	2	1		0	1	0	1	2	0	0	1	1	0	1	1	N
	1.1210	1			2	2	2	3		2	1	0	1	2	0	0	2	2	1	1	2	N
	0.5605	1			0	1	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2	N
	0.5605	1			1	2	1	1		1	1	0	1	2	0	0	1	1	2	1	1	N
	0.2803	0			0	1	0	0		1	0	0	0	1	0	0	1	2	1	1	1	N
	0.2803	1			0	0	0	0		0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	1	2	N
	0.2803	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	1	2	0	0	0	3	0			
	0.2803	2	3	3	2	2	2	3	2	3	0	1	1	2	0	0	0	3	0			
	0.1401	1			0	1	1	1		0	0	0	0	1	0	0	0	3	0	1	1	N
	0.1401	1			1	2	2	1		2	0	0	0	1	0	0	0	3	2	1	2	N

TAULUKKO D

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sobeet	Coztep	Roaeeu	Coeeuw	Wibbwl	Mobeee	Hegeee	Jisezz	Vweeee	Whleeo	Rieeon	Gheeor	Cerbir	Dooobg	Pobmrf	Bylgtb	Lagcte	Gsfbeq	Cuebls	Poeeew
2	0.0701	1			0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N
	0.0701	0			0	1	0	0		1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	N
	0.0701	1	2	2	0	0	1	3	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	N
	0.0701	1	1	2	0	0	1	2	2	1	0	0	0	1	0	0	0	3	0		
10	5.3808	2	2	2	2	3	2	2	3	2	0	1	0	1	2	2	1	3	0		
	5.3808	2	3	3	2	2	3	3	3	3	0	1	0	1	2	2	2	3	1		
	1.1210	2	2	2	2	2	2	2	2	3	0	0	0	3	0	2	1	3	1		
	1.1210	2	3	3	2	N	2	3	3	3	0	0	0	3	0	2	2	3	1		
	0.2803	1	2	2	2	1	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	1	3	0		
	0.2803	1	2	3	2	N	2	3	N	3	0	0	0	0	0	0	1	4	0		
	0.0701	1	1	1	0	1	1	2	1	2	0	0	0	1	0	0	0	3	0		
	0.0701	0	2	2	0	0	1	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0	3	0		
12	11.2100	2			2	1	1	2		2	0	0	0	2	1	1	1	2	2	1	1	1
	11.2100	3			3	1	3	3		3	1	0	1	3	2	2	2	2	2	2	2	2
	8.4075	2			3	2	2	2		3	1	0	2	3	1	1	2	2	1	1	2	1
	8.4075	1			2	1	1	2		2	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	1	1

TAULUKKO D

Esim. nro	Määrä kg/ha	S o b e	C o t z	R a p e	C o b u	W i b w	M o g l	H e s e	J i w e	V e l e	W h i e	R i c z	G r s e	C o o n	D o r r	P r b i	B y m r	L a r g	G r c f	S u b t	C o l e	P e s w
12	5.6050	2			3	2	2	3		3	0	0	2	3	1	2	2	2	1	1	3	1
	5.6050	1			2	1	1	1		2	0	0	0	1	0	0	2	0	1	0	1	0
	2.8025	2			2	1	1	2		2	0	0	0	2	0	0	1	2	1	1	1	0
	2.8025	1			3	1	2	2		3	0	0	1	3	1	1	2	2	2	1	2	1
	1.1210	1			1	1	1	1		1	0	0	0	1	0	2	1	1	1	0	1	0
	1.1210	1			2	0	1	2		2	0	0	0	2	1	3	1	2	1	0	0	0
13	5.3808	3	3	3	3	N	3	3	3	3	1	0	2	3	0	2	2	3	3			
	5.3808	2	2	3	2	2	2	3	2	3	0	0	2	3	0	0	2	3	2			
	1.1210	2	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0	1	1	0	0	1	3	1			
	1.1210	2	2	3	2	2	2	3	2	3	0	0	0	2	0	0	0	3	0			
	0.2803	2	3	3	2	N	2	3	3	3	0	0	0	0	0	0	0	3	0			
	0.2803	2	2	2	2	3	2	3	3	3	0	0	0	2	0	1	0	3	0			
	0.0701	1	1	2	0	2	2	2	2	3	0	0	0	0	0	0	0	3	0			
	0.0701	1	2	3	0	N	1	3	N	3	0	0	0	0	0	N	0	3	0			

TAULUKKO D

Esim. nro	Määrä kg/ha	Sebe	Coze	Rape	Cobu	Wewl	Mobe	Hoge	Jise	Vise	Wese	Rele	Gize	Cose	Dore	Poon	Bory	Lora	Gmgr	Scfi	Cobt	Pele	
22	5.0445	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	1	2	3	3	2	2	3	2				
	5.0445	2	2	2	2	2	2	2	3	2	1	2	2	3	2	2	2	3	2				
	1.1210	3	2	2	2	N	3	3	3	2	0	0	1	3	1	0	2	3	0				
	1.1210	2	2	2	2	3	2	2	2	2	0	0	1	3	1	1	2	3	0				
	0.2803	2	2	3	1	2	2	3	2	1	0	0	0	2	0	1	0	3	0				
	0.2803	2	1	2	2	2	2	2	2	1	0	0	0	2	0	1	0	3	1				
	0.0701	1	1	2	0	1	2	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	3	0				
	0.0701	2	2	2	0	1	2	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0				
35	5.6050	3	2	2	2	3	2	3	3	3	0	0	0	0	0	2	1	3	2				
	5.6050	3	3	4	4	3	3	4	4	4	0	0	0	0	0	2	1	3	2				
	1.1210	3	3	4	2	4	2	4	3	4	0	3	0	2	0	1	0	3	2				
	1.1210	3	2	2	2	3	2	3	3	3	0	2	0	2	0	0	0	3	1				
	0.2803	1	2	2	0	1	0	2	3	2	0	0	0	0	0	0	0	3	0				
	0.2803	N	2	3	0	2	0	2	4	3	0	0	0	0	0	0	0	3	0				

