

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 910408 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 910408

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
C07D471/04  
C07D221:00  
C07D249:00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 28.01.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.01.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 30.07.1991

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

29.01.1990 FR 9001267

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Rhone-Poulenc Agrochimie**, 14-20, rue Pierre Baizet, 69009 Lyon Cedex 09, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Cantegril, Richard**, Lyon, RANSKA, (FR)  
**2 • Peignier, Raymond**, France, RANSKA, (FR)  
**3 • Chene, Alain**, France, RANSKA, (FR)  
**4 • Mortier, Jacques**, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Berggren Oy Ab**, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

**Triatsolopyridiiniryhmän sisältävät rikkaruohomyrkkyyhdisteet**  
**Herbisida föreningar innehållande en triatsolopyridingrupp**

Triatsolopyridiiniryhmän sisältävät herbisidiyhdisteet -  
Herbisidföreningar innehållande en triatsolopyridingrupp

5 Tämän keksinnön kohteena ovat uudet 1,2,4-triatsolo-[4,3-a]-pyridiinien ryhmään kuuluvat herbisidiyhdisteet samoin kuin niiden valmistusmenetelmä, niitä sisältävät koostumukset sekä niiden käyttö rikkakasveja vastaan.

10 Tämän keksinnön kohteita ovat yhdisteet, joita voidaan käyttää herbisideinä sekä kylvön jälkeen (préémergence) että taimettumisen jälkeen (postémergence).

Kohteena ovat myös yhdisteet, joita voidaan käyttää samanaikaisesti sekä yksi- että kaksisirkkaisten rikkakasvien torjuntaan.

Tämän keksinnön kohteena ovat myös yhdisteet, joita voidaan käyttää valikoivina herbisideinä kylvön ja/tai taimettumisen jälkeen, sekä yksisirkkalehtisten viljelyskasvien (erityisesti vehnä, maissi ja riisi) että kaksisirkkalehtisten viljelyskasvien (erityisesti soiija, puuvilla ja auringonkukka) viljelmillä.

25 Olemme keksineet, että tähän kaikkeen tai osaan siitä päästään käyttämällä keksinnön mukaisia uusia yhdisteitä.

Tässä kuvauksessa termillä "alempi" tarkoitetaan radikaalien yhteydessä radikaaleja, joissa voi olla korkeintaan 4  
30 hiiliatomeja.

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat tunnetut siitä, että niillä on kuvauksen lopussa esitetty kaava (I), jossa:

35 - X, Y ja Z ovat vetyatomi tai halogeeniatomi tai alkyyli-, haloalkyyli- tai alkoksiryhmä ja vähintään yksi radikaaleista X, Y ja Z on jokin muu kuin vetyatomi,

- Ar on fenyyli-ryhmä, joka on mahdollisesti mono- tai polysubstituoitu (edullisemmin monosubstituoitu) alemmalla alkyyli-, alemmalla alkoksi-, alemmalla alkyylitioryhmällä, fenyyli- tai fenoksi-ryhmällä tai halogeeniatomilla, edullisesti kloorilla tai fluorilla; tai heterosyklinen rengas Het,

- Het on 5 tai 6 silmukan heterosyklinen rengas ja sisältää yhden tai useamman heteroatomin, esimerkiksi rikki, typpi tai happi, (ja) heterosyklinen rengas voi olla mono- tai polysubstituoitu (edullisemmin monosubstituoitu) alemmalla alkyyli-, alemmalla alkoksi-, alemmalla alkyylitioryhmällä tai halogeeniatomilla, edullisesti kloorilla tai fluorilla,

- kyseeseen eivät voi tulla seuraavanlaiset yhdisteet:

- joissa samanaikaisesti Y olisi metyyli-ryhmä, X ja Z vetyatomi ja Ar 3-kloorifenyyli-, 4-kloorifenyyli-, 3-pyridyyli- tai 3,4,5-trimetoksifenyyli-ryhmä tai

- joissa samanaikaisesti X olisi klooriatomi, Y ja Z vetyatomi ja Ar 2-pyridyyli- tai 4-pyridyyli-ryhmä.

Keksinnön kohteena ovat myös edellä mainittujen johdannais-ten (viljelykseen hyväksytyt) suolat, erityisesti additio-suolat jonkin hapon kanssa, happo voi olla epäorgaaninen tai orgaaninen, esimerkiksi kloorivetyhappo, rikkihappo, etikkahappo tai aryyli-sulfonihappo.

Keksinnön mukaisista yhdisteistä suositeltavimpia ovat sellaiset, joilla on jokin seuraavista ominaisuuksista:

- yksi tai kaksi kolmesta radikaalista X, Y ja Z on jokin muu kuin vetyatomi  
 - kun X, Y tai Z on halogeeniatomi, kyseessä on kloori- tai bromiatomi,

- kun X, Y tai Z on vähintään osittain hydrokarbonoitu radikaali, tämä radikaali saisi sisältää 1-4 hiiliatomia, edullisesti 1 hiiliatomin,
- X on jokin muu kuin klooriatomi, Z on jokin muu kuin vetyatomi, edullisesti klooriatomi tai metyyli-ryhmä,
- X ja Y ovat vetyatomi (ja Z on jokin muu kuin vetyatomi)
- kun Ar on substituoitu fenyyli-ryhmä, substituentit voivat olla orto- tai para-asemassa.

Keksinnön kannalta erityisen käyttökelpoisia Het-ryhmiä ovat seuraavat ryhmä: tienyyli (edullisesti 2- tai 3-tienyyli), tiatsolyylit (edullisesti 2- tai 4-tiatsolyyli), pyridyyli (edullisesti 2-pyridyyli), pyrrolyylit (edullisesti 2-pyrrolyyli) sekä tiadiatsolyylit (edullisesti 5-tiadiatsolyylit).

Erityisistä keksinnön mukaan toteutettavista yhdisteistä voidaan mainita seuraavat (kuvauksen lopussa on näkyvillä atomien numerointi):

- 8-kloori-3-(3'-metyylitien-2'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-kloori-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-metyyli-3-(3'-metyylitien-2'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-metyyli-3-(tien-3'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-metyyli-3-(pyrid-2'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-metyyli-3-(4'-metyylifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-metyyli-3-(4'-fluorifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-metyyli-3-(2'-kloorifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 6-metyyli-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-trifluorimetyyli-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 6-kloori-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 8-metyyli-3-(pyrid-3'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

- 8-metyyli-3-(pyrid-4'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-(furan-2'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-(4'-metoksifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 5 7-metyyli-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-(3'-metyylifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-(2',4'-dikloorifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 10 8-metyyli-3-(4'-kloorifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-(4'-fenyylifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metoksi-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 15 8-metoksi-3-(tien-2'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metoksi-3-(4'-tiometyylifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metoksi-3-(2'-fluorifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 20 8-metoksi-3-(2'-metyylifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-(2',4'-dimetyylifenyyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 25 8-bromi-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-trifluorimetyyli-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-[2'-metyylitien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 30 8-bromi-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-kloori-3-[2'-metyylitien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-kloori-3-[tien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,
- 35 8-metyyli-3-[1'-metyylipyrrol-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-kloori-3-[3',5'-dimetyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

7,8-dimetyyli-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-[3',5'-dimetyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 a]-pyridiini,  
 8-etyyli-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 5 pyridiini,  
 8-etyyli-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-etyyli-3-[1'-metyylipyrrol-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 pyridiini,  
 8-etyyli-3-[tien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,  
 10 8-trifluorimetyyli-3-[1'-metyylipyrrol-2'-yyli]-s-triatsolo-  
 lo-[4,3-a]-pyridiini,  
 8-trifluorimetyyli-3-[pyryd-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 pyridiini,  
 8-kloori-3-[4'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 15 pyridiini,  
 7,8-dimetyyli-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 a]-pyridiini,  
 8-metyyli-3-[4'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 pyridiini,  
 20 8-trifluorimetyyli-3-[tien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 pyridiini,  
 8-metyyli-3-[4'-isopropyylifenyyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
 pyridiini,  
 8-metyyli-3-[4'-bromitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-py-  
 25 ridiini,  
 8-kloori-3-[4'-bromitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyri-  
 diini.

30 Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa monin eri  
 menetelmin.

Eräs kaavan (I) mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmä on  
 saattaa reaktioon arylideeni-2-(pyrid-2'-yyli)hydratsiinin  
 tyyppinen edellä määritellyn kaltaisia substituentteja si-  
 35 sältävä kaavan (II) mukainen yhdiste hapettavan aineen  
 kanssa syklisoivaa hapetusreaktiota käyttäen. Hapettavista  
 aineista voidaan mainita useamman hapetusasteen ja niistä  
 ylemmän hapetusasteen metallien metalliset kationit kuten

esimerkiksi lyijytetra-asetaatti tai ferrikloridi. Hapettavan aineena voidaan käyttää myös ilmaa. Reaktio on edullista toteuttaa nestemäisessä orgaanisen liuottimen ympäristössä, liuotin saisi olla reagensseja ja lopullisia tuotteita mahdollisimman hyvin liuottava. Sopivia liuottimia ovat hiilivedyt, halogenoidut hiilivedyt, hapot ja alkoholit; myös nitrattujen aromaattisten hiilivetyjen tyyppisiä liuottimia voidaan käyttää, erityisesti silloin kun hapetusaine on ilma. Hapetusaineen moolisuhde kaavan (II) yhdisteen määrään on yleisesti ottaen 1 - 5.

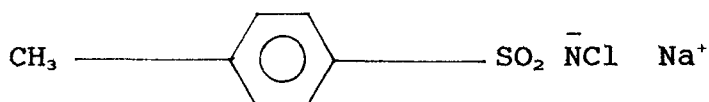
Erään toteutusmuodon mukaan kaavan (II) yhdisteen hapetusreaktio voidaan toteuttaa myös lisäämällä jokin halogeeni (määrän ollessa mieluiten mahdollisimman stoikiometrinen), esimerkiksi bromi, ja toteuttamalla sen jälkeen halogeenin poistoreaktio. Hapetusreaktiot (yleisesti ottaen tai tässä toteutusmuodossa) voidaan toteuttaa lämpötilan ollessa 10-210 °C (toteutusmuodossa edullisesti 10-50 °C).

Syklisoiva hapetus saadaan aikaan suorittamalla hapettamisen jälkeen halogeeninpoisto, joka yleensä toteutetaan kun läsnä on alkalinen aine, esimerkiksi alkalinen karboksyylihuola kuten natriumasetaatti etikkahappoympäristössä. Käytettävän alkalisen aineen määrän moolisuhde halogenoituun kaavan (II) mukaiseen yhdisteeseen on yleensä 1-5.

Erään toisen toteutusmuodon mukaan kaavan (II) mukaisen yhdisteen hapetusreaktio voidaan toteuttaa lisäämällä N-halogeno-N-metallosulfonamidaatti, jolla on kaava (IV):

$$\text{RSO}_2\text{N}^-\text{X}^+\text{M}^+$$

jossa R on alkyyliryhmä, edullisemmin fenyyli-ryhmä mahdollisesti substituotuna para-asemassa alkyyliryhmällä (esimerkiksi p-tolyyliryhmällä), X on halogeeniatomi (edullisesti kloori tai bromi) ja M on alkalimetalliatomi (edullisesti natrium). Eräs esimerkki suositeltavasta N-halogeno-N-metallosulfonamidaatista on kloramiini T, kaava (IVa):



Edellä kuvatun kaltaisen N-halogeno-N-metallosulfonamidain käyttö syklisoivana hapetusaineena arylideeni-2-(pyridi-2'-yyli)hydratsiineille, joilla on yleinen kaava (II), on omaperäistä ja se on siis uudenlainen kaavan (I) mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmä.

Mainittu syklisoiva hapetusreaktio toteutetaan yleisesti ottaen 10-150 °C:ssa (edullisesti 20-50 °C:ssa) ja edullisesti nestemäisessä orgaanisessa liuottimessa, mieluiten jossain alkoholissa.

Käytettävän hapetinmäärän moolisuhde kaavan (II) mukaiseen yhdisteeseen saisi olla lähellä stoikiometristä.

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden erään toisen toteutusmuodon mukaan poistetaan vesi (syklisoiva dehydraatio) 2-(aroyylihydratsiino)pyridiinin tyyppisestä yhdisteestä, jolla on kaava (III), jossa eri aineosilla on samat merkitykset kuin kaavassa (I).

