

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771955 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771955

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 22.06.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 22.06.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 03.01.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

02.07.1976 DE 2630418

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Schering AG, Müllerstrasse 170-172, 1000 Berlin 65, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Arndt, Friedrich, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Boroschewski, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Karbanilihiappoesterit, menetelmä näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä niitä sisältävät herbisidiset aineet

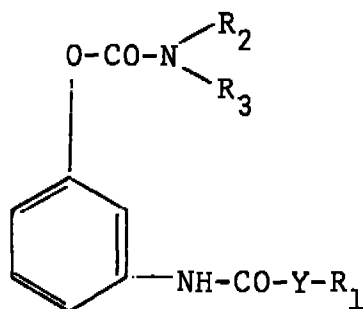
Karbanilsyrastrar, förfarande för framställning av dessa föreningar samt dessa innehållande herbicida medel

L:1

Schering Aktiengesellschaft, Berliini ja Bergkamen, Müllerstrasse
170-178, 1 Berliini 65, Länsi-Saksa

Herbisidisinä aineina käyttökelpoiset karbaniilihappoesterit -
Såsom herbicidala medel användbara karbanilsyraestrar

Keksintö koskee uusia herbisidisinä aineina käyttökelpoisia karbaniilihappoestereitä, joilla on yleinen kaava,



jossa R_1 on (C_1 - C_4)-alkyyli, allyyli, propinyyli, C_3 -kloori-alkyyli tai metoksietyyli, R_2 on syaani-(C_1 - C_2)-alkyyli, R_3 on substituimaton fenyyli tai kerran tai kaksi kertaa metyyllillä, metanolilla, kloorilla, bromilla tai trifluorimetyyllillä samantlaisilla tai erilaisilla substituoitu fenyyli ja Y on happi tai rikki.

Nämä yhdisteet soveltuvat erityisesti rikkaruohojen selektiiviseen torjuntaan viljelmillä, etenkin puuvilla-viljelmillä.

Diuretaanien (DE-patenttijulkaisu 1 567 151) ja fenyyli-tiokarbamaattien (DE-hakemusjulkaisu 2 109 798) herbisidinen vaikutus on tunnettua. Näillä ain eilla on kuitenkin riittämätön vaikutuslaajuus, koska muutamia oleellisia rikkaruohoja ei yleensä voida torjua näillä aineilla. Lisäksi toistaiseksi ei ole löydetty yhdistettä, jolla olisi aivan yleisesti hyvä herbisidinen vaikutus rikkaruohoihin sekä käytettäessä ennen orastamista että orastamisen jälkeen. Näillä tunnetuilla herbisideillä ei ole myöskään minkäänlaista spesifistä siedettävyyttä puuvilla- ja muilla istutusviljelmillä ja tämän johdosta niitä ei voida ilman muuta käyttää näillä viljelyksillä.

Esillä olevan keksinnön mukaisilla uusilla herbisidillä aineilla on hyvä vaikutuslaajuus yksisirkkaisiin ja kaksisirkkaisiin rikkaruoholajeihin ja spesifisesti hyvä siedettävyys erityisesti puuvilla- ja muilla istutusviljelyksillä.

Keksinnön mukaisista yhdisteistä on erinomainen vaikutuslaajuus ja selektiivisyys kyseessäolevista yhdisteistä erityisesti N-(2-syaanietyyli)-karbaniilihappo-/ β -(metoksi-karbonyyliamino)-fenyyli/-esterillä.

Keksinnön mukaiset yhdisteet vaikuttavat yllättävää kyllä laajalti lukuisiin ei-toivottuihin kasvilajeihin, näistä mainittakoon esimerkiksi seuraavat:

Liliaceae

Allium sp. ja muut.

Amaranthaceae

Amaranthus sp. ja muut.

Boraginaceae

Anchusa sp., Amsinckia sp., Myosotis sp. ja muut.

Caryophyllaceae

Stellaria sp., Spergula sp., Cerastium sp. ja muut.

Chenopodiaceae

Chenopodium sp., Salsola kali, Atriplex sp., Kochia sp. ja muut.

Convolvulaceae

Ipomea sp. ja muut.

Compositae

Ambrosia sp., Lactuca sp., Senecio sp., Xanthium sp., Galinsoga sp., Centaurea sp., Matricaria sp., Helianthus sp., Chrysanthemum sp., Cichorium intybus ja muut.