TAULUKKO D

Esim. nro	Määrä kg/ha	S b e	C t z	R p e	C b u	W b w	M g l	H s e	J w e	V l e	W e e	R e z	G e o	C s n	D r r	P b i	B m r	L g g	G c t	S f e	C b q	P l w	S e s
51*	5.6050	1	1	3	1	1	2	2	3	2	0	0	0	2	2	0	1	2	2				
*	1.1210	1	1	2	0	1	2	1	3	1	0	0	0	0	1	0	0	2	1				
*	0.2803	0	0	1	0	0	0	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0				

* Koodatut huomautukset mainittu ainoastaan havaitun suurimman määrän osalta.

Vertailua varten tämän keksinnön yhdisteiden kanssa valmistettiin seuraavia yhdisteitä ja koestettiin niiden aktiivisuus. Herbisidiset tehokkuusarvot on esitetty seuraavassa taulukossa.

Esimerkki	Nimi
61	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(4-morfolinyylikarbonyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
62	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(4-morfolinyylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
63	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-(1-atsiridinyylikarbonyyli)-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
64	3-pyridiinikarbotiohappo, 6-(difluorimetyyli)-5-[(4-jodi-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, S-metyyliesteri
65	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-(1H-bentsimidatsol-1-yylikarbonyyli)-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
66	3-pyridiinikarboksyylihappo, 6-(difluorimetyyli)-5-[(4-jodi-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
67	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[(4-bromi-3-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, seoksena metyyli-5-[(4-bromi-5-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatin kanssa

Esimerkki	Nimi
68	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[[3,5-bis(trifluorimetyyli)-1H-pyratsol-1-yyli]karbonyyli]-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
69	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[(4-bromi-3,5-dimetyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-2-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
70	3-pyridiinikarbonyylikloridi, 6-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-2-(trifluorimetyyli)-
71	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(4-jodi-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
72	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[(4-bromi-3-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri, seoksena metyyli-5-[(4-bromi-5-metyyli-1H-pyratsol-1-yyli)-karbonyyli]-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-3-pyridiinikarboksylaatin kanssa
73	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[(4-bromi-3,5-dimetyyli-1H-pyratsol-1-yyli)karbonyyli]-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
74	3-pyridiinikarboksyylihappo, 5-[[3,5-bis(trifluorimetyyli)-1H-pyratsol-1-yyli]karbonyyli]-2-(difluorimetyyli)-4-(2-metyylipropyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri

Esimerkki	Nimi
75*	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-4-[(1-metyylietyyli)amino]-5-(1H-pyratsol-1-yylikarbonyyli)-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri
76*	3-pyridiinikarboksyylihappo, 2-(difluorimetyyli)-5-[(1H-imidatsol-1-yyli)karbonyyli]-4-[(1-metyylietyyli)amino]-6-(trifluorimetyyli)-, metyyliesteri,

* aikaisemmin tunnettu yhdiste

Herbisidinen vaikutus rikkaruoho-kasveihin

Tavallisesti rikkaruohoiksi katsottavat kasvilajit, joita on käytetty seuraavissa koesarjoissa, on identifioitu sarakkeiden yläpuolella olevin kirjainotsikoin seuraavan selityksen mukaisesti:

A - Kanada-ohdake*
B - sappiruoho
C - samettilehti
D - päivänsini
E - yleinen jauhosavikka
F - Pennsylvanian katkera tatar
G - keltainen Nutsedge*
H - juolavehnä*
I - Johnson-ruoho*
J - kattokattara
K - tallinpiharuoho

*Kasvanut vegetatiivisista kasvannaisista.

Herbisidi-arvoja

Herbisidinen vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua

Esim. nro	kg/ha	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
61	11,2	0	0	1	0	3	1	0	3	0	0	3
62	11,2	0	0	1	3	3	3	0	3	3	3	3
63	11,2	0	0	2	1	3	0	0	3	0	2	3
64	11,2	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	3
65	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
66	11,2	1	0	1	1	3	3	0	3	0	3	3
67	11,2	0	0	0	2	0	3	0	0	1	0	3
68	11,2	0	0	0	3	3	2	1	0	0	0	3
69	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
70	11,2	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	3
71	11,2	0	1	3	2	3	3	1	3	3	3	3
72	11,2	0	0	1	2	3	3	0	3	3	3	3
73	11,2	0	0	1	1	3	3	1	3	0	3	3
74	11,2	3	0	1	1	2	0	1	0	3	3	3
75	11,2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
76	11,2	2	0	3	3	3	3	0	3	3	3	3

Herbisidi-arvoja

Vaikutus rikkaruohoihin pintaan nousun jälkeen

Esim. nro	kg/ha	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
61	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
62	11,2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
63	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
64	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
66	11,2	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
67	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
68	11,2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
69	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
70	11,2	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1
71	11,2	0	2	1	1	0	1	0	0	0	0	0
72	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
73	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
74	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
75	11,2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
76	11,2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Kasvilajit, joita käytettiin seuraavissa vertailukokeissa olivat seuraavat:

L - soijapapu
M - sokerijuurikas
N - vehnä
O - riisi
P - durra
B - sappiruoho
Q - villitattari
D - päivänsini
R - hamppu Sesbania
E - jauhosavikka
F - katkera tatar
C - samettilehti
J - kattokattara
S - hirssi
K - tallinpiharuoho
T - verihirssi
U - vihreä puntarpää
V - maissi