Kaavan (III) mukaisen yhdisteen syklisoiva dehydraatioreaktio toteutetaan yleensä kuumentamalla 100-250 °C:ssa, muodostuva vesi poistetaan reaktion edistymisen myötä. Muodostuva vesi voidaan poistaa yksinkertaisella tislauksella, mutta yhtä hyvin atseotrooppisella tislauksella, jos kuuminus suoritetaan kun läsnä on aromaattista liuotinta, joka voi liuottaa kaavan (III) mukaista yhdistettä ja muodostaa atseotroopin veden kanssa. Tämän kaltaiseen dehydraatioreaktioon sopivista atseotrooppisista liuottimista voidaan mainita halogenoidut tai halogenoimattomat aromaattiset hiilivedyt sekä fenolit, kuten ksyleeni, fenoli ja 1,2,4-triklooribentseeni.

Kaavan (III) yhdisteen syklisoivan dehydraatioreaktion eräässä toteutusmuodossa toimitaan kun läsnä on jokin dehydratoiva aine, edullisesti jonkin inertti liuotin: esimerkiksi jokin aromaattinen hiilivety kuten benseeni, tolueni

tai ksyleeni. Dehydratoiva aine saisi olla jokin sinänsä tunnettu vedensieppaaja kuten  $\text{POCl}_3$ , väkevöity etikkahappo tai polyfosforihappo, dehydratoivan aineen määrä edullisesti 1-50 kertainen kaavan (III) yhdisteen moolimäärään verrattuna.

Eräässä toisessa kaavan (III) yhdisteen syklistoivan dehidraatioreaktion toteutusmuodossa käytetään välituotetta, jolla on kaava (XI) tai (XII), jossa substituenteilla on sama merkitys kuin kaavassa (I).

Kaavan (XI) mukaiset välituotteet muodostuvat  $\text{SOCl}_2$ :n reagoitessa kaavan (III) mukaisen yhdisteen kanssa (määrä voi olla esimerkiksi 1-3 moolia kohti moolia kaavan (III) mukaista yhdistettä), lämpötila  $-5 - +50^\circ\text{C}$ , edullisesti huoneenlämmössä. Reaktio kannattaa toteuttaa kun läsnä on jotain liuotinta ja/tai haponsieppaajaa, erityisesti pyridiiniä tai dimetyyliformamidia (DMF) trietyyliamiinin läsnäollessa.

Kaavan (XI) yhdisteen termolysoituessa kaavan (I) yhdisteiksi vapautuu rikkidioksidia  $\text{SO}_2$ . Termolyysi kannattaa toteuttaa kun läsnä on jotain liuotinta kuten jotain nitriliä tai aromaattista hiilivetyä, erityisesti mainittakoon asetonitrili, tolueeni, ksyleenit ja mahdollisesti alkyloidut (edullisesti metyloidut) naftaleenit.

Kun kaavan (III) yhdisteille suoritetaan syklistoiva dehidraatio kaavan (I) yhdisteiksi kaavan (XII) välituotteiden kautta, se on edullista toteuttaa antamalla diklooritriaryylifosforaanin kaltaisten yhdisteiden vaikuttaa kaavan (III) mukaiseen yhdisteeseen, läsnä jotain tertiaarista emästä kuten trietyyliamiinia, ja nitriliin tyypistä liuotinta.

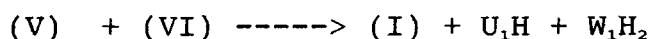
Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden erään kolmannen valmistustavan mukaan toteutetaan syklistoiva amiininpoisto kuumentamalla kaavan (IV) mukainen amidratsonityyppinen yhdiste,

jossa eri substituentteilla on sama merkitys kuin kaavassa (I).

Reaktio kannattaa toteuttaa kun läsnä on aineita (nestei-  
5 tä), jotka sieppaavat ammoniakkimolekyylejä, läsnä esimerkiksi happoja, happoanhydridejä tai happohalogenideja, hapot mielellään karboksyylihappoja. Sopiva lämpötila on 25-220 °C, edullisesti 50-180 °C. Ammoniakkimolekyylinsieppausainetta saisi yleisesti ottaen olla 1-30 kertaa kaavan  
10 (IV) mukaisen yhdisteen (mooli-) määrä.

Amiinin poisto voidaan toteuttaa myös yksinkertaisella nesteympäristön kuumentamisella ("termodeaminointi"), edullisesti jossain orgaanisessa inertissä liuottimessa, joka voi  
15 olla esimerkiksi halogenoitu tai halogenoimaton aromaattinen hiilivety.

Kaavan (I) tuotteiden neljännessä valmistustavassa saate-  
taan reaktioon hydratsiinin tyyppinen kaavan (V) mukainen  
20 yhdiste ja yhdiste, jolla on kaava (VI):  $U_1-C(=W_1)-Ar$ , reaktio:



25 kaavojen (V) ja (VI) eri radikaaleilla on samat merkitykset kuin kaavassa (I) ja lisäksi:

- $W_1$  on happiatomi tai NH-ryhmä,
- 30 - kun  $W_1$  on happiatomi,  $U_1$  on hydroksyyli-ryhmä ((VI) on tällöin happo), alkoksiryhmä ((VI) on tällöin esteri), aryylioksi-ryhmä ((VI) on tällöin happoanhydridi) tai halogeeniatomi ((VI) on tällöin happohalogenidi), edullisesti kloori,
- 35 - kun  $W_1$  on NH-ryhmä,  $U_1$  on tällöin alkyylioni-, alkyylitioti- tai aryylialkyyli-ryhmä.

Edellä mainittu reaktio toteutetaan yleisesti ottaen 20-200 °C:ssa, edullisesti 50-180 °C keston ollessa 1-24 tuntia. Reagensseja (V) ja (VI) käytetään moolisuhteen ollessa 0,8 - 1,2, edullisesti noin 1. Reaktio voidaan toteuttaa liuottimen läsnäollessa tai ilman liuotinta. Liuottimeksi sopivat, kuten edellä jo on tullut esiin, atseotrooppisia seoksia muodostavat liuottimet. On mahdollista käyttää myös alkoholin tyyppisiä liuottimia kun kaavan (VI) yhdiste on imidaatti, taikka aromaattista liuotinta, esimerkiksi halogenoitua tai halogenoimatonta aromaattista hiilivetyä, tai pyridiiniä kun kaavan (VI) yhdiste on tioimidaatti tai happohalogenidi.

Kevyet reaktiotuotteet ( $U_1H$  ja  $W_1H_2$ ) on edullista poistaa reaktion etemisen myötä, tislaamalla kun kysessä on vesi tai alkoholit ( $U_1$  on tällöin hydroksi- tai alkoksiryhmä), sieppaamalla trietyyliamiinin kaltaisen tertiäärisen emäksen avulla kun  $U_1$  on halogeeniatomi, tai ammoniakkimolekyyllisieppauksella kun  $W_1$  on NH ja  $U_1$  on alkoksi (kaavan (VI) tuote on tällöin imidaatti).

Edellä mainittu kevyiden tuotteiden tislaukset voi olla esimerkiksi atseotrooppinen tislaukset halogenoitujen tai halogenoimaattomien aromaattisten liuottimien kuten pyridiinin, klooribentseenien, erityisesti 1,2,4-triklooribentseenin avulla.

Mainittu ammoniakksieppaus on edullista toteuttaa happojen (edullisesti karboksyylihappojen) tai niiden johdannaisten kuten happoanhydridien tai happohalogenidien läsnäollessa. Happoja tai niiden johdannaisia käytetään moolimäärän ollessa 1-30 kertainen verrattuna käytettävään kaavan (VI) tuotteen määrään. Nämä suhteet ovat samaa suuruusluokkaa (mutatis mutandis) silloin kun käytetään emästä ja  $U_1$  on halogeeniatomi.

Kaavan (I) tuotteiden viidennessä valmistustavassa saateetaan reaktioon kaavan (VIII) pyridiinijohdannainen kaavan

(IX) tetratsolihdisteen kanssa, kaavoissa X, Y, Z ja Ar ovat samat kuin kaavassa (I) ja T on halogeeniatomi, edullisesti kloori. Reaktio on edullista toteuttaa 20-150 °C:ssa ja jossain orgaanisessa liuottimessa, esimerkiksi ksyleenin, klooribentseenien tai tetraliinin kaltaisessa halogenoidussa tai halogenoimattomassa aromaattisessa hiilivedyissä tai pyridiinin kaltaisessa heterosyklistyyppisessä liuottimessa.

10 Keksinnön kohteena ovat lisäksi uudet tuotteet, joita voidaan mahdollisesti välituotteina käyttää keksinnön mukaissa menetelmissä, tunnetut siitä, että ne ovat jonkin kaavojen (II), (III), (IV), (V), (VIII), (IX), (XI) tai (XII) mukaisia, joissa symboleilla X, Y, Z, Ar on sama merkitys kuin  
15 kaavan (I) yhteydessä annettu.

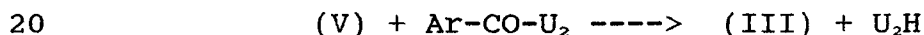
Keksinnön kohteena on samoin kaavan (II) mukaisten yhdisteiden käyttö herbisideinä. Seuraavassa, samoin kuin edellä, kuumassa liuottimessa suoritettavat reaktiot, ellei  
20 toisin mainita, toteutetaan edullisimmin käytettävän liuotimen kiehumalämpötilassa.

Kaavan (IX) tetratsolien valmistus tapahtuu helposti saattamalla reaktioon aromaattinen nitrili Ar-CN natriumin tai  
25 ammoniumin kaltaisen alkalisen nitridin kanssa lämpötilan ollessa 80-130 °C. Nitridin moolimäärä saisi olla 1-3 kertainen (edullisesti 1,5-2 kertainen) verrattuna nitrili-määrään. Reaktio voidaan toteuttaa jossain polaarisisä liuottimessa kuten dimetyyliformamidissa, etikkahapossa,  
30 alkoholeissa tai niiden seoksessa. Tällaista reaktiota kuvataan teoksessa *Advances in Heterocyclic chemistry*, vol. 21, s. 323-435, Academic Press, 1977, artikkelissa R.N. Butler: *Recent advances in tetrazole chemistry*.

35 Kaavan (II) mukaisten arylideeni-2-(pyrid-2'-yyli)hydratsiinien valmistus käy helposti saattamalla reaktioon kaavan (V) mukaiset 2-hydratsinopyridiinit aldehydien kanssa, joilla on kaava Ar-CHO, symboleilla X, Y, Z ja Ar on sama

merkitys kuin kaavassa (I). Reaktio voidaan toteuttaa lämpötilan ollessa 50-150 °C, edullisesti jossain liuottimessa. Liuottimeksi sopii metanolin tai etanolin kaltainen alempi alkoholi. Reaktiota voidaan edistää käyttämällä katalyyttisiä määriä jotain epäorgaanista tai orgaanista happoa, esimerkiksi kloorivetyhappoa, rikkihappoa, etikkahappoa, trikloorietikkahappoa tai perkloorihappoa. Tällaista reaktiota kuvataan teoksessa Quaterly Rewiev, Chemical Society, vol.23, s 37-56, 1969, artikkelin kirjoittaja J.Buckingham, tai teoksessa Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4<sup>o</sup> edition, 1967, vol.X-2, s.410-487.

Kaavan (III) mukaisia 2-(aroyylihydratsino)pyridiinejä voidaan helposti valmistaa saattamalla reaktioon kaavan (V) 2-hydratsinopyridiinit yhdisteiden kanssa, joilla on kaava Ar-CO-U<sub>2</sub>, jossa symboleilla X, Y, Z ja Ar on sama merkitys kuin kaavassa (I) ja U<sub>2</sub>:lla on jokin edellä määritelty merkitys. Reaktion kulku on:



Reaktio voidaan toteuttaa sekoittamalla reagenssit 0-180 °C:ssa liuottimen läsnäollessa tai ilman liuotinta. Liuottimeksi sopii jokin polaarinen liuotin.

Erityisen sopivia liuottimia ovat esimerkiksi alkoholit kun Ar-CO-U<sub>2</sub> ei ole happohalogenidi; eetterit tai klooratut tai klooraamattomat alifaattiset hiilivedyt kuten metyleenikloridi tai kloroformi; pyridiinin kaltaisia liuottimia, joilla on haponsieppausominaisuuksia, voidaan käyttää kun Ar-CO-U<sub>2</sub> on happohalogenidi.