Cruciferae

Brassica sp., Cheiranthus cheiri, Capsella sp., Thlaspi sp., Sinapis sp. ja muut.

Labiatae

Lamium sp., Galeopsis sp. ja muut.

Leguminosae

Medicago sp., Trifolium sp., Vicia sp., Cassia sp. ja muut.

Malvaceae

Abutilon theophrasti, Sida sp., Hibiscus sp. ja muut.

Papaveraceae

Papaver sp. ja muut.

Polygonaceae

Polygonum sp. ja muut.

Portulacaceae

Portulaca sp. ja muut.

Rubiaceae

Galium sp., Richardia sp. ja muut.

Ranunculaceae

Delphinium sp., Adonis sp. ja muut.

Scrophulariaceae

Linaria sp., Digitalis sp., Veronica sp. ja muut.

Solanaceae

Datura sp., Solanum sp., Physalis sp. ja muut.

Urticaceae

Urtica sp. ja muut.

Umbelliferae

Daucus carota ja muut.

Käyttö näitä kasvilajeja vastaan voi tapahtua käyttäen sekä ennen orastamista tapahtuvaa menetelmää että myös orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää. Erityisenä etuna on tällöin se, että keksinnön mukaisilla yhdisteillä on spesifisesti hyvä siedettävyyys maanviljelyksillä, erityisesti puuvilla- ja muilla istutusviljelmillä.

Edelleen todettiin, että keksinnön mukaisten yhdisteiden herbisidistä vaikutusta voidaan yllättävää kyllä parantaa huomattavasti, jos niitä käytetään yhdessä tavanomaisen määrän ylittävän osuuden ulkopinta-aktiivisia aineita kanssa, jolloin painosuhte vaikuttava aine: ulkopinta-aktiivinen aine on 1:1 - 1:0,4, edulsiivisesti on painosuhte 1:1 - 1:2.

Keksinnönmukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksinään, seoksena toistensa kanssa tai muiden vaikuttavien aineiden kanssa.

Aina halutun käyttötarkoituksen mukaan on tähän tarjolla esimerkiksi seuraavia herbisidisiä vaikuttavia aineita, jotka voidaan mahdollisesti lisätä myös vasta välittömästi ennen keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttöä:

Substituoidut aniliinit,

substituoidut aryylisikarbonsäpöt sekä niiden suolat, esterit ja amidit,

substituoidut eetterit,

substituoidut arsonsäpöt sekä niiden suolat, esterit ja amidit,

substituoidut bensimidatsolit,

substituoidut bensisotiatsolit,

substituoidut bentstiadiatsinonidioksidit,

substituoidut bensoksatsiinit,

substituoidut bensoksatsinonit,

substituoidut bentstiatsolit,
 substituoidut bentstiadiatsolit,
 substituoidut biureetit,
 substituoidut kinoliinit,
 substituoidut karbamaatit,
 substituoidut alifaattiset karbonihapot sekä niiden suolat, esterit
 ja amidit,
 substituoidut aromaattiset karbonihapot sekä niiden suolat, esterit
 ja amidit,
 substituoidut karbamoyylialkyyli-tio- tai ditiofosfaatit,
 substituoidut kinatsoliinit,
 substituoidut sykloalkyyliamidokarbonitiolihapot sekä niiden suolat,
 esterit ja amidit,
 substituoidut sykloalkyylikarboniamido-tiatsolit,
 substituoidut dikarbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut dihydrobentsofuranyylisulfonaatit,
 substituoidut disulfidit,
 substituoidut dipyridyyliumsuolet,
 substituoidut ditiokarbamaatit,
 substituoidut ditiofosforihapot sekä niiden suolat, esterit ja
 amidit,
 substituoidut virtsa-aineet,
 substituoidut heksahydro-1H-karbotioaatit,
 substituoidut hydantoiinit,
 substituoidut hydratsidit,
 substituoidut hydratsoniumsuolet,
 substituoidut isoksatsolipyrimidonit,
 substituoidut imidatsolit,
 substituoidut isotiatsolipyrimidonit,
 substituoidut ketonit,
 substituoidut naftokinonit,
 substituoidut alifaattiset nitrilit,
 substituoidut aromaattiset nitrilit,
 substituoidut oksadiatsolit,
 substituoidut oksadiatsononit,
 substituoidut oksadiatsolidiinidionit,
 substituoidut oksadiatsiinidionit,
 substituoidut fenolit sekä niiden suolat ja esterit,
 substituoidut fosfonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,