Herbisidi-arvoja (jatkoa)

Vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua viljakasvien yhteydessä

Esim. nro	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T	U	V
65	5.6	0	N	2	3	3	0	N	0	1	3	3	1	3	3	3	3	3	1
	1.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	2	3	2	0
	0.56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.035	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0182	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
66	5.6	0	1	0	1	0	0	2	0	0	1	1	0	3	1	2	3	3	0
	1.12	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	N	0	0	0	0	0	0	0
	0.56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Herbisidi-arvoja (jatkoa)

Vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua viljakasvien yhteydessä

Esim. nro	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T	U	V
61	5.6	1	1	1	1	1	0	2	1	1	3	1	0	3	3	2	3		
	1.12	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	1		
	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
62	5.6	3	3	0	2	3	1	2	3	3	3	2	0	3	3	3	3		
	1.12	0	0	0	0	2	0	2	1	1	3	2	0	3	3	3	3		
	0.28	0	1	0	0	0	0	2	1	0	2	1	0	1	2	2	3		
	0.056	0	0	0	0	0	0	1	2	0	2	0	0	1	1	0	0		
	0.0112	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	1	0	0	0		
63	5.6	2	3	2	3	3	0	3	0	3	3	3	3	-	3	3	3	3	2
	1.12	0	1	0	1	2	0	0	0	1	3	3	1	-	3	3	3	3	1
	0.56	0	1	0	2	3	0	2	0	0	3	3	1	-	3	3	3	3	1
	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	-	3	1	3	3	0
	0.14	0	0	0	0	0	2	1	0	0	2	1	0	-	1	0	3	3	0
64	5.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	1	1	3	3	0
	1.12	1	N	0	0	0	0	1	0	0	2	2	1	1	0	N	2	1	0
	0.56	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
	0.28	0	N	0	0	0	0	1	0	0	N	1	0	0	0	0	0	0	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	N	0	0	N	1	0	1	0	0	0	0	0

Herbisidi-arvoja (jatkoa)

Vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua vilja-kasvien yhteydessä

Esim. nro	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T	U	V
67	5.6	0	1	3	3	3	0	0	0	1	0	3	1	3	3	3	0	3	0
	1.12	0	N	0	0	1	0	0	0	1	N	0	1	0	0	1	0	0	0
	0.56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.28	0	0	0	0	0	0	N	0	0	N	0	0	0	0	1	0	0	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	0	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
68	5.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	1.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
69	5.6	0	0	0	2	3	0	0	0	0	0	1	1	1	2	3	3	3	0
	1.12	0	0	0	0	N	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.56	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.28	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.14	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Herbisidi-arvoja (jatkoa)

Vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua viljakasvien yhteydessä

Esim. nro	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T	U	V
72	5.6	0	1	0	0	3	0	1	0	0	2	2	1	3	3	3	3	3	0
	1.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	0	3	2	0
	0.56	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.035	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
73	5.6	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	0
	1.12	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.56	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.28	0	0	0	0	0	0	N	0	0	N	0	0	0	0	0	2	0	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.035	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Herbisidi-arvoja (jatkoa)

Vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua viljakasvien yhteydessä

Esim. nro	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T	U	V
74	5.6	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	-
	1.12	3	3	3	3	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	-
	0.56	3	3	3	1	N	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	-
	0.28	3	3	2	1	3	0	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	-	-
	0.14	2	2	1	0	3	0	2	2	2	3	2	2	3	3	3	3	-	-
	0.07	0	2	0	0	2	0	2	N	1	3	2	2	3	3	3	3	-	-
	0.035	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	2	1	0	3	3	3	-	-
	0.0182	0	0	0	1	0	0	1	0	0	3	3	0	-	3	0	3	3	0
	0.009	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	1	0	2	3	0
75	5.6	2	2	0	0	1	1	0	3	3	3	2	1	2	2	3	3	-	-
	1.12	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	2	2	3	3	-	-
	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-	-
	0.056	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	0.0112	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-

Herbisidi-arvoja (jatkoa)

Vaikutus rikkaruohoihin ennen pintaan nousua viljakasvien yhteydessä

Esim. nro	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T	U	V
70	5.6	1	3	3	3	3	0	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2
	1.12	1	3	2	3	3	0	3	0	3	3	3	2	3	3	3	3	3	0
	0.56	0	1	1	2	2	0	1	0	1	3	3	1	3	3	3	3	3	1
	0.28	0	N	0	0	0	0	N	0	0	3	3	2	3	3	2	3	3	0
	0.14	0	N	0	0	0	0	2	0	0	N	1	0	2	1	1	3	3	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0
	0.035	0	0	0	0	0	0	N	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0182	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.009	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
71	5.6	1	2	3	3	3	0	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2
	1.12	0	0	2	1	2	0	0	0	1	3	3	2	3	3	3	3	3	0
	0.56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	3	3	2	3	3	0
	0.28	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2	2	1	3	1	0
	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0	0	0	0	0	1	0	0
	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.035	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0182	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Näistä arvoista voidaan nähdä, että tässä suojattavaksi vaadittujen yhdisteiden aktiivisuus on huomattavasti suurempi kuin läheisten sukulaisyhdisteiden, ja että eräät ovat pääasiallisesti saman arvoisia kuin alalla aikaisemmin tunnettu esimerkin 47 yhdiste.