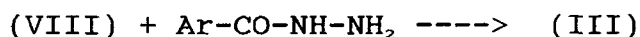
Reagenssien (kaavan (V) yhdiste ja Ar-CO-U<sub>2</sub>) suhde voi vaihdella suuresti stoikiometrisen suhteen vaiheilla. Kun Ar-CO-U<sub>2</sub> on happo (U<sub>2</sub> on OH), tätä jälkimmäistä aineosaa käytetään suurempi määrä verrattuna kaavan (V) yhdisteeseen, esimerkiksi 2-8 moolia kohti moolia yhdistettä (V). Kun Ar-CO-U<sub>2</sub> on esteri (U<sub>2</sub> on alkoksi), jälkimmäistä käytetään

lähellä stoikiometristä suhdetta oleva määrä suhteessa kaavan (V) yhdisteeseen, esimerkiksi 0,8 - 1,1 kohti moolia yhdistettä (V). Kun Ar-CO-U<sub>2</sub> on happohalogenidi (U<sub>2</sub> on halogeeniatomi), kaavan (V) yhdistettä käytetään enemmän suhteessa kaavan Ar-CO-U<sub>2</sub> yhdisteeseen, esimerkiksi 1-5- moolia kohti moolia Ar-CO-U<sub>2</sub>.

Menetelmiä, joiden avulla kaavan (III) yhdisteet voidaan valmistaa edellä kuvattuun tapaan, esitetään teoksessa Patai, The chemistry of carboxylic acids and esters, vol. 5, luku 9, s. 425-428, 1969 Interscience/Wiley, artikkelin kirjoittaja Satchell, samoin kuin teoksessa Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 1952, vol. VII, luku 5, s. 676-680.

15

Kaavan (III) 2-(aroyylihydratsino)pyridiinejä voidaan edelleen helposti valmistaa saattamalla reaktioon kaavan (VIII) pyridiinijohdannainen ja aryylihydratsiini Ar-CO-NH-NH<sub>2</sub>, jossa kaavassa T, X, Y, Z ja Ar ovat samat kuin jo on määritelty kaavojen (I) ja (VIII) yhteydessä. Reaktion kulku on:



Reaktio kannattaa toteuttaa lämpötilan ollessa 50-150 °C jossain liuottimessa kuten alkoholeissa tai aromaattisissa liuottimissa kuten pyridiinissä tai jossain hiilivedyissä kuten tolueenissa. Reagenssien suhde saisi olla lähellä stoikiometristä suhdetta, moolisuhde voisi olla esimerkiksi 0,8 - 1,2. Reaktiota voidaan edistää samoin stoikiometristä määrää lähellä olevalla määrällä jotain emäksistä ainetta kuten alkoholaattia tai alkalista bikarbonaattia.

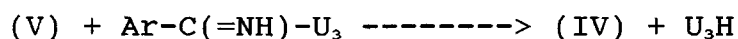
Aryylihydratsiinit, joilla on kaava Ar-CO-NH-NH<sub>2</sub>, voidaan valmistaa saattamalla reaktioon hydratsiinihydraatti ja jokin happo tai sen johdannainen kuten esteri, halogenidi tai anhydridi. Reaktio kannattaa toteuttaa lämpötilan ollessa 0-150 °C, edullisesti jonkin alemman alkoholin kal-

taisen liuottimen läsnäollessa, hydratsiinihydraatin suhde toiseen reagenssiin yleisesti ottaen 1,01 - 1,5.

Menetelmiä, joiden avulla kuvatuslaisia aryylihydratsiineja  
5 voidaan saada, on kuvattu teoksessa Patai, The chemistry of  
amides, vol.11, luku 10, s. 515-600, 1970, Interscience/Wi-  
ley, artikkelin kirjoittajina Paulsen ja Stoye, samoin kuin  
teoksessa Organic Reactions, The Curtius reaction, 1962,  
vol.III, luku 9, s. 366-369, Wiley.

10

Kaavan (IV) mukaiset amidratsonit voidaan valmistaa kaavan  
(V) 2-hydratsinopyridiineistä seuraavan reaktion mukaan:



15

Reagenssien eri radikaaleilla ja reaktiotuotteilla on sama  
merkitys kuin edeltävissä kaavoissa,  $\text{U}_3$  on alkoksi- tai al-  
kyylitoradikaali, edullisesti alempi.

20 Reaktio kannattaa toteuttaa 0-30 °C:ssa, edullisesti alko-  
holin tyyppisessä liuottimessa.

Menetelmiä, joiden avulla kaavan (IV) mukaisia amidratsone-  
ja kuvattuun tapaan voidaan saada, on kuvattu teoksessa  
25 Patai, The chemistry of amidines and imidates, vol.20, luku  
10, s. 491-545, 1975, Interscience/Wiley, artikkelin kir-  
joittajana Watson, samoin kuin artikkelissa Neilson et al.,  
Chemical Review, 1970, vol.70, sivut 151-170.

30 Kaavan  $\text{Ar-C(=NH)-U}_3$  iminoetterit, jossa  $\text{U}_3$  on alkoksiryhmä,  
voidaan valmistaa saattamalla reaktioon -20 - +30 °C:ssa  
aromaattinen nitrili  $\text{Ar-CN}$  alemman alkoholin, edullisesti  
alkanolin kanssa, mielellään eetterin tyyppisessä liuotti-  
messa, esimerkiksi sopivat etyylietteri, 1,2-dimetoksi-  
35 etaani, dioksaani tai sitten edullisesti alifaattisen halo-  
genoidun kloroformin kaltaisen hiilivedyn kanssa. Tarkem-  
min sanoen reaktio toteutetaan anhydridissä ympäristössä  
(kaasumaisen)  $\text{HCl:n}$  läsnäollessa. Menetelmiä, joiden avul-

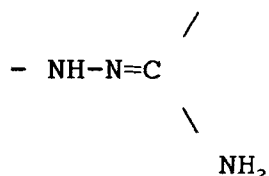
la näitä kaavan  $\text{Ar-C(=NH)-U}_3$  mukaisia iminoeettereitä voidaan saada, on kuvattu teoksessa Patai, *The chemistry of amidines and imidates*, vol.20, luku 9, sivut 385-489, 1975, Interscience/Wiley, artikkelin kirjoittajana Neilson, samoin kuin artikkelissa Roger et Neilson, *Chemical Review*, 1961, vol. 61, sivut 179-211.

Kaavan  $\text{Ar-C(=NH)-U}_3$  mukaisia tioimidaatteja, joissa  $\text{U}_3$  on alkyylitioryhmä, voidaan valmistaa alkyloimalla aryyli-  
10 tiobentsamideja menetelmällä, jota kuvaavat Doyle et al. teoksessa *Synthesis*, 583, (1974). Nämä aryyli-  
tiobentsamidit puolestaan voidaan saada tapaan, joka tulee esiin teok-  
sessa Patai, *The chemistry of amides*, vol. 11, luku 8, s. 383-475, 1970, Interscience/Wiley, artikkelin kirjoittajina  
15 Walta ja Vos.

Kaavan (V) 2-hydratsinopyridiinejä voidaan valmistaa saat-  
tamalla reaktioon hydratsiinihydraatti ja kaavan (III) mu-  
kainen 2-halogenopyridiini 0-120 °C:ssa liuottimen läsnäol-  
20 lessa tai ilman liuotinta. Sopivista liuottimista voidaan mainita erityisesti alkoholin, pyridiinin ja dimetyylisul-  
foksidin kaltaiset polaariset liuottimet. Hydratsiihydraat-  
tin moolimäärä on yleisesti ottaen 3-15 kertainen verrattu-  
na käytettävään kaavan (VIII) mukaisen yhdisteen määrään.  
25 Menetelmiä, joiden avulla kaavan (V) yhdisteet voidaan kuvattuun tapaan saada, kuvataan teoksessa Enders, Houben/-  
Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4<sup>o</sup> edition, 1967, vol. X-2. luku 5, sivut 252-287.

30 Kaavan (VIII) 2-halogenopyridiinit voidaan valmistaa erityisesti käyttäen menetelmää, joka tulee esiin teoksessa Klinsberg, *The chemistry of Heterocyclic compounds, Pyridine and its derivatives*, osat I-IV, 1974-1975, Interscience/Wiley ja Abramovitch, *The Chemistry of Heterocyclic com-  
35 pounds, Pyridine and its derivatives, supplements 1-5*, 1960-1964, Interscience/Wiley.

Seuraavissa rajoittamattomissa esimerkeissä kuvataan keksintöä ja tuodaan esiin sen valmistustapoja. Esimerkeissä symboli Ac tarkoittaa radikaalia CH<sub>3</sub>-CO-, symboli DMF dime-  
 5 tyyliformamidia. Sanalla amidratsoni tarkoitetaan yhdis-  
 teitä, joissa on ryhmä:



10

Esimerkeissä 1-14 kuvataan keksinnön mukaisten herbisidiyhdisteiden valmistamista. Esimerkeissä I-1 - I-10 tuodaan esiin mainittujen tuotteiden väliyhdisteiden valmistustapo-  
 ja.

15

#### Esimerkki 1

6,7 g (0,015 mol) lyijytetraetikkahappoa lisätään ympäröivässä lämpötilassa ja samalla sekoittaen 3,5 g:aan (0,015 mol) fenyyli-(3'-klooripyrid-2'-yyli)hydratonia  
 20 (valmistettuna kuten esimerkissä I-1) 300 ml:ssa jäätikkahappoa. Jatketaan sekoittamista 60 °C:ssa tunnin ajan. Seos väkevöidään alennetussa paineessa kuivaksi. Jäämä trituroidaan 100 ml:lla vettä, suodatetaan, pestään vedellä ja kuivataan. Saadaan 3,1 g (0,0135 mol) 8-kloori-3-fenyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 153 °C  
 25 (saanto 90 %).

#### Esimerkki 2

Seosta, joka sisältää 2,8 g (0,025 mol) 3-formyyllitiofeeniä  
 30 ja 3,1 g (0,0225 mol) 2-hydratsino-3-metyylipyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-8) 30 ml:ssa muutaman pisaran väkevöityä HCl sisältävää etanolia, kiehutetaan kaksi tuntia. Lisätään 70 ml (0,125 mol) etanoliliuosta FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O vähitellen ja jatketaan kiehuttamista vielä kaksi  
 35 tuntia. Reaktioseos väkevöidään alennetussa paineessa kuivaksi, käsitellään 100 ml:lla vettä, neutraloidaan (pH 8-9) käyttäen kaasumaista NH<sub>3</sub>, uutetaan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:lla. Kun orgaaninen faasi on väkevöity, jäämä kuivattu ja uudelleenki-

teytetty vesipitoista etanolia käyttäen, saadaan 6,05 g (0,02180 mol) 8-kloori-3-tien-3'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 165 °C, (saanto 87 %).

#### 5 Esimerkki 3

Ympäröivässä lämpötilassa lisätään 1,25 ml bromia 5 ml:ssa jääetikkahappoa suspensioon, joka sisältää 6,15 g (0,075 mol) natriumasetatianhydridiä 50 ml:ssa jääetikkahappoa, joka sisältää 6,65 g (0,025 mol) esimerkin I-2 tapaan valmistettua fenyyli(3'-trifluorimetyylipyrid-2'-yyli)hydratsonia. Reaktioseosta sekoitetaan tunnin ajan ja kaadetaan sitten 300 ml:aan NaOH,2N-vesiliuosta. Saos suodatetaan, pestään vedellä ja kuivataan. Saadaan 4,75 g (0,018 mol) 3-fenyyli-8-trifluorimetyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 197 °C, (saanto 72 %).

#### Esimerkki 4

3,15 g (0,025 mol) 2-formyyli-3-metyylitiofeeniä liuoksena 20 ml:ssa etanolia lisätään ympäröivässä lämpötilassa ja samalla sekoittaen liuokseen, jossa on 3,6 g (0,025 mol) 3-kloori-2-hydratsinopyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-7) 30 ml:ssa pienellä määrällä HCl hapotettua etanolia. Kiehutetaan kaksi tuntia, väkevöidään kuivaksi. Saadaan 3-metyylitien-2-yyli(3'-klooripyrid-2'yyli)hydratsonia. Se liuotetaan 50 ml:aan nitrobenseeniä ja hapetetaan ilmalla kiehuttamalla 4 tuntia. Liuos väkevöidään alennetussa paineessa. Jäähdyttämällä saatava kiinteä aine liuotetaan 20 ml:aan HCl N ja uudelleensaostetaan neutraaloimalla ammoniakisella liuoksella. Saadaan 4,45 g (0,0178 mol) 3-(3'-metyylitien-2'-yyli)-8-kloori-s-triatsolo-[4,3-]pyridiiniä, sulamispiste 135 °C, (saanto 71 %).

#### Esimerkki 5

Seosta, joka sisältää 1,25 g (0,005 mol) 3-metyyli-2-(3'-metyylitien-2'-ooylihydratsino)pyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-5) ja 7,65 g POCl<sub>3</sub> 25 ml:ssa tolueenia, refluksoidaan kaksi tuntia. Reaktioseos väkevöidään, käsitellään sitten 50 ml:lla jäävettä, alkaloidaan (pH 8-9)

KHCO<sub>3</sub>-vesiliuoksella ja uutetaan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:lla. Orgaaninen liuos kuivataan MgSO<sub>4</sub>:llä ja väkevöidään. Jäämä pestään isopropanolilla ja kuivataan. Saadaan 0,8 g (0,0035 mol) 8-metyyli-3-(3'-metyylitien-2'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 94 °C, (saanto 70 %).