substituoidut fosfoniumkloridit,
 substituoidut fosfonialkyyli glyysiinit,
 substituoidut fosfiitit,
 substituoidut fosforihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut piperidiinit,
 substituoidut pyratsolit,
 substituoidut pyratsolialkyylikarbonihapot sekä niiden suolat,
 esterit ja amidit,
 substituoidut pyratsoliumsuolat,
 substituoidut pyratsoliumalkyyli sulfaatit,
 substituoidut pyridatsiinit,
 substituoidut pyridatsonit,
 substituoidut pyridiniumkarbonihapot sekä niiden suolat, esterit
 ja amidit,
 substituoidut pyridiinit,
 substituoidut pyridiinikarboksilaatit,
 substituoidut pyridinonit,
 substituoidut pyrimidonit,
 substituoidut pyrrolidiinikarbonihapot sekä niiden suolat, esterit
 ja amidit,
 substituoidut pyrrolidiinit,
 substituoidut aryylisulfonihapot sekä niiden suolat, esterit ja
 amidit,
 substituoidut styrolit,
 substituoidut tetrahydro-oksadiatsiinidionit,
 substituoidut tetrahydrometanoindeeni,
 substituoidut tetrahydro-diatsoli-tionit,
 substituoidut tetrahydro-tiadiatsiini-tionit,
 substituoidut tetrahydro-tiadiatsolidionit,
 substituoidut tiadiatsolit,
 substituoidut aromaattiset tiokarbonihappoamidit,
 substituoidut tiokarbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja
 amidit,
 substituoidut tiolikarbamaatit,
 substituoidut tiofosforihapot sekä niiden suolat, esterit ja
 amidit,
 substituoidut triatsiinit,
 substituoidut triatsolit,

substituoidut urasiilit ja
substituoidut uretidiinidionit.

Sekoituspartnereiksi soveltuvat erityisesti seuraavat vaikuttavat aineet:

4-(1,1-dimetyylietyyli-2,6-dinitro-N-(1-metyylipropyli)-aniliini,
N⁴,N⁴-dietyyli-2,2,4-trifluori-3,5-dinitrotolueeni-2,4-diamiini,
2,2-diklooripropionihappo,
4-(metyylisulfonyyli)-2,6-dinitro-N,N-dipropylianiini,
2,2,4-trifluori-2,6-dinitro-N,N-dipropyli-1-toluidiini,
3-(3,4-dikloorifenyyli)-1,1-dimetyylivirtsaa-aine,
1,1-dimetyyli-3-(2,2,4-trifluori-m-tolyli)-virtsaa-aine,
3-tetrafluorietoksifenyyli-N,N-dimetyyli-virtsaa-aine,
2,4-bis-(isopropyliamino)-6-(metyylitio)-s-triatsiini,
mono-natrium-metanarsonaatti,
di-natrium-metanarsonaatti,
herbisidiset öljyt (nafta),
3-(3,4-dikloorifenyyli)-1-metoksi-1-metyyli-virtsaa-aine,
4-fenyylisulfonyli-trifluorimetaanisulfono-o-toluidiini,
trikloorietikkahappo,
natrium- ja kaliumatsidi,
1,1'-dimetyyli-4,4'-bipyridilium-suola,
5-kloori-3-(2-tetrahydropyranyyli)-6-metyyliurasiili,
3-(4-bromi-3-kloorifenyyli)-1-metoksi-1-metyylivirtsaa-aine,
3-(p-kloorifenyyli)-1,1-dimetyylivirtsaa-aine,
3-(heksahydro-4,7-metanoindaani-5-yyli)-1,1-dimetyylivirtsaa-aine,
2-etyylitio-4,6-bis-(isopropyliamino)-s-triatsiini,
dimetyyli-tetrakloori-tereftalaatti,
2-sek.-butyyli-4,6-dinitrofenoli,
N,N-dimetyyli-2,2-difenyliasetamidi,
N-propyyli-N-(2-kloorietyyli)-2,2,4-trifluori-2,6-dinitro-p-toluidiini
N-n-propyyli-N-syklopropyylimetyyli-4-trifluorimetyyli-2,6-dinitro-
aniliini, N-sek.-butyyli-2,6-dinitro-3,4-ksylidiini,
N-sek.-butyyli-4-tert.-butyyli-2,6-dinitro-aniliini,
1,1-dimetyyli-3-(m-kloori-p-trifluorimetoksifenyyli)-virtsaa-aine,
metyyli-5-(2',4'-dikloorifenoksi)-2-nitro-bentsoaatti,
2-(3,4-dikloorifenyyli)-4-metyyli-1,2,4-oksadiatsolidiini-3,5-dioni,
N-(1-etyylipropyli)-2,6-dinitro-3,4-ksylidiini,
N-1-naftyylihtalamihappo,