Tämän keksinnön herbisidiset yhdistelmät, mukaan lukien konsentraatit, jotka edellyttävät laimentamista ennen käyttöään, voivat sisältää ainakin yhtä aktiivista aineosaa ja apuainetta nesteen tai kiinteän aineen muodossa. Yhdistelmiä valmistetaan sekoittamalla aktiivista aineosaa apuaineen, laimentimet, täyteaineet, kantajat, ja säätelyaineet mukaan lukien, kanssa yhdistelmien saamiseksi hienojakoisten erillisten kiinteiden aineiden, rakeiden, pillereiden, liuosten, dispersioiden tai emulsioiden muodossa. Täten uskotaan, että aktiivista aineosaa voidaan käyttä apuaineen kuten hienojakoisen kiinteän aineen, orgaanista alkuperää olevan nesteen, veden, kostutusaineen, dispergointiaineen, emulgointiaineen tai minkä tahansa sopivan näiden yhdistelmän kanssa.

Sopivien kostutusaineiden joukkoon uskotaan voitavan sisällyttää alkyylibentseeni- ja alkyylinaftaleenisulfonaatit, sulfatoidut rasva-alkoholit, amiinit tai happoamidit, natriumisotionaatin pitkäketjuiset happoesterit, natriumsulfosukkinaatin esterit, sulfatoidut tai sulfonoidut rasvahappoesterit, kiviöljysulfonaatit, sulfonoidut kasvisöljyt, ditertiääriset asetyleeniglykolit, alkyylifenolien (erityisesti iso-oktyylifenolin ja nonyylifenolin) polyoksietyleeni-johdannaiset ja heksitolianhydridien (esimerkiksi sorbitaanin) mono-korkeampien rasvahappoesterien polyoksietyleeni-johdannaiset. Ensisijaisia dispergointiaineta ovat metyyliselluloosa, polyvinyylialkoholi, natriumligniinisulfonaatit, polymeeriset alkyylinaftaleenisulfonaatit, natriumnaftaleenisulfonaatti, ja polymetyleeni-bisnaftaleenisulfonaatti.

Kostuvia jauheita ovat veteen dispergoituvat yhdistelmät, jotka sisältävät yhtä tai useampaa aktiivista aineosaa, inerttiä kiinteää täyteainetta ja yhtä tai useampaa kostutus- ja dispergointiainetta. Inertit kiinteät täyteaineet ovat tavallisesti alkuperältään epäorgaanisia kuten luonnon savimaat, piimaa ja synteettiset piidioksidi-pohjaiset epäorgaaniset aineet ja näiden kaltaiset aineet. Esimerkkejä sellaisista täyteaineista ovat kaoliniitit, attapulgiitti-savimaa ja synteettinen magnesiumsilikaatti. Tämän keksinnön kostuvat jauheyhdistelmät sisältävät tavallisesti noin 0,5-60 osaa (ensisijaisesti 5-20 osaa) aktiivista aineosaa, noin 0,25-25 osaa (ensisijaisesti 1-15 osaa) kostutusainetta, noin 0,25-25 osaa (ensisijaisesti 5-50 osaa) inerttiä kiinteää täyteainetta, kaikkien osien ollessa paino-osia koko yhdistelmästä. Tarvittaessa noin 0,1-2,0 osaa kiinteästä inertistä täyteaineesta voidaan korvata korrosioinhibiittorilla tai vaahtoamisenestoaineella tai molemmilla.

Muita seosmuotoja ovat pölytekokonsentraatit, jotka sisältävät 0,1-60 paino-% aktiivista aineosaa sopivalla täyteaineella; näitä pölytteitä voidaan laimentaa levitettäviksi konsentraatioina, jotka ovat rajoissa noin 0,1-10 paino-%.

Vesisuspensioita tai -emulsioita voidaan valmistaa sekoittamalla keskenään veteen liukenemattoman aktiivisen aineosan vedetöntä liuosta ja emugointiainetta veden kanssa kunnes seos on yhtenäinen ja sitten suoritetaan homogenointi, jolloin saadaan hyvin hienojakoisten osasten muodostama pysyvä emulsio. Muodostuneelle konsentroidulle vesisuspensiolle on tyypillistä äärimmäisen pieni osaskoko, joten laimennettuna ja ruiskutettuna peite on hyvin yhtenäinen. Näiden seosmuotojen sopivat konsentraatit sisältävät noin 0,1-60 %, ensisijaisesti 5-50 paino-% aktiivista aineosaa, ylärajan määräytyessä aktiivisen aineosan liukoisuuden perusteella liuottimeen.

Konsentraatit ovat tavallisesti aktiivisen aineosan liuoksia veden kanssa sekoittumattomissa tai osittain veden kanssa sekoittumattomissa liuottimissa yhdessä pinta-aktiivisen aineen kanssa. Tämän keksinnön aktiivisen aineosan sopivia liuottimia ovat dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, N-metyyli-pyrrolidoni, hiilivedyt, ja veden kanssa sekoittumattomat eetterit, esterit, tai ketonit. Muita suuriväkevyisiä nestekonsentraatteja voidaan kuitenkin formuloida liuottamalla aktiivinen aineosa liuottimeen ja laimentamalla sitten, esim. paloöljyllä, ruiskutusväkevyyteen.

Nämä konsentraattiyhdistelmät sisältävät tavallisesti noin 0,1-95 osaa (ensisijaisesti 5-60 osaa) aktiivista aineosaa, noin 0,25-50 osaa (ensisijaisesti 1-25 osaa) pinta-aktiivista ainetta ja tarvittaessa noin 4-94 osaa liuotinta, kaikkien osien ollessa paino-osia emulgoitavan öljyn kokonaispainosta laskien.