#### Esimerkki 6

4,2 g (0,0425 mol) SOCl<sub>2</sub> lisätään tipoittein 0 °C:ssa liukseen, jossa on 13,1 g (0,05 mol) 2-(2'-klooribensoyylihydratsino)-3-metyylipyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-3) 50 ml:ssa pyridiinianhydridiä. Reaktioseosta sekoitetaan tunti 0 °C:ssa, suodatetaan. Liukenematonta osaa kiehutetaan 3 tuntia 50 ml:ssa asetonitriiliä. Liuos väkevöidään ja jäämä uudelleenkiteytetään. Saadaan 5,75 g (0,0235 mol) 8-metyyli-3-(2'-kloorifenylyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 72 °C, (saanto 47 %).

#### Esimerkki 7

Ympäröivässä lämpötilassa 3,85 g (0,015 mol) 2-(2',4'-dimetyylilibensoyylihydratsino)-3-metyylipyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-4) liuotetaan 30 ml:aan jäätikkähappoa. Reaktioseosta kiehutetaan 12 tuntia ja väkevöidään sitten kuivaksi. Jäämä pestään vedellä ja sen jälkeen pentaanilla ja uudelleenkiteytetään sitten absoluuttisessa etanolissa. Saadaan 1,65 g (0,007 mol) 8-metyyli-3-(2',4'-dimetyylifenylyli)-s-triatsolo-[4,3-]pyridiiniä, sulamispiste 106 °C, (saanto 47 %).

#### Esimerkki 8

6,8 g (0,03 mol) N<sup>1</sup>-(5'metyylipyrid-2'-yyli)fenyyliamidratsonia (valmistettuna kuten esimerkissä I-6) liuotetaan 25 ml:aan muurahaishappoa. Refluksoidaan tunti, jäädytetään, kaadetaan 200 ml:aan vettä. Saos kootaan suodattamalla, vedellä pesemällä ja kuivattamalla. Saadaan 4,7 g (0,0225 mol) 3-fenylyli-6-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 160 °C, (saanto 75 %).

#### Esimerkki 9

Seosta, joka sisältää 3,1 g (0,025 mol) 2-hydratsino-3-metyyli-pyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-8) ja 3,5 g (0,025 mol) 4-fluoribensoehappoa, kuumennetaan 3 tuntia 180 °C:ssa, jäädytetään ja sekoitetaan 80 ml:aan kiehuva kloroformia. Liuos suodatetaan, kuivataan, väkevöidään kuivaksi. Jäämää käsitellään Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-vesiliuoksella, suodatetaan, pestään vedellä, kuivataan ja uudelleenkiteytetään metanolissa. Saadaan 2,3 g (0,01 mol) 3-(4'-fluorifenyyli)-8-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 166 °C, (saanto 40 %).

#### Esimerkki 10

Seosta, joka sisältää 3,1 g (0,025 mol) 2-hydratsino-3-metyyli-pyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-8) ja 3,1 g (0,025 mol) pikoliinihappoa kuumennetaan 4 tuntia 180 °C:ssa, jäädytetään, laimennetaan 100 ml:lla etanolin vesiliuosta, alkaloidaan (pH noin 8-9) laimennetulla NaOH-liuoksella. Saos kootaan suodattamalla, pestään vedellä ja kuivataan ja uudelleenkiteytetään vedellä ja etanolilla. Saadaan 1,0 g (0,0475 mol) 8-metyyli-3-(pyrid-2'-yyli)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 141 °C, (saanto 19 %).

#### Esimerkki 11

Toimitaan kuten esimerkissä 9, mutta korvataan 4-fluoribensoehappo 2-fluoribensoehapolla. Saadaan 4,1 g (0,018 mol) 3-(2'-fluorifenyyli)-8-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 130 °C, (saanto 72 %).

#### Esimerkki 12

Seos, joka sisältää 5,05 g (0,05 mol) trietyyliamiinia ja 3,1 g (0,025 mol) 2-hydratsino-3-metyyli-pyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-8) lisätään suspensioon, joka sisältää 5 g (0,025 mol) etyyli-4-metyylibentsimidatitkloorihydraattia 50 ml:ssa etanolia. Reaktioseosta kiehutetaan yksi tunti, sitten väkevöidään, jäädytetään ja kaadetaan 250 ml:aan kylmää vettä. Seos uutetaan käyttäen HCl<sub>3</sub>. Orgaaninen

liuos kuivataan, väkevöidään kuivaksi. Saadaan 3 g (0,0135 mol) 3-(4'-metyylifenyyli)-8-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 145 °C, (saanto 54 %).

#### 5 Esimerkki 13

Toistetaan esimerkki 2, mutta korvataan 2,8 g 3-formyyli-tiofeeni 4,6 g:lla (0,025 mol) 4-fenyylibentsaldehydiä. Saadaan 2,3 g (0,008 mol) 8-metyyli-3-(4'-fenyylibentsaldehydi)-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 156 °C, (saanto 32 %).

#### Esimerkki 14

Toistetaan esimerkki 12, mutta korvataan etyyli-4-metyyli-kloorihydraatti metyylibensimidattikloorihydraatilla. Saadaan 3,5 g (0,0168 mol) 3-fenyyli-8-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 118 °C, (saanto 67 %).

#### Esimerkki 15

Toistetaan esimerkki 4, mutta korvataan:

1) 3,15 g 2-formyyli-3-metyylitiofeeni 4,00 g:lla (0,025 mol) 4-metyylitiomensaldehydiä ja

2) 3,6 g 3-kloori-2-hydratsinopyridiini 3,1 g:lla (0,025 mol) 2-hydratsino-3-metyylipyridiinillä.

25

Saadaan 4-metyylitiofenyyli-(3'-metyylipyrid-2'-yyli)hydratsonia, joka liuotetaan 50 ml:aan nitrobenseeniä ja käsitellään sitten kuten esimerkissä 4. Saadaan 4,60 g (0,018 mol) 3-(4'-metyylitiofenyyli)-8-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 137 °C, (saanto 72 %).

30

#### Esimerkki 16

2,0 g (0,018 mol) 2-formyyliatsolia liuoksena 20 ml:ssa etanolia lisätään ympäröivässä lämpötilassa ja samalla sekoittaen liuokseen, jossa on 2,4 g (0,018 mol) 3-kloori-2-hydratsinopyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-7) 30 ml:ssa etanolia, joka sisältää 0,2 g p-tolueenisulfonihappoa. Kiehutetaan kaksi tuntia, väkevöidään kuivak-

35

30 ml:ssa etanolia, joka sisältää 0,2 g p-tolueenisul-

foni-happoa. Kiehutetaan kaksi tuntia, väkevöidään kuivak-

si. Saadaan tiatsoli-2-yyli-(3'-klooripyrid-2'yyli)hydratsonia. Se liuotetaan 50 ml:aan etanolia. Tähän etanoliliuokseen lisätään nopeasti huoneenlämmössä 5,1 g (0,018 mol) kloramiinia T. Reaktioseosta sekoitetaan 30 minuuttia.

5 Liuottimen haihduttamisen jälkeen jäämä kromatografoidaan (eluenttina heptaani/etyyliasetatti 40/60). Saadaan 1,50 g (0,0063 mol) 3-(tiatsol-2'-yyli)-8-kloori-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 218 °C, (saanto 36 %).

#### 10 Esimerkki 17

Toistetaan esimerkki 16, mutta korvataan 3-kloori-2-hydratsinopyridiini 2-hydratsino-3-metyyllipyridiinillä (valmistettuna kuten esimerkissä I-8). Saadaan 1,26 g (0,0058 mol) 3-(tiatsol-2'-yyli)-8-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 140 °C, (saanto 32 %).

#### Esimerkki 18

Toistetaan esimerkki 17, mutta korvataan 2-formyyliatiatsoli 4-fenoksibensaldehydillä. Saadaan 4,7 g (0,0156 mol) 3-(4'-fenoksifenyyli)-8-metyyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 132 °C, (saanto 87 %).

#### Esimerkki 19

Toistetaan esimerkki 16, mutta korvataan 2-formyyliatiatsoli 4-fenoksibensaldehydillä. Saadaan 5,0 g (0,0155 mol) 3-(4'-fenoksifenyyli)-8-kloori-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 145 °C, (saanto 86 %).

#### Esimerkki 20

30 Toistetaan esimerkki 5, mutta korvataan 3-metyyli-2-(3'-metyyllitien-2'-oyylihydratsino)pyridiini 3-metyyli-2-(4'-metyyli-1',2',3'-tiadiatsol-5'-oyylihydratsino)pyridiinillä., Saadaan 0,3 g (0,0013 mol) 3-(4'-metyyli-1',2',3'-tiadiatsol-5'-yyli)-8-kloori-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiiniä, sulamispiste 180 °C, (saanto 26 %).

Toistetaan esimerkki 4 tai 5 ja saadaan seuraavien esimerkkien yhdisteet.

Esimerkki 21

8-bromi-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

5 Esimerkki 22

8-trifluorimetyyli-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

Esimerkki 23

10 8-metyyli-3-[2'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

Esimerkki 24

8-bromi-3-fenyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

15

Esimerkki 25

8-kloori-3-[2'-metyylitien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

20 Esimerkki 26

8-kloori-3-[tien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

Esimerkki 27

25 8-metyyli-3-[1'-metyylipyrrol-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

Esimerkki 28

8-kloori-3-[3'5'-dimetyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

30

Esimerkki 29

7,8-dimetyyli-fenyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

Esimerkki 30

35 8-kloori-3-[3'5'-dimetyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

Esimerkki 31

8-etyyli-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

5 Esimerkki 32

8-etyyli-3-fenylyli-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

Esimerkki 33

10 8-etyyli-3-[1'-metyylipyrrol-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 34

8-etyyli-3-[tien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyridiini,

15 Esimerkki 35

8-trifluorimetyyli-3-[1'-metyylipyrrol-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 36

20 8-trifluorimetyyli-3-[pyrrol-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 37

25 8-kloori-3-[4'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 38

30 7,8-dimetyyli-3-[3'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 39

8-metyyli-3-[4'-metyylitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 40

35 8-trifluorimetyyli-3-[tien-3'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 41

8-metyyli-3-[4'-isopropyylifenylyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

5 Esimerkki 42

8-metyyli-3-[4'-bromitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-py-  
ridiini,

Esimerkki 43

10 8-kloori-3-[4'-bromitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyri-  
diini,

Esimerkki 44

15 8-metyyli-3-[3'-klooritien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-  
pyridiini,

Esimerkki 45

20 8-kloori-3-[3'-klooritien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-py-  
ridiini,

Esimerkki 46

8-metyyli-3-[3'-bromitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-py-  
ridiini,

25 Esimerkki 47

8-kloori-3-[3'-bromitien-2'-yyli]-s-triatsolo-[4,3-a]-pyri-  
diini,

30 Edellä mainitut tuotteet on saatu esimerkeissä 4 ja 5 ku-  
vattuja menetelmiä käyttäen.

Esimerkki I-1

Ympäröivässä lämpötilassa ja samalla sekoittaen 5,35 g  
(0,05 mol) bentsaldehydiä 20 ml:ssa etanolia lisätään li-  
uokseen, jossa on 7,2 g (0,05 mol) 3-kloori-2-hydratsinopy-  
5 ridiiniä 30 ml:ssa muutaman pisaran väkevöityä HCl sisältä-  
vää etanolia. Refluksoidaan kaksi tuntia ja konsentroi-  
daan. Jäähdyttämisen jälkeen kiinteä jäämä kootaan suodat-

tamalla, kuivataan ja uudelleenkiteytetään etanolissa. Saadaan 10,45 g (0,045 mol) fenyyli(3'-klooripyrid-2'-yyli)hydratsonia, sulamispiste 151 °C, (saanto 91 %).

5 Esimerkki I-2

5,35 g (0,05 mol) bentsaldehydiä 20 ml:ssa etanolia lisätään liuokseen, jossa on 13,25 g (0,05 mol) 3-trifluorimetyyli-2-hydratsinopyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-9) 30 ml:ssa 0,3 ml etikkahappoa sisältävää etanolia. Refluksoidaan kaksi tuntia, väkevöidään, laimennetaan 10 5 ml:lla vettä. Saos kootaan suodattamalla, kuivataan. Saadaan 11,15 g (0,042 mol) fenyyli(3'-trifluorimetyylipyrid-2'-yyli)hydratsonia, sulamispiste 119 °C, (saanto 84 %).

15

Esimerkki I-3

8,75 g (0,05 mol) 2-klooribensoylikloridia lisätään hitaasti jäävesihauteen lämpötilassa 6,15 g:aan (0,05 mol) 3-metyyli-2-hydratsinopyridiiniin (valmistettuna kuten esimerkissä I-8) 50 ml:ssa pyridiinianhydridiä. Reaktioseosta sekoitetaan ympäröivässä lämpötilassa 4 tuntia ja kaadetaan sitten 100 ml:aan jäävettä. 12 tunnin jälkeen 0 °C:ssa seos suodatetaan, saos pestään vedellä, kuivataan ja uudelleenkiteytetään vesipitoista etanolia käyttäen. Saadaan 25 10,45 g (0,04 mol) 2-(2'-klooribensoylihhydratsino)3-metyylipyridiiniä, sulamispiste 115 °C, (saanto 80 %).

Esimerkki I-4

8,75 g (0,05 mol) 2,4-dimetyylibensoylikloridia lisätään 30 hitaasti 0 °C:ssa 6,15 g:aan (0,05 mol) 3-metyyli-2-hydratsinopyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-8) 200 ml:ssa 5,5 g (0,055 mol) trietyyliamiinia sisältävää CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Reaktioseosta refluksoidaan 3 tuntia, jäädytetään, suodatetaan, väkevöidään. Jäämä pestään vedellä, kuivataan ja 35 uudelleenkiteytetään vesipitoista etanolia käyttäen. Saadaan 9,45 g (0,037 mol) 2-(2',4'-dimetyylibentsoylihhydratsino)3-metyylipyridiiniä, sulamispiste 120 °C, (saanto 74 %).

Esimerkki I-5

Kiehutetaan 8 tuntia 30 ml:ssa n-butanolia seosta, joka sisältää 3,9 g (0,025 mol) 3-metyylitien-2-yylimetyylikarboksylaattia ja 3,1 g (0,025 mol) 2-hydratsino-3-metyylipyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-8). Väkevöidään kuivaksi, uudelleenkiteytetään tolueenilla. Saadaan 5,7 g (0,023 mol) 3-metyyli-2-(3'-metyylitien-2'-oyylihydratsino)pyridiiniä, sulamispiste 196 °C, (saanto 92 %).

10 Esimerkki I-6

Ympäröivässä lämpötilassa 12 g (0,07 mol) metyylibensimidattikloorihydraattia lisätään liuokseen, jossa on 8,65 g (0,07 mol) 2-hydratsino-5-metyylipyridiiniä (valmistettuna kuten esimerkissä I-10) seoksessa, joka sisältää 150 ml puhdasta etanolia ja 7,1 g (0,07 mol) trietyyliamiinia. Sekoitetaan ympäröivässä lämpötilassa 24 tuntia. Saos kootaan suodattamalla, pestään etanolilla ja kuivataan. Saadaan 9,95 g (0,044 mol) N<sup>1</sup>-(5'-metyylipyrid-2'-yyli)fenyyliamidratsonia, sulamispiste noin 166 °C, (saanto 63 %).

20

Esimerkki 1-7

125 ml 85-prosenttista hydratsiinia lisätään hitaasti ja ympäröivässä lämpötilassa liuokseen, joka sisältää 74 g (0,5 mol) 2,3-diklooripyridiiniä 400 ml:ssa etanolia. Reaktioseosta kiehutetaan 24 tuntia ja jäädytetään sitten 0°C:een. Saostunut kiinteä aine kootaan suodattamalla ja uudelleenkiteytetään etanolilla. Saadaan 66,05 g (0,46 mol) 2-hydratsino-3-klooripyridiiniä, sulamispiste 167 °C, (saanto 92 %).

30

Esimerkki I-8

Seosta, joka sisältää 51,6 g (0,3 mol) 2-bromi-3-metyylipyridiiniä ja 110 ml 85-prosenttista hydratsiinia, kiehutteetaan 20 tuntia. Huoneenlämpöön jäähtymisen jälkeen saos kootaan suodattamalla, pestään isopropyylieetterillä ja liuotetaan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:een. Orgaaninen liuos suodatetaan ja väkevöidään kuivaksi. Saadaan 26,45 g (0,215 mol) 2-hydrat-

sino-3-metyylipyridiiniä, sulamispiste 122 °C, (saanto 71 %).

Esimerkki I-9

5 Toistetaan esimerkki I-8, mutta korvataan 51,6 g 2-bromi-3-metyylipyridiini 54,45 g:lla 2-kloori-3-trifluorimetyylipyridiiniä ja kuumennetaan 24 tuntia. Saadaan 34,55 g (0,195 g) 2-hydratsino-3-trifluorimetyylipyridiiniä, sulamispiste 63 °C, (saanto 65 %).

10

Esimerkki I-10

Toistetaan esimerkki I-8, mutta korvataan 2-bromi-3-metyylipyridiini samalla määrällä 2-bromi-5-metyylipyridiiniä. Saadaan 21,55 g (0,175 mol) 2-hydratsino-5-metyylipyridiiniä, sulamispiste 73 °C, (saanto 58 %).

15

Seuraavat esimerkit, jotka eivät ole rajoittavia, kuvaavat keksinnön mukaisten tuotteiden käyttöä ja soveltamista rikakasvien torjumiseen.

20

Esimerkeissä käytetään seuraavia lyhenteitä:

LYHENTEET	RIKKAKASVIEN SUOMALAISET NIMET	LATINALAISET NIMET
AVE	Hukkakaura	Avena fatua
ECH	(Heinäkasvi)	Echinochloa crus-galli
CHR	Keltapäivänkakkara	Chrysanthemum segetum
POR	Vihannesportulakka	Portulaca oleracea
DIG	(Heinäkasvi)	Digitaria sanguinalis
SIN	Keltasinappi	Sinapis alba
ALO	Pellon puntarpää	Alopecurus myosuroides
IPO	Aitoelämänlanka	Ilpomea purpurea
ABU	Kelta-aulio	Abutilon theoprasti
SOL	Mustakoiso	Solanum nigrum
STE	Pihatähtimö	Stellaria media
CEN	Ruiskaunokki	Centaurea cyamus
SES	(Hernekasvi)	Sesbania exaltata
SET	(Pantaheinä)	Setaria faberii
CHY	Keltapäivänkakkara	Chrysanthemum segetum

LYHENTEET	VILJELYKASVEN SUOMALAISET NIMET	LATINALAISET NIMET
TRZ	Vehnä	Triticum aestivum
ZEA	Maissi	Zea mays
ORY	Riisi	Oryza sativa
GLX	Soija	Glycine maximum
GOS	Puuvilla	Gossypium hirsutum
HEL	Auringonkukka	Helianthus annuus
BRS	Rapsi	Brassica napus

Esimerkki U.

Käyttö herbisidinä, torjunta kasvilajien kylvön jälkeen.

Keveällä viljelymaalla täytettyihin 7 x 7 x 8 cm:n ruukkuihin kylvetään jyviä määrä, joka määräytyy kasvilajin ja jyvien koon mukaan.

Ruukkuihin sumutetaan käsittelyliuosannos, jonka tilavuus vastaa käyttömäärää 500 l/ha, ja joka sisältää vaikuttavaa ainetta haluttuna pitoisuutena.

Käsittelyliuksella käsiteltävät jyvät eivät siis ole maan peitossa (termillä käsittelyliuos tarkoitetaan tässä yleisesti ottaen vedellä laimennettuja koostumuksia, joita kasveille levitetään).

Käsittelyliuos voi olla aktiivisen aineen liuos tai suspensio asetonin ja veden seoksessa (50/50), läsnä on 0,05 paino% pinta-aktiivista ainetta (Cemulsol NP 10), joka muodostuu polyetoksyloidusta alkyylifenolista (erityisesti polyetoksyloitu nonyyylifenyylili), ja 0,04 paino% sorbitolin polyoksietyleenijohdannaisen oleaatista koostuvaa pinta-aktiivista ainetta (Tween 20).

Jos kyseessä on suspensio, se saadaan sekoittamalla ja hienontamalla ainesosat sopivassa laitteessa, jossa hiukkasten keskimääräiseksi kooksi saadaan alle 40 mikrometriä.

Käsittelyn jälkeen jyvät peitetään noin 3 mm:n maakerroksella.

Ruukut pannaan säiliöihin, joihin kasteluvesi tulee altakasteluna, ja pidetään ympäröivässä lämpötilassa 24 tuntia suhteellisen kosteuden ollessa 60 %.

35

24 tunnin kuluttua lasketaan käsitellyssä ruukussa tuhoutuneiden kasvien määrä verrattuna käsittelemättömien ruukkujen (verrokki) kasveihin prosentteina (D). Määritellään

myös käsiteltyjen jäljelle jääneiden kasvien pienempi koko (RT, réduction de taille) suhteessa verrokkikasveihin.

Tuotteen tuhoama ja vähentämä lehtimäärä ja tuoton pieneneminen saadaan siis kaavasta:

$$D + \frac{RT(100 - D)}{100} = A$$

10 Arvo A muutetaan numeroiksi 0-5 seuraavaan tapaan:

0 < A < 10	0	ei vaikutusta
10 < A < 30	1	
30 < A < 50	2	
15 50 < A < 70	3	
70 < A < 90	4	
90 < A < 100	5	täydellinen tuhoutuminen

Saadut tulokset on koottu seuraavaan:

20

	Seoksen esi- merkin n:o (käyttömäärä 4kg/ha)	6	8	9	7	4	2	10	3	5	1
25	Vaikutus A kylvön jälk.										
	AVE	0	0	2	0	5	5	1	4	3	5
	ECH	3	0	2	1	5	4	3	5	5	5
	ALO	2	1	4	3	5	5	4	5	5	5
30	DIG	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5
	IPO	4	3	4	5	5	3	1	5	2	5
	SIN	5	5	5	3	5	5	2	5	5	5
	ABU	4	5	5	5	5	4	3	5	5	5
35	SOL	5	5	0	5	5	5	5	5	5	5

40

## VAIKUTUS KYLVÖN JÄLKEEN

	Esimerkit	ECH	ALO	DIG	SIN	ABU	SOL	STE
	16	5	5	5	5	5	5	5
	17	4		5	5	2	5	5
5	20	4	5	5	5	5	5	5
	22	4		4	5	5	1	0
	23	3		4	5	1	5	5
	24	4	4	4	2	0	5	5
	25	3	5	5	1	0	5	5
10	27	4		5	5	2	4	4
	31	5	5	5	5	5	5	5
	32	5	5	5	5	5	5	5
	33	5	5	5	5	5	5	5
	34		5	5	5	5	5	
15	35	5	5	5	5	5	5	5
	37	5	5	5	5	0	5	
	38	5	4	5	0	3	5	5
	39	3	5	5	1	0	5	5
	40	5	5	4	0	3	5	5
20	41	4	4	5	2	1	5	5
	42	3	5	5	5	0	5	5
	43	5	5	5	5	5	5	

		Vaikutus viljelykasveihin kylvön jälkeen						
Esi- merkit	Annos kg/ha	BRS	GOS	GLX	HEL	TRZ	ZEA	ORY
17	2	0	0	1	0	0	0	0
27	2	5		0	0	1	0	0
31	1	0	0	0	0	0	0	0
36	2	5	0	0	4	1	0	1
38	1	5	0	0	0	0	0	0

		Vaikutus rikkakasveihin kylvön jälkeen				
Esi- merkit	Annos kg/ha	STE	CHY	SOL	DIG	SET
17	2	5	5	5	5	5
27	2	5	5	1	5	5
31	1	2		5	4	4
36	2	5	5	5	5	5
38	1	5	5	5	5	5

		VAIKUTUS KYLVÖN JÄLKEEN						
Esi- merkit	Annos kg/ha	Vilj. kasvit			Rikkakasvit			
ESI- MERKIT	ANNOS kg/ha	GLX	TRZ	ZEA	STE	ABU	SOL	DIG
32	2	0	0	0	0	5	4	4
39	1	0	0	0	5	5	5	5
35	1	0	2	0	4	5	5	5
33	2	0	0	0	4	1	4	5
16	2	0	2	0	5	4	5	5
43	4	1	0	1	5	5	5	5

	Yhdiste, esimerkki n:o	5	1	12
	Lisätty annos (kg/ha)	2	1	4
	Vaikutus A kylvön jälkeen			
5	DIG	5	5	4
	ECH	5	4	1
	SET	4	4	3
	STE	3	4	4
	SOL	4	5	5
	CEN	5	4	3
10	GOS	0	.	.
	HEL	0	3	2
	GLX	1	0	1
	TRZ	2	3	0
	ZEA	0	2	1
15	ORY	1	0	0

Seuraavat esimerkit osoittavat, että keksinnön mukaiset tuotteet tehoavat rikkakasveihin yleisesti ottaen kylvön jälkeen hyvin, ja erityisesti tietyillä lajikkeilla: vehnä, maissi, riisi, puuvilla, auringonkukka, soija ja rapsi.