Rakeet ovat fysikaalisesti pysyviä erillisä yhdistelmiä, jotka sisältävät aktiivista aineosaa tarttuneena tai jakautuneena inertin hienojakoisen, erillisinä osasina olevan täyteaineen perusmassaan. Aktiivisen aineosan uuttumisen helpottamiseksi erillisestä osasesta, yhdistelmässä voi olla läsnä pinta-aktiivista ainetta kuten niitä, joita on lueteltu tässä edellä. Esimerkkejä käytökelpoisista erillisten mineraalisten täyteaineiden aineluokista ovat luonnon savimaat, pyrofylliitit, illiitti, ja vermikuliitti. Ensisijaiset täyteaineet ovat huokoisia, absorptiokykyisiä edeltä käsin muodostettuja osasia kuten edeltä käsin muodostettu ja seulottu, erillisinä osasina oleva attapulgiitti tai lämmöllä paisutettu, erillisinä osasina oleva vermikuliitti ja hienojakoiset savimaat kuten kaoliini-savimaat, hydratoitu attapulgiitti tai bentoniitti-savimaat. Nämä täyteaineet suihkutetaan tai sekoitetaan aktiivisen aineosan kanssa siten, että muodostuu herbisidisiä rakeita.

Tämän keksinnön raeyhdistelmät voivat sisältää noin 0,1 - noin 30 paino-osaa aktiivista aineosaa 100 paino-osaa kohden savimaata ja 0 - noin 5 paino-osaa pinta-aktiivista aineosaa 100 paino-osaa kohden hienojakoista savimaata.

Tämän keksinnön yhdistelmät voivat sisältää myös muita lisäaineita, esimerkiksi lannoitteita, muita herbisidejä, muita pestisidejä, säilytysaineita ja näiden kaltaisia aineita, joita on käytetty apuaineina tai yhdistelminä minkä tahansa edellä selostettujen apuaineiden kanssa. Kemikaaleja, jotka ovat käyttökelpoisia yhdistelmänä tämän keksinnön aktiivisten aineosien kanssa ovat, esimerkiksi, triatsiinit, ureat, karbamaatit, asetamidit, asetanilidit, urasiilit, etikkahappo- tai fenolijohdannaiset, tiolikarbamaatit, triatsolit, bentsoehapot, nitriilit, bifenyylieetterit, imidatolinonit ja näiden kaltaiset aineet kuten:

Heterosykliset typpi/rikkijohdannaiset

2-kloori-4-etyyliamino-6-isopropyyliamino-s-triatsiini
2-kloori-4,6-bis(isopropyyliamino)-s-triatsiini
2-kloori-4,6-bis(etyyliamino)-s-triatsiini
3-isopropyyli-1H-2,1,3-bentsotiadiatsin-4-(3H)-oni-2,2-dioksidi
3-amino-1,2,4-triatsoli
6,7-dihydrodipyrido(1,2-α:2',1'-c)-pyratsidiiniumsuola
5-bromi-isopropyyli-6-metyyliurasiili-1,1'-dimetyyli-4,4'-bipyridinium
2-(4-isopropyyli-4-metyyli-5-okso-2-imidatsolin-2-yyli)-3-kinoliinikarboksyylihappo
2-(4-isopropyyli-4-metyyli-5-okso-2-imidatsolin-2-yyli)-nikotiinihapon isopropyyliamiinisuola
metyyli-6-(4-isopropyyli-4-metyyli-5-okso-2-imidatsolin-2-yyli)-m-toluaatti ja metyyli-2-(4-isopropyyli-4-metyyli-5-okso-2-imidatsolin-2-yyli)-p-toluaatti

Ureat

N-(4-kloorifenoksi)fenyyli-N,N-dimetyyliurea

N,N-dimetyyli-N'-(3-kloori-4-metyylifenyyli)urea

3-(3,4-dikloorifenyyli)-1,1-dimetyyliurea

1,3-dimetyyli-3-(2-bentsotiatsolyyli)urea

3-(p-kloorifenyyli)-1,1-dimetyyliurea

1-butyyli-3-(3,4-dikloorifenyyli)-1-metyyliurea

2-kloori-N/(4-metoksi-6-metyyli-3,5-triatsin-2-yyli)-aminokarbonyyli/bentseenisulfoniamidi

metyyli-2-((((4,6-dimetyyli-2-pyrimidinyyli)amino)-karbonyyli)amino)sulfonyyli)bentsoaatti

etyyli-2-/metyyli-2-((((4,6-dimetyyli-2-pyrimidinyyli)-amino)karbonyyli)amino)sulfonyyli/bentsoaatti

metyyli-2-(4,6-dimetoksi-pyrimidin-2-yyli)amino-karbonyyli)aminosulfonyylimetyyli)bentsoaatti

metyyli-2-((((4-metoksi-6-metyyli-1,3,5-triatsin-2-yyli)amino)karbonyyli)amino)sulfonyyli)bentsoaatti

Karbamaatit/tiolikarbamaatit

2-klooriallyyli-dietyyliditiokarbamaatti

S-(4-klooribentsyyli)N,N-dietyylitiolikarbamaatti

isopropyyli-N-(3-kloorifenyyli)karbamaatti

S-2,3-diklooriallyyli-N,N-di-isopropyylitiolikarbamaatti

S-N,N-dipropyylitiolikarbamaatti

S-propyyli-N,N-dipropyylitiolikarbamaatti

S-2,3,3-triklooriallyyli-N,N-di-isopropyylitiolikarbamaatti

Asetamidit/asetanilidit/aniliinit/amidit

2-kloori-N,N-diallyyliasetamidi

N,N-dimetyyli-2,2,-difenyyliasetamidi

N-(2,4-dimetyyli-5-/(trifluorimetyyli)sulfonyyli/amino/-fenyyli)asetamidi-N-isopropyyli-2-klooriasetanilidi