5

#### Esimerkki U2

Keveällä viljelymaalla täytettyihin 7 x 7 x 8 cm:n ruukkuihin kylvetään jyviä määrä, joka määräytyy kasvilajin ja jyvien koon mukaan.

10

Jyvät peitetään noin 3 mm:n maakerroksella niiden annetaan itää kunnes taimi on halutulla kasvuasteella. Käsittelyvaihe puntarpäällä on "toisen lehden muodostumisvaihe", kaksisirkkaisilla "auenneet kaksisirkkaiset, ensimmäinen oikea lehti kehittymässä".

15

Ruukkuihin sumutetaan käsittelyliuosannos, jonka tilavuus vastaa käyttömäärää 500 l/ha, ja joka sisältää vaikuttavaa ainetta haluttuna pitoisuutena.

20

Käsittelyliuos on valmistettu samalla tavoin kuin esimerkissä U1.

Käsittelyn jälkeen jyvät peitetään noin 3 mm:n maakerroksella.

25

Ruukut pannaan säiliöihin, joihin kasteluvesi tulee alta-kasteluna, ja pidetään ympäröivässä lämpötilassa 24 tuntia suhteellisen kosteuden ollessa 60 %.

30

Mitataan A (tuhoutuneen lehtimäärän prosentti) kuten esimerkissä U1.

Saadut tulokset on koottu seuraavaan:

35



## VAIKUTUS TAIMETTUMISEN JÄLKEEN

	Esimerkit	ECH	ALO	DIG	SIN	ABU	SOL	STE
	16	4	5	4	5	3	5	5
	17	5	1	2	5	3	5	5
5	18	3	5	5	5			
	20	2	4	2	4	2	2	5
	22	4	2	3	5	0	4	3
	24	2	3	2	5	1	2	4
	25	4	5	4	1	0	2	5
10	26	4	4	4	5	5	4	5
	28	3	3	4	5	4	5	5
	29	5	2	4	5	5	4	4
	31	5	5	5	5	5	5	5
	32	5	5	4	5	4	5	5
15	33	5	5	5	5	5	5	5
	34		5	5	5	5	5	
	35	5	5	5	5	5	4	5
	37		5	4	5	5	5	
	38	5	3	4	2	5	5	5
20	39	5	5	5	5	3	4	5
	40	5	4	5	5	5	5	5
	41	5	5	5	5	5	5	5
	42	4	3	4	5	5	5	5
25	43	5	5	1	5	5	5	

	Yhdiste, esimerkki n:o	5	1	2	7	10	12	9
	Lisätty annos (kg/ha)	0,5	2	1	2	1	1	2
	Vaikutus A taimett. jälk.							
5	Rikkakasvit							
	IPO	3	4	3	4	3	4	3
	SOL	5	5	5	5	5	5	5
	SES	4	5	5	5	2	5	5
10	ECH	5	4	3	4	4	4	3
	POR	5	5	5	4	2	3	4
	STE	2	5	5	4	5	5	5
	CHY	5	5	5	5	4	5	5
15	Viljelykasvit							
	TRZ	0	2	0	1	0	0	2
	ZEA	0	1	1	0	0	0	0
20	ORY	1	1	1	1	1	0	1

		VAIKUTUS RIKKAKASVEIHIN TAIMETTUMISEN JÄLKEEN					
	Esi- merkit	Annos kg/ha	GOS	TRZ	ZEA	ORY	GLX
5	38	1	1	2	0	0	
	31	0,5	0	1	1	0	
	37	2	0	0	0	0	
	36	1		1	0	0	
	28	2		0	0	0	
10	42	2		1	0	1	
	41	2		1	0	1	
	32	1		1	0	1	
	29	4		0	0		1
	16	2		0	0		1
15	21	2		0	0		0
	17	2		1	0		0
	39	2		1	0		
	25	2		0	0		
	26	2		0	0		
20	35	0,5		0	0		
	33	1		3	0		
	18	1		0	0		

		Vaikutus rikkakasveihin kylvön jälkeen					
Esi- merkit	Annos kg/ha	STE	CHY	SES	CEN	SET	
5	38	1	4	5	4	4	4
	31	0,5	5	5	3	5	3

		Vaikutus rikkakasveihin kylvön jälkeen					
Esi- merkit	Annos kg/ha	ABU	IPO	CHY	SOL	POL	STE
10	37	2	3	4	5	4	
	36	1			5		3
	28	2			5		3
	42	2			5		4
15	41	2			5		4
	32	1			5		5

		Vaikutus rikkakasveihin kylvön jälkeen				
Esi- merkit	Annos kg/ha	STE	ABU	SOL	SET	
20	29	4	4	5	4	4
	16	2	5	3	4	4
	21	2	5	3	4	4
	17	2	5	5	3	5

25

		Vaikutus rikkakasveihin kylvön jälkeen							
Esi- merkit	Annos kg/ha	STE	ABU	IPO	SOL	ECH	DIG	SET	
5	39	2	5	5	4	5	5	5	5
	25	2	5	4	5	5	5	5	5
	26	2	4	5	4	4	5	4	4
	35	0,5	5	5	4	5	5	3	5
	33	1	5	5	5	5	5	3	5
10	28	1	5	5	5	5	1	5	4

Annostuksen ollessa 2 kg/ha esimerkin 14 koostumuksen tehot A ovat seuraavanlaiset:

15

IPO	SOL	SES	STE	CHY	GLX	HEL	TRZ	ZEA	ORY
4	5	3	4	5	0	1	0	0	0

Esimerkit osoittavat, että keksinnön mukaiset tuotteet tehoavat rikkakasveihin yleisesti ottaen taimettumisen jälkeen hyvin ja erityisesti tietyillä lajikkeilla: vehnä, maissi, riisi, puuvilla, auringonkukka ja soiija.

Toteutetut kokeet osoittavat siis keksinnön mukaisten yhdisteiden edullisia piirteitä herbisideinä käytettynä, erityisesti laajavaikutteisina herbisideinä, joita voidaan käyttää sekä kylvön jälkeen että taimettumisen jälkeen.

Käytännön syistä keksinnön mukaisia yhdisteitä käytetään harvoin sinänsä. Useimmiten nämä yhdisteet ovat osa koostumuksia. Herbisideinä käytettyinä nämä koostumukset sisältävät vaikuttava aineena edellä kuvatun kaltaista keksinnön mukaista yhdistettä seoksena vähintään yhden kiinteän tai nestemäisen maatalouskäyttöön hyväksytyyn kantaja-

aineen kanssa, sekä mahdollisesti vähintään yhden samoin maatalouskäyttöön hyväksytyyn pinta-aktiivisen aineen kanssa. Pinta-aktiivisella aineella tarkoitetaan tässä esityksessä "surfaktantteja", kostuttavia tai dispergoivia tensi-  
5 dejä.

Myös nämä koostumukset ovat osa tätä keksintöä. Ne voivat sisältää muitakin aineosia, esimerkiksi suojakolloideja, sideaineita, saostusaineita, tiksotrooppisia aineita, tun-  
10 keutumista edistäviä aineita, stabiloivia aineita ja sekvestrausaineita. Yleisemmin sanoen keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan yhdistää kaikkiin tavallisesti tällaisessa käytössä oleviin kiinteisiin tai nestemäisiin lisäaineisiin.  
15

Keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät yleisesti ottaen noin 0,05 - 95 paino% keksinnön mukaista yhdistettä, yhtä tai useampaa kiinteää tai nestemäistä kantaja-ainetta ja mahdollisesti yhtä tai useampaa pinta-aktiivista ainetta.  
20

Tässä esityksessä "kantaja-aineella" tarkoitetaan epäorgaanista tai orgaanista luonnon- tai synteettistä materiaalia, johon yhdiste liitetään levittämisen helpottamiseksi kasveihin, jyviin tai maahan. Kantaja-aine on siis yleis-  
25 sesti ottaen inertti, ja sen tulee olla maatalouskäyttöön hyväksytty, erityisesti käsiteltävälle kasville.

Kantaja-aine voi olla mikä tahansa tavallisen tyyppinen. Se voi olla joko kiinteä (esimerkiksi, savet, luonnon- tai  
30 synteettiset silikaatit, piioksidi, hartsit, vahat, kiinteät lannoitteet) tai nestemäinen (esimerkiksi vesi, alkoholit, niistä erityisesti butanoli).

Myös pinta-aktiivinen aine voi olla tyyppiltään mikä tahansa  
35 tunnettu. Se voi olla tyyppiltään ionillinen tai ioniton emulgoiva, dispergoiva tai kostuttava aine tai jokin näitteen aineiden seos. Esimerkkeinä voidaan mainita polyakryylihapponen suolat, lignosulfoni-, fenolisulfoni- tai nafta-

- leenisulfonihappojen suolat, etyleenioksidipolykondensaattit ja rasva-alkoholit tai rasva-amiinit, substituoidut fenolit (erityisesti alkyyli- ja aryylifenolit), sulfosukkinihappojen estereiden suolat, tauriinijohdannaiset (erityisesti alkyylitauraatit), polyoksietyleenifenolien tai alkoholien fosforiesterit, rasvahappojen ja polyolien esterit sekä edellisten yhdisteiden reaktiokykyisen ryhmän sisältävät sulfaatit, sulfonaatit ja fosfaatit.
- 10 Vähintään yhden pinta-aktiivisen aineen läsnäolo on yleensä välttämätön kun yhdiste ja/tai inertti kantaja-aine eivät ole vesiliukoisia ja sovelluskohteen apuaine on vesi.

15 Keksinnön mukaiset maatatalouskäyttöön tarkoitetut koostumukset voivat siis sisältää suuresti vaihtelevat määrät keksinnön mukaista vaikuttavaa ainetta: 0,05 - 95 paino%. Pinta-aktiivisen aineen osuus saisi mieluiten olla 0,1 - 50 paino%.

20 Varastointia tai kuljetusta kestävätkä koostumukset saisisvat sisältää edullisemmin 0,5 - 95 paino% vaikuttavaa ainetta, koska kasveille lisättävät koostumukset ovat yleensä laimeampia kuin konsentroidummat varastointia ja kuljetusta kestävätkä tarkoitetut koostumukset.

25

Nämä keksinnön mukaiset koostumukset voivat olla monessa muodossa, kiinteitä tai nestemäisiä.

30 Kiinteistä koostumuksista voidaan mainita sirotettavat jauheet (yhdisteen pitoisuus voi olla jopa 100 %), kostutettavat jauheet sekä rakeet, erityisesti sellaiset, jotka on saatu ekstruoimalla, puristamalla, rakeistetun alustan impregnoinnilla tai jauheen rakeistuksella (viimeisissä tapauksissa yhdistepitoisuus rakeissa 0,5 - 80 %).

35

Kostutettavat jauheet (tai sirotettavat jauheet) valmistetaan yleisesti ottaen niin, että ne sisältävät 20-95 % vaikuttavaa ainetta ja kiinteän kantaja-aineen lisäksi 0-30 %

kostutusainetta, 3-20 % dispergointiainetta ja tarpeen mukaan 0-10 % yhtä tai useampaa stabilointiainetta ja/tai muuta lisäainetta, esimerkiksi tunkeutuma-aineita, sideaineita, homeenestoaineita tai väriaineita.

5

Sirotettavia tai kostutettavia jauheita valmistettaessa sekoitetaan vaikuttavat aineet lisäaineiden kanssa sopivissa sekoittimissa hyvin ja hienonnetaan myllyillä tai muilla sopvilla hienontimilla. Saadaan sirotettavia jauheita, joiden kostuvuus ja supendoitumiskyky ovat hyvät. Ne voidaan sekoittaa suspensioksi veteen millaisiksi pitoisuuksiksi tahansa ja näitä suspensioita voidaan käyttää erityisen hyvin tuloksin kasvien lehdille.

15 Kostutettavien jauheiden sijasta voidaan valmistaa tahnoja. Tahnojen valmistus- ja käyttöolosuhteet ovat samantapaiset kuin kostutettavilla tai sirotettavilla jauheilla.

20 Seuraavana esimerkkejä erilaisista kostutettavien (tai sirotettavina) jauheiden koostumuksista:

Esimerkki F 1

	- vaikuttava aine (yhdiste n:o 1)	50 %
	- etoksyloitu rasva-alkoholi (kostutusaine)	2,5 %
25	- etoksyloitu fenyylietyylifenoli (dispergointiaine)	5 %
	- liitu ( inertti kantaja-aine)	42,5 %

Esimerkki F 2

30	- vaikuttava aine (yhdiste n:o 1)	10 %
	- tyypiltään haarautunut synteettinen okso- alkoholi, C <sub>13</sub> etoksyloituna 8-10 etyleeni- oksidilla (kostutusaine)	0,75 %
	- neutraali kalsiumlignosulfonaatti (dispergointiaine)	12 %
35	- kalsiumkarbonaatti (inertti täyteaine) q.s.p.	100 %

Esimerkki F 3

Tämä kostutettava jauhe sisältää samat aineosat kuin edellisessä esimerkeissä, mutta suhteet ovat:

	- vaikuttava aine	75 %
5	- kostutusaine	1,50 %
	- dispergointiaine	8 %
	- kalsiumkarbonaatti (inertti täyteaine) q.s.p.	100 %

Esimerkki F 4

10	- vaikuttava aine (yhdiste n:o 1)	90 %
	- etoksyloitu rasva-alkoholi (kostutusaine)	4 %
	- etoksyloitu fenyylietyylifenoli (dispergointiaine)	6 %

Esimerkki F 5

15	- vaikuttava aine (yhdiste n:o 1)	50 %
	- anionisia ja ionittomia pinta-aktiivisia aineita sisältävä seos (kostutusaine)	2,5 %
	- natriumlignosulfaatti (dispergointiaine)	5 %
	- kaoliinisavi (inertti kantaja-aine)	42,5 %

20

Keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan muovata myös veteen dispergoitavien rakeiden muotoon, nekin kuuluvat keksinnön piiriin.

25 Nämä dispergoitavat rakeet, joiden näennäistiheys on yleisesti ottaen noin 0,3 - 0,6, ovat hiukkaskooltaan yleisesti ottaen noin 0,15 - 2 mm, edullisesti 0,3 - 1,5 mm.

Rakeet sisältävät vaikuttavaa ainetta yleisesti ottaen 1-90  
30 %, edullisesti 25-90 %.

Muu osa rakeesta muodostuu olennaisesti kiinteästä täyteaineesta ja mahdollisista pinta-aktiivisista lisäaineista, jotka tekevät rakeista veteen dispergoituvia. Rakeet voi-  
35 vat olla olennaisesti kahta eri tyyppiä sen mukaan, onko täyteaine veteen liukeneva vai liukenematon. Kun täyteaine on vesiliukoinen, se voi olla epäorgaaninen tai, edullisemmin, orgaaninen. Urealla on saavutettu erinomaisia tulok-

sia. Kun täyteaine ei ole vesiliukoinen, se saisi edullisemmin olla epäorgaaninen, esimerkiksi kaoliini tai bentoniitti. Silloin siihen on edullista yhdistää pinta-aktiivisia aineita (2-20 paino% rakeesta), joista yli puolet voi muodostua esimerkiksi vähintään yhdestä dispergointiaineesta, joka on olennaisesti anioninen, esimerkiksi alkalisesta tai maa-alkalisesta polynaftaleenisulfonaatista tai alkalisesta tai maa-alkalisesta lignosulfonaatista, ja lopuosa ionittomista tai anionisista kostutusaineista kuten alkalisesta tai maa-alkalisesta alkoyylinaftaleenisulfonaatista.

Lisäksi voidaan, vaikkei se olekaan välttämätöntä, lisätä muita lisäaineita kuten vahtoutumisenestoaineita.

15

Keksinnön mukaiset rakeet voidaan valmistaa sekoittamalla tarpeelliset aineosat ja rakeistamalla sitten jollain siinänsä tunnetulla rakeistusmenetelmällä (käyttäen esimerkiksi rakeistinta, leijukuivatinta, sumutinta tai suulakepuristinta). Lopuksi käytetään murenninta ja sen jälkeen seulontaa, jossa erotetaan edellä mainittuihin rajoihin sopivat valitunkokoiset osaset.

Edullisesti ne saadaan eksturoimalla, toimien kuten seuraavassa esimerkissä.

25

#### Esimerkki F 6

Dispergoituvat rakeet

Pannaan sekoittimeen seos, joka sisältää 90 paino% vaikuttavaa ainetta (yhdiste n:o 1) ja 10 paino% ureahelmiä. Seos hienonnetaan hammastetussa myllyssä. Saadaan jauhetta, jota kostutetaan noin vedellä, noin 8 paino%. Kosteaa jauhe ekstruoidaan rei'itetyssä telasuulakepuristimessa. Saadaan raemassa, joka kuivataan, murskataan ja seulotaan kooltaan vain noin 0,15 - 2 mm:n rakeita sisältäväksi.

35

#### Esimerkki F 7

Dispergoituvat rakeet

Sekoitetaan sekoittimessa seuraavat aineosat:

- vaikuttava aine (yhdiste n:o 1)	75 %
- kostutusaine (natriumalkyyli-naftaleenisulfonaatti)	2 %
5 - dispergointiaine (natriumpolynaftaleenisulfonaatti)	8 %
- inertti veteen liukenematon täyteaine (kaoliini)	15 %

Seos rakeistetaan leijupetissä veden läsnäollessa, kuivataan, murskataan ja seulotaan raekooksi 0,15 - 0,80 mm.

10

Rakeita voidaan käyttää sellaisenaan, liuoksena vedessä tai dispersiona vedessä sopivan annostuksen aikaansaamiseksi. Niitä on mahdollista myös yhdistää muihin vaikuttaviin aineisiin, erityisesti herbisideihin, jotka ovat kostutettavien jauheiden, rakeiden tai vesisuspensioiden muodossa.

15

Kaavan (I) mukaisia yhdisteitä voidaan vielä käyttää sirotejauheina. On mahdollista käyttää koostumusta, joka sisältää 50 g vaikuttavaa ainetta ja 950 g talkkia tai koostumusta, jossa on 20 g vaikuttavaa ainetta, 10 g hienojakoista piioksidia ja 970 g talkkia. Aineosat sekoitetaan ja hienonnetan ja käytössä levitetään jauheena.

20

Nestemäisistä koostumuksista tai käytössä nestemäisiä koostumuksia muodostavista muodoista voidaan mainita liuokset, erityisesti vesiliukoiset konsentraatit, emulgoituvat konsentraatit, emulsiot, konsentroidut suspensiot ja aerosolit samoin kuin kostutettavat (tai siroteltavat) jauheet sekä tahnat, jotka ovat kiinteitä, mutta tarkoitetut muodostamaan nestemäisiä koostumuksia käytön aikana.

25

30

Emulgoituvat, liukoiset konsentraatit sisältävät yleisesti ottaen 10-80 % vaikuttavaa ainetta, käyttövalmiit emulsiot tai liuokset puolestaan 0,001 - 20 % vaikuttavaa ainetta.

35

Liuottimen lisäksi emulgoituvat konsentraatit voivat tarvittaessa sisältää 2-20 % sopivia lisäaineita, stabilisattoreita, pinta-aktiivisia aineita, tunkeuma-aineita, kor-

roosionestoaineita, väriaineita tai edellä mainittuja sideaineita.

Konsentraateista saadaan vedellä laimentamalla minkävahvuisia emulsiota tahansa, jotka sopivat erityisesti käytettäväksi viljelmillä.

Esimerkkinä eräiden emulgoituvien konsentraattien koostumukset:

10

Esimerkki F 8

- vaikuttava aine	400 g/l
- alkalinen dodekyylibentseenisulfonaatti	24 g/l
- 10 etyleenioksidimolekyylillä oksyetyloitu	
15 nonyyllifenoli	16 g/l
- sykloheksanoni	200 g/l
- aromaattinen liuotin	q.s.p. 1 litra

Toinen emulgoituvan konsentraatin koostumus:

20

Esimerkki F 9

- vaikuttava aine	250 g
- epoksidikasviöljy	25 g
- alkoyyliaryylisulfonaatin, polyglykolieetterin ja	
25 rasva-alkoholien seos	100 g
- dimetyyliformamidi	50 g
- ksyleeni	575 g

Konsentroidut suspensiot, jotka myös sopivat sumutettavaksi, valmistetaan pysyväästä sakkautumattomasta nestemäisestä tuotteesta ja ne voivat sisältää esimerkiksi 10-75 % vaikuttavaa ainetta, 0,5 - 15 % pinta-aktiivisia aineita, 0,1 - 10 % tiksotroppeja ja 0-10 % sopivia lisäaineita kuten vaahtoutumisenestoaineita, korroosionestoaineita, stabilisaattoreita, tunkeuma-aineita ja sideaineita samoin kuin kantaja-aineena vettä tai jotain orgaanista nestettä, johon aktiivinen aine ei liukene lainkaan tai vain vähän. Kantaja-aineeseen voidaan liuottaa tiettyjä orgaanisia

35

kiinteitä aineita tai mineraalisuoloja sedimentoitumisen tai veden geeliytymisen estämiseksi.

Esimerkkinä eräs konsentroidun suspension koostumus:

5

Esimerkki F 10

	- yhdiste	500 g
	- polyetoksyloitu tristyryylifenolifosfaatti	50 g
	- polyetoksyloitu alkyylifenoli	50 g
10	- natriumpolykarboksylaatti	20 g
	- etyleeniglykoli	50 g
	- organopolysiloksaaniöljy (vaahtout.esto)	1 g
	- polysakkaridi	1,5 g
	- vesi	327,5 g

15

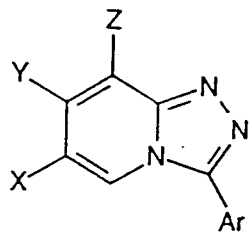
Vesidispersiot ja emulsiot, esimerkiksi koostumukset, jotka on saatu laimentamalla vedellä keksinnön mukaista kostutettavaa jauhetta tai emulgoituvaa konsentraattia, kuuluvat keksinnön piiriin. Emulsiot voivat olla tyyppiä vesi-öljyssä tai öljy-vedessä ja ne voivat myös olla koostumukseltaan paksuja, "majoneesimaisia".

20

Tämän keksinnön kohteena on myös rikkakasvientorjuntamenetelmä (erityisesti kaksisirkkaisille tai yksisirkkaisille viljelykasveille), jossa alueelle, jolta rikkakasvit tahdotaan hävittää ja/tai hävitettävälle kasveille levitetään tehoava määrä keksinnön mukaista yhdistettä, erityisesti kaavan (I) mukaista yhdistettä. Kasvit (rikkakasvit), jotka halutaan hävittää tai joiden kasvu halutaan estää, 30 voivat olla tyyppiltään yksisirkkaisia tai kaksisirkkaisia.

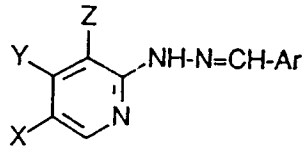
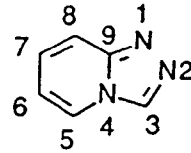
Keksinnön mukaiset tuotteet ja koostumukset on helppo levittää kasvustoon, erityisesti hävitettävälle rikkakasveille kun niissä on lehdet (taimettumisen jälkeen suoritettava 35 torjunta).

Voidaan myös käyttää rikkakasvientorjuntamenetelmää, jossa levitetään tehoava määrä kaavan (I) mukaista yhdistettä

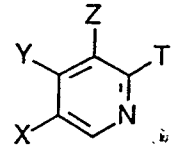


Kaava (I)

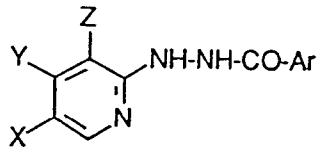
Numerointi



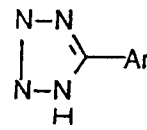
Kaava (II)



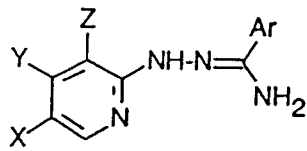
Kaava (VIII)



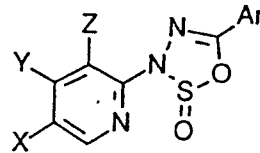
Kaava (III)



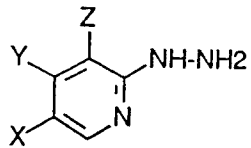
Kaava (IX)



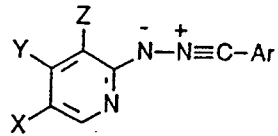
Kaava (IV)



Kaava (XI)



Kaava (V)



Kaava (XII)

maa-alueille, joilla halutaan estää vielä kehittymättömien (rikka)kasvien kehittyminen eli kasvaminen (ns. kylvön jälkeen suoritettava torjunta). Maa voidaan kylvää ennen käsittelyä tai sen jälkeen.