2',6'-dietyyli-N-metoksimetyyli-2-klooriasetanilidi

2'-metyyli-6'-etyyli-N-(2-metoksiprop-2-yyli)-2-klooriasetanilidi

α,α,α-trifluori-2,6-dinitro-N-N-dipropyyli-p-toluidiini

N-(1,1-dimetyylipropinyyli)-3,5-diklooribentsamidi

Hapot/esterit/alkoholit

2,2-diklooripropionihappo

2-metyyli-4-kloorifenoksietikkahappo

2,4-dikloorifenoksietikkahappo

metyyli-2-/4-(2,4-dikloorifenoksi)fenoksi/propionaatti

3-amino-2,5-diklooribentsoehappo

2-metoksi-3,6-diklooribentsoehappo

2,3,6-trikloorifenyylietikkahappo

N-1-naftyyliftalamiinihappo

natrium-5-/2-kloori-4-(trifluorimetyyli)fenoksi/-2-nitrobentsoaatti·

4,6-dinitro-o-sek-butyylifenoli-N-(fosfonometyyli)glysiini ja sen suolat

butyyli-2-/4-/(5-(trifluorimetyyli)-2-pyridinyyli)oksi/-fenoksi/propanoaatti

Eetterit

2,4-dikloorifenyyli-4-nitrofenyylieetteri

2-kloori-α,α,α-trifluori-p-tolyyli-3-etoksi-4-nitrodifenyylieetteri

5-(2-kloori-4-trifluorimetyylifenoksi)-N-metyylisulfonyyli-2-nitrobentsamidi

1'-(karboetoksi)etyyli-5-/2-kloori-4-(trifluorimetyyli)-fenoksi/-2-nitrobentsoaatti

Sekalaisia

2,6-diklooribentsonitriili

mononatrium-hapen-metaaniarsonaatti

dinatrium-metaaniarsonaatti

2-(2-kloorifenyyli)metyyli-4,4-dimetyyli-3-isoksatsolidinoni

7-oksabisyklo-(2,2,1)-heptaani, 1-metyyli-4-(1-metyylietyyli)-2-(2-metyylifenyylimetoksi)-, ekso

Lannoitteita, jotka ovat käyttökelpoisia yhdistelmänä aktiivisten aineosien kanssa ovat, esimerkiksi, ammoniumnitraatti, urea, potaska ja superfosfaatti. Muita

käyttökelpoisia lisäaineita ovat aineet, joissa kasviorganismit juurtuvat ja kasvavat kuten komposti, karjanlanta, humus, hiekka ja näiden kaltaiset aineet.

Edellä selostetun tyyppistä herbisidisistä seosmuodoista alla on esitetty esimerkkeinä useita kuvaavia yhdistelmämuotoja.

I. Emulgoituvia konsentraatteja

	Paino-%
A. Esimerkin 3 yhdiste	11,0
Orgaanisen fosfaatti-kompleksin vapaa happo tai aromaattinen tai alifaattinen hydrofobinen emäs (esim. GAFAC RE-610, CAF Corp:n rekisteröity tavaramerkki)	5,59
Polyoksietyleeni/polyoksipropyleenimöhkälekopolymeeri butanolin kanssa (esim. Tergitol XH, Union Carbide Corp:n rekisteröity tavaramerkki	1,11
Fenoli	5,34
Monoklooribentseeni	76,96
	100,00
B. Esimerkin 14 yhdiste	25,00
Orgaanisen fosfaatti-kompleksin vapaa happo tai aromaattinen tai alifaattinen hydrofobinen emäs (esim. GAFAC RE-610)	5,00
Polyoksietyleeni/polyoksipropyleenimöhkälekopolymeeri butanolin kanssa (esim. Tergitol XH)	1,60
Fenoli	4,75
Monoklooribentseeni	63,65
	100,00

II. Juoksevia seoksia

		Paino-%
A.	Esimerkin 24 yhdiste	25,00
	Metyyliselluloosa	0,3
	Silica Aerogel	1,5
	Natriumlignosulfonaatti	3,5
	Natrium-N-metyyli-N-oleyyli-tauraatti	2,0
	Vesi	67,7
		100,00
B.	Esimerkin 18 yhdiste	45,0
	Metyyliselluloosa	0,3
	Silica Aerogel	1,5
	Natriumlignosulfonaatti	3,5
	Natrium-N-metyyli-N-oleyyli-tauraatti	2,0
	Vesi	47,7
		100,00

III. Kostuvia jauheita

		Paino-%
A.	Esimerkin 5 yhdiste	25,0
	Natriumlignosulfonaatti	3,0
	Natrium-N-metyyli-N-oleyyli-tauraatti	1,0
	Amorfinen piidioksidi (synteettinen)	71,0
		100,00
B.	Esimerkin 21 yhdiste	80,00
	Natriumdioksyylisulfosukkinaatti	1,25
	Kalsiumlignosulfonaatti	2,75
	Amorfinen piidioksidi (synteettinen)	16,00
		100,00
C.	Esimerkin 6 yhdiste	10,0
	Natriumlignosulfonaatti	3,0
	Natrium-N-metyyli-N-oleyyli-tauraatti	1,0
	Kaoliniitti-savimaa	86,0
		100,00

IV. Pölytteet

		Paino-%
A.	Esimerkin 13 yhdiste	2,0
	Attapulgiitti	98,0
		100,00
B.	Esimerkin 10 yhdiste	60,0
	Montmorilloniitti	40,0
		100,00
C.	Esimerkin 30 yhdiste	30,0
	Etyleeniglykoli	1,0
	Bentoniitti	69,0
		100,00
D.	Esimerkin 27 yhdiste	1,0
	Piimaa	99,0
		100,0

V. Rakeet

		Paino-%
A.	Esimerkin 17 yhdiste	15,0
	Rakeiden attapulgiitti (20/40 mesh)	85,0
		100,00
B.	Esimerkin 6 yhdiste	30,0
	Piimaa (20/40)	70,0
		100,00
C.	Esimerkin 21 yhdiste	1,0
	Etyleeniglykoli	5,0
	Metyleenisininen	0,1
	Pyrofylliitti	93,9
		100,00

		Paino-%
D.	Esimerkin 31 yhdiste	5,00
	Pyrofylliitti (20/40)	95,0
		100,00

Työskenneltäessä tämän keksinnön mukaisesti tehoavat määrät tämän keksinnön yhdisteitä levitetään maahan, jossa siemenet, tai vegetatiiviset kasvannaiset ovat, tai voidaan sekoittaa maa-väliaineeseen millä tahansa mukavalla tavalla. Nesteen ja erillisten kiinteiden aineiden yhdistelmien levittäminen maahan voidaan suorittaa tavanomaisin menetelmin, esim. jauhepölyttimillä, hajoittimella ja käsisuihkuttimilla ja suihkepölyttimillä. Yhdistelmiä voidaan levittää myös lentokoneista pölytteenä tai suihkeena johtuen niiden tehokkuudesta alhaisina annosmäärinä.

Käytettävän aktiivisen aineosan tarkka määrä riippuu erilaisista tekijöistä kuten kasvilajeista ja niiden kehitysasteesta, maan tyypistä ja tilasta, sateen määrästä ja käytettävistä spesifisistä yhdisteistä. Selektiivisessä levittämisessä ennen pintaan nousua, tai maahan aplikoitaessa, tavallisesti käytetään annosmääriä, jotka ovat välillä noin 0,02 - noin 11,2 kg/ha, ensisijaisesti välillä noin 0,1 - noin 5,60 kg/ha. Eräissä tapauksissa alhaisempien tai suurempien määrien käyttö voi olla välttämätöntä. Alan asiantuntija voi helposti määritellä tämän selostuksen, edellä olevat esimerkit mukaan lukien, perusteella kussakin erityisessä tapauksessa käytettävän optimimäärän.

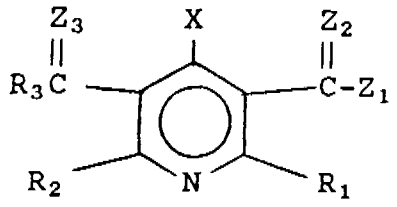
Termiä "maa" käytetään laajimmassa mielessään sisällyttämään puitteisiinsa kaikki tavalliset "maat", määriteltyinä julkaisussa Webster's New International Dictionary, Second Edition, Unabridged (1961) esitetyllä tavalla. Täten termi viittaa mihin tahansa aineeseen tai väliaineeseen, jossa kasvullisuus voi juurtua ja kasvaa, ja niitä ovat ei ainoastaan maaperä, vaan myöskin kompos-

ti, karjalanta, turve, humus, hiekka, ja näiden kaltaiset alustat, jotka on sopeutettu tukemaan kasvin kasvua.

Vaikkakin keksintöä on selostettu huomioimalla spesifiset muunnelmat, niiden yksityiskohtia ei pidä katsoa suunnitelluiksi sitä rajoittaviksi.

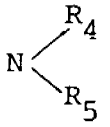
Patenttivaatimukset:

1. Yhdiste, jota esittää kaava



jossa

Z_1 on ryhmän jäsen, jonka muodostavat -SR, -OR,

 ja -N◯ , joissa R on ryhmän jäsen, jonka muodostavat vety, alempi alkyyli, alempi alkenyyli, alempi alkinyyli, halogeenialkyyli, halogeenialkenyyli, ja syaanialkyyli, ja -N◯ on jäsen ryhmästä asetidinyyli ja typpipitoinen heterosyklinen rengasryhmä, jossa on 5 atomia, joista 1-3 voi olla typpi, joissa on mahdollisesti substituentteina 1-3 jäsentä ryhmästä vety, alempi alkyyli, alempi alkoksi, syaano, fluori, kloori, nitro, halogeenialkyyli, alkoksialkyyli, dialkoksialkyyli, hydroksialkyyli, ja formyyli, ja heterosyklinen rengas on sitoutuneena hiileen yhden typpiatominsa kohdalta, ja R_4 ja R_5 ovat vety tai alempi alkyyli;

Z_2 on ryhmän O, S ja NR_4 jäsen, jossa R_4 on vety tai alempi alkyyli;

Z_3 on O tai NR_4;

R_1 ja R_2 ovat itsenäisesti jäseniä ryhmästä fluorattu metyyli-, kloorifluorattu metyyli-, kloorattu metyyli-, ja alempi alkyyliradikaalit, edellyttäen, että toisen R_1:stä ja R_2:sta on oltava fluorattu metyyli- tai kloorifluorattu metyyli-radikaali;

R_3 on -N◯ , jossa -N◯ on edellä määritelty; ja

X on jäsen ryhmästä alempi alkyyli, alempi sykloalkyyli, sykloalkyylialkyyli, alkoksialkyyli, ja alkyylitioalkyyli.

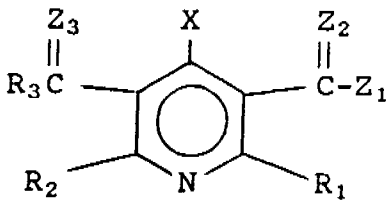
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, jossa R on alempi alkyyli.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdiste, jossa Z_2 ja Z_3 ovat O.

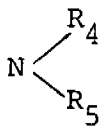
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, jossa toinen R_1:stä ja R_2:sta on trifluorimetyyli ja toinen on difluorimetyyli.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, jossa X on jäsen ryhmästä isobutyyli, syklobutyyli ja syklopropyylimetyyli.