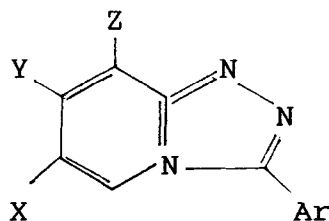
5

Sopiva lisättävä vaikuttavan aineen määrä on 0,05 - 8 kg/ha, edullisemmin 0,4 - 4 kg/ha.

Patenttivaatimukset

1. Triatsolopyridiinityyppiset yhdisteet, t u n n e t u t  
siitä, että niillä on kaava (I),

5



Kaava (I)

10

jossa:

- X, Y ja Z ovat vetyatomi tai halogeeniatomi tai alkyyli-,  
haloalkyyli- tai alkoksiryhmä ja vähintään yksi radikaali-  
leista X, Y ja Z on jokin muu kuin vetyatomi,

15

- Ar on fenyyli- tai fenyyliryhmä, joka voidaan mono- tai polysubstitu-  
oida alemmalla alkyyli-, alemmalla alkoksi-, alemmalla al-  
kyylitioryhmällä, fenyyli- tai fenoksi- tai fenoksi- tai halo-  
geeniatomilla, edullisesti kloorilla tai fluorilla; tai

20 heterosyklinen rengas Het,

- Het on 5 tai 6 silmukan heterosyklinen rengas ja sisältää  
yhden tai useamman heteroatomia, esimerkiksi rikki, typpi  
tai happi, heterosyklinen rengas voidaan mono- tai poly-  
25 substituoida alemmalla alkyyli-, alemmalla alkoksi-, alem-  
malla alkyylitioryhmällä tai halogeeniatomilla, edullisesti  
kloorilla tai fluorilla,

sekä maatalouskäyttöön hyväksytyt edellä määritettyjen yh-  
30 disteiden suolat,

- kyseeseen eivät voi tulla seuraavanlaiset yhdisteet:

- joissa samanaikaisesti Y olisi metyyli- tai metyyli-, X  
ja Z vetyatomi ja Ar 3-kloorifenyyli-, 4-kloori-  
35 fenyyli-, 3-pyridyyli- tai 3,4,5-trimetoksifenyyli-  
ryhmä tai

- joissa samanaikaisesti X olisi klooriatomi, Y ja Z vetyatomi ja Ar 2-pyridyyli- tai 4-pyridyyli-ryhmä.

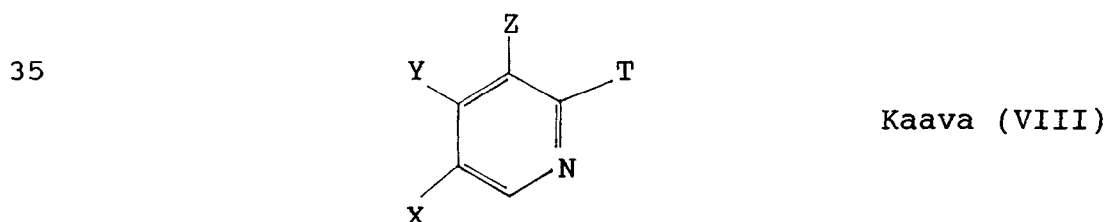
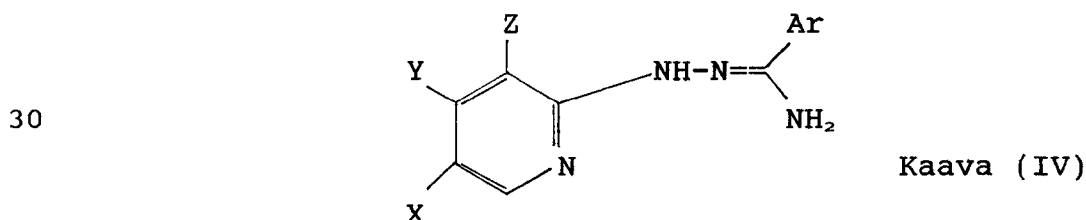
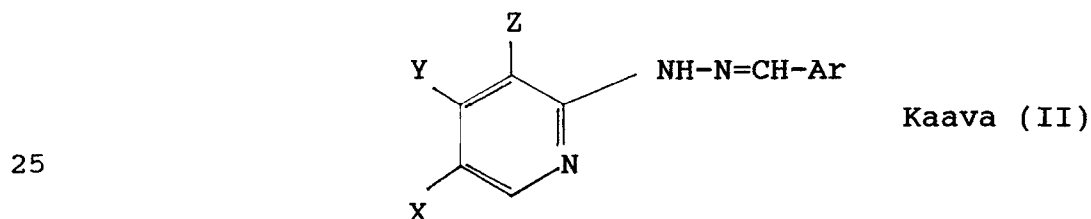
- 5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset yhdisteet, t u n n e -  
t u t siitä, että X on jokin muu kuin klooriatomi ja/tai,  
kun Ar on substituoitu fenyyli-ryhmä, substituentit ovat  
orto- tai para-asemassa.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset yhdisteet, t u n -  
n e t u t siitä, että Het valitaan seuraavista ryhmistä:  
tienyyli- (edullisesti 2- ja 3-tienyyli), tiatsolyyli-  
(edullisesti 2- ja 4-tiatsolyyli), pyridyyli- (edullisesti  
2-pyridyyli), pyrrolyyli- (edullisesti 2-pyrrolyyli) ja  
15 tiadiatsolyyli- (edullisesti 5-tiadiatsolyyli).
4. Jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukaiset yhdisteet,  
t u n n e t u t siitä, että Ar on monosubstituoitu ja/tai  
Het tienyyli-radikaali.
- 20 5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukaiset yhdisteet,  
t u n n e t u t siitä, että
- yksi tai kaksi kolmesta radikaalista X, Y ja Z  
on jokin muu kuin vetyatomi
  - 25 - kun X, Y tai Z on halogeeniatomi, kyseessä on  
kloori- tai bromiatomi,
  - kun X, Y tai Z on vähintään osittain hydrokar-  
bonoitu radikaali, tämä radikaali sisältää 1-4  
hiiliatomeja, edullisesti 1 hiiliatomin.
- 30 6. Jonkin patenttivaatimusten 1-5 mukaiset yhdisteet,  
t u n n e t u t siitä, että Z on jokin muu kuin vetyato-  
mi.
- 35 7. Patenttivaatimuksen 6 mukaiset yhdisteet, t u n n e -  
t u t siitä, että X ja Y ovat vetyatomi.

8. Jonkin patenttivaatimusten 1-7 mukaiset yhdisteet, t u n n e t u t siitä, että Z on klooriatomi tai metyyli-ryhmä.

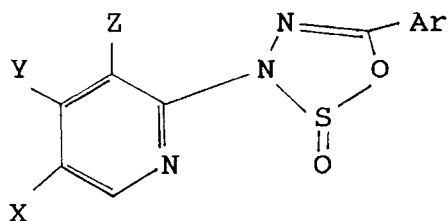
5 9. Herbisidikoostumukset, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät 0,05 - 95 paino% jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaista vaikuttavaa ainetta yhdistettynä maanviljelykäyttöön hyväksytyyn yhteen tai useampaan kiinteään tai neste-  
10 maiseen kantaja-aineeseen ja/tai maanviljelykäyttöön hyväksytyyn pinta-aktiiviseen aineeseen.

10. Rikkakasvientorjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä alueelle, josta rikkakasvit tahdotaan hävittää ja/tai hävitettäville kasveille levitetään tehoava määrä  
15 jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaista yhdistettä tai tai patenttivaatimuksen 9 mukaista koostumusta.

11. Yhdisteet, jotka sopivat välituotteiksi patenttivaati-  
muksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistukseen, t u n n e -  
20 t u t siitä, että niillä on jokin kaavoista (II), (IV), (VIII), (XI) tai (XIII)

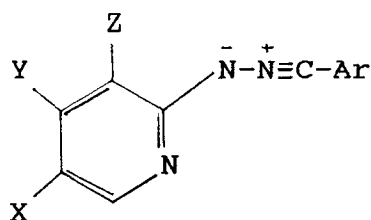


5



Kaava (XI)

10



Kaava (XII)

15 joissa eri symboleilla on sama merkitys kuin jossain patenttivaatimuksista 1-8.

12. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä sa-  
 20 tetaan reaktioon patenttivaatimuksen 10 ja kaavan (II) mukainen arylideeni-2-(pyrid-2'-yyli)hydratsiinin tyyppinen yhdiste hapettavan aineen kanssa käyttäen syklisoivaa hapetusreaktiota.

25 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapettava aine valitaan useamman hapetusasteen metalleista johdetuista ylemmän hapetusasteen metallisista kationeista tai ilman hapesta.

30 14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan (II) yhdisteen hapetusreaktio toteutetaan halogeenilisäyksellä ja sitä seuraavalla halogeeninpoistolla.

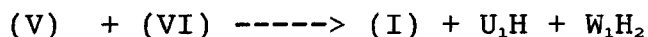
35 15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan (II) yhdisteen hapetusreaktio toteutetaan lisäämällä N-halogeno-N-metalloosulfonamidaatti (edullisesti kloramiini T).

16. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä poistetaan vesi (syklisoiva dehydraatio) 2-(aryylihydrat-sino)pyridiinin tyyppisestä yhdisteestä, jolla on kaava  
5 (III), jossa eri substituentteilla on sama merkitys kuin jossain patenttivaatimuksista 1-8.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toimitaan dehydraatioaineen läsnäol-  
10 lessa.

18. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä toteutetaan syklisoiva amiininpoisto kuumentamalla patenti-  
15 vaatimuksen 11 mukainen kaavan (IV) mukainen amidratsoni-tyyppinen yhdiste, jossa eri substituentteilla on sama merkitys kuin jossain patenttivaatimuksista 1-8.

19. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaisten yhdisteiden  
20 valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä saadetaan reaktioon hydratsiinin tyyppinen kaavan (V) mukainen yhdiste ja yhdiste, jolla on kaava  $U_1-C(=W_1)-Ar$ , reaktio:



25

kaavojen (V) ja (VI) eri radikaaleilla on samat merkitykset kuin jossain patenttivaatimuksista 1-8,

-  $W_1$  on happiatomi tai NH-ryhmä,

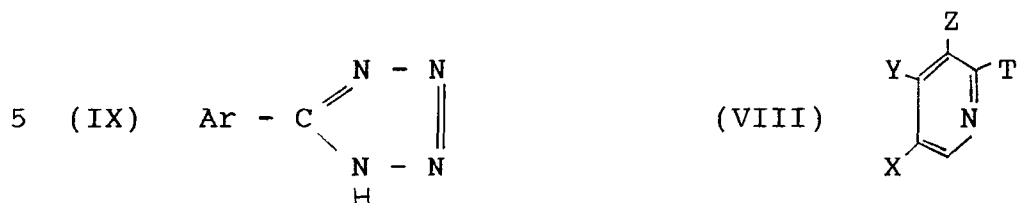
30

- kun  $W_1$  on happiatomi,  $U_1$  on hydroksyyli-, alkoksi- tai arylioksiryhmä tai halogeeniatomi,

- kun  $W_1$  on NH-ryhmä,  $U_1$  on alkoksi-, alkyylitio- tai aryy-  
35 lialkyylitiorhmä.

20. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä

saatetaan reaktioon kaavan (VIII) mukainen pyridiinijohdannainen

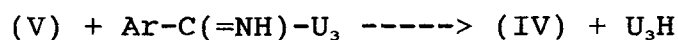


kaavan (IX) mukaisen tetratsolijohdisteen kanssa, kaavoissa  
10 X, Y, Z ja Ar ovat samat kuin jossain patenttivaatimuksista  
1-8 ja T on halogeeniatomi, edullisesti kloori.

21. Patenttivaatimuksen 11 mukaisten kaavan (II) mukaisten  
arylideeni-2-(pyrid-2'-yyli)hydratsiinien valmistusmenetel-  
15 m ä, t u n n e t t u siitä, että siinä saatetaan reaktioon  
patenttivaatimuksen 11 mukainen kaavan (V) mukainen 2-hyd-  
ratsinopyridiini aldehydien kanssa, joilla on kaava Ar-CHO,  
symboleilla X, Y, Z ja Ar on sama merkitys kuin jossain  
patenttivaatimuksista 1-6.

20

22. Patenttivaatimuksen 11 mukaisten kaavan (IV) mukaisten  
amidratsonien valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä,  
että siinä saatetaan reaktioon patenttivaatimuksen 11 mu-  
kainen kaavan (V) mukainen 2-hydratsinopyridiinijohdannai-  
25 nen:



reagenssien eri radikaaleilla ja reaktiotuotteilla on sama  
30 merkitys kuin jossain patenttivaatimuksista 1-6 ja  $\text{U}_3$  on  
alkoksi- tai alkyylitoradikaali.

23. Kaavan (II) mukaisten yhdisteiden käyttö herbisideinä.