6. Herbisidinen yhdistelmä, joka sisältää aktiivisena aineosana yhdistettä, jota esittää kaava



jossa

Z_1 on ryhmän jäsen, jonka muodostavat -SR, -OR,  ja , joissa R on ryhmän jäsen, jonka muodostavat vety, alempi alkyyli, alempi alkenyyli, alempi alkinyyli, halogeenialkyyli, halogeenialkenyyli, ja syaanialkyyli; -N◯ on jäsen ryhmästä atsetidinyyli ja typpipitoinen heterosyklinen rengasosa, jossa on 5 atomia, joista 1-3 voi olla typpi, jossa on mahdollisesti substituentteina 1-3 jäsentä ryhmästä vety, alempi alkyyli, alempi alkoksi, syaano, fluori, kloori, nitro, halogeenialkyyli, alkoksialkyyli, dialkoksialkyyli, hydroksialkyyli, ja formyyli, ja heterosyklinen rengas on sitoutuneena hiileen yhden typpiatominsa kohdalta, ja R_4 ja R_5 ovat vety tai alempi alkyyli;

Z_2 on ryhmän O, S ja NR_4 jäsen, jossa R_4 on vety tai alempi alkyyli;

Z_3 on O tai NR_4;

R_1 ja R_2 ovat itsenäisesti jäseniä ryhmästä fluorattu metyyli-, kloorifluorattu metyyli-, kloorattu metyyli-, ja alempi alkyyliradikaalit, edellyttäen, että toisen R_1:stä ja R_2:sta on oltava fluorattu metyyli- tai kloorifluorattu metyyliradikaali;

R_3 on -N◯ , jossa -N◯ on edellä määritelty; ja

X on jäsen ryhmästä alempi alkyyli, alempi sykloalkyyli, sykloalkyylialkyyli, alkoksialkyyli ja alkyylitioalkyyli.

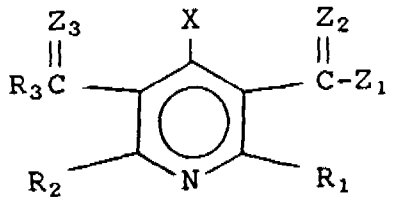
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen yhdistelmä, jossa R on alempi alkyyli.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen yhdistelmä, jossa Z_2 ja Z_3 ovat O.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen yhdistelmä, jossa toinen R_1:stä ja R_2:sta on trifluorimetyyli ja toinen on difluorimetyyli.

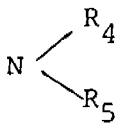
10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen yhdistelmä, jossa X on jäsen ryhmästä isobutyyli, syklobutyyli, ja syklopropyylimetyyli.

11. Menetelmä kasvullisuuden kontrolloimiseksi t u n n e t t u siitä, että kasvin olinpaikkaan levitetään tehoava määrä yhdistettä, jota esittää kaava



jossa

Z_1 on ryhmän jäsen, jonka muodostavat -SR, -OR,

 ja -N◯ , joissa R on ryhmän jäsen, jonka muodostavat vety, alempi alkyyli, alempi alkenyyli, alempi alkinyyli, halogeenialkyyli, halogeenialkenyyli, ja syaanialkyyli; -N◯ on jäsen ryhmästä atsetidinyyli ja typpi-

pitoinen heterosyklinen rengasosa, jossa on 5 atomia, joista 1-3 voi olla typpi, joissa on mahdollisesti substituentteina 1-3 jäsentä ryhmästä vety, alempi alkyyli, alempi alkoksi, syaano, fluori, kloori, nitro, halogeenialkyyli, alkoksialkyyli, dialkoksialkyyli, hydroksialkyyli, ja formyyli, ja heterosyklinen rengas on sitoutuneena hiileen yhden typpiatominsa kohdalta;

Z_2 on ryhmän O, S, ja NR_4 jäsen, jossa R_4 on vety tai alempi alkyyli;

Z_3 on O tai NR_4;

R_1 ja R_2 ovat itsenäisesti jäseniä ryhmästä fluorattu metyyli-, kloorifluorattu metyyli-, kloorattu metyyli-, ja alempi alkyyliradikaalit, edellyttäen, että toisen R_1:stä ja R_2:sta on oltava fluorattu metyyli- tai kloorifluorattu metyyliradikaali;

R_3 on -N◯, jossa -N◯ on edellä määritelty; ja

X on jäsen ryhmästä alempi alkyyli, alempi sykloalkyyli, sykloalkyylialkyyli, alkoksialkyyli ja alkyylitioalkyyli.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen yhdiste, jossa R on alempi alkyyli.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen yhdiste, jossa Z_2 ja Z_3 ovat O.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen yhdiste, jossa toinen R_1:stä ja R_2:sta on trifluorimetyyli ja toinen on difluorimetyyli.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen yhdiste, jossa X on jäsen ryhmästä isobutyyli, syklobutyyli, ja syklopropyylimetyyli.

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAK.NRO	LUOKKA	TUTKIJA	TUTKIMUSTUL. SAATU
880552	C07D 401/06	LV (JMH)	EP

TUTKITUT LUOKAT	TUTKITUT MAAT FI SE NO DK CH DE WO EP GB US	TUTK. KESK. *)
C07D 401/	X X X X	
A01N 43/40	X	

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
1) EP 133612	C07D 213/80	
2) EP 182765	C07D 213/80	
3)		
4)		
5)		
6)		
7)		
8)		
9)		

*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTYMISEN TAKIA

KÄÄNNÄ!

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
10)		
11)		
12)		
13)		
14)		
15)		
16)		
17)		
18)		
19)		

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA, HAKUSANAT YM.)

HELSINKI 8.12.92
PÄIVÄYS

ALLEKIRJOITUS