2-(4-kloori-6-etyyliamino-s-triatsin-2-yyli)-amino-2-metyyli-propionitriili,
 4-kloori-5-(metyyliamino)-2-(2,2,2-trifluori-m-tolyyli)-3-(2H)-pyridatsoni,
 2-kloori-2',6'-dietyyli-N-(metoksimetyyli)-asetanilidi,
 N-(fosfonometyyli)-glysiini,
 3,5-dinitro-N⁴,N⁴-dipropyli-sulfaniiliamidi,
 r-2-etyyli-4-metyyli-c-5-(2-metyyllibentsyylioksi)-1,3-dioksaani,
 c-5-(2-klooribentsyylioksi)-r-2-etyyli-5-metyyli-1,3-dioksaani,
 N-klooriasetyyli-N-(2,6-dietyylifenyyli)-glysiinietyyliesteri,
 2-(1-allyylioksiamino)-butylideeni-5,5-dimetyyli-4-metoksi-karbonyylisykloheksaani-1,3-dioni,
 (1-metyylietyyli)-fosforiamidotioaatti,
 2-(4-(4-kloorifenoksi)-fenoksi)-propionihappo-isobutyylimesteri,
 2-(4-(2,4-dikloorifenoksi)-fenoksi)-propionihappo-metyylimesteri,
 N³,N³-di-n-propyyli-2,4-dinitro-6-trifluorimetyyli-m-fenyleenidiamiini,
 2-etoksi-2,3-dihydro-3,3-dimetyyli-5-bentsofuranyylimetaanisulfo-naatti,
 c-5-(2-klooribentsyylioksi)-r-2-isopropyli-5-metyyli-1,3-dioksaani ja r-2-isopropyli-5-metyyli-c-5-(2-metyyllibentsyylioksi)-1,3-dioksaani.

Sen lisäksi voidaan myös käyttää muita lisäaineita, esim. ei-kasvimyrkkyäisiä lisäaineita, -joiden käytöstä on herbisidien kohdalla tuloksena synergistisen vaikutuksen kohoaminen-, kuten kostutusaineita, emulgaattoreita, liuottimia ja öljymäisiä lisäaineita.

Tarkoituksenmukaisesti käytetään tunnettuja vaikuttavia aineita tai niiden seoksia valmisteina, kuten jauheina, siroteaineina, granulaatteina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina, lisäten nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantaja-aineita tai laimennusaineita ja mahdollisesti kostutus-, kiinnitys-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita.

Sopivia nestemäisiä kantaja-aineita ovat esimerkiksi vesi, alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueeni, ksyloli, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, dimetyyli-formamidi, edelleen mineraaliöljyfraktiot, etikkahappoesteri.

Kiinteiksi kantaja-aineiksi soveltuvat mineraalimaat, esim. tonsil, silikageeli, talkki, kaoliini, attaclay, kalkkikivi, piihappo ja kasvistuotteet, esimerkiksi jauhot.

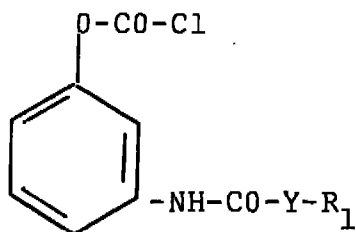
Ulkopinta-aktiivisista aineista mainittakoon: esim. kalsium-ligniinisulfonaatti, polyoksietyleenialkyyli-fenyylietteri, naftaliinisulfonihapot ja niiden suolat, fenolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehydikondensaatit, rasva-alkoholisulfaatit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

Vaikuttavan aineen tai vaikuttavien aineiden osuus eri valmisteissa voi vaihdella suuresti. Esim. sisältävät aineet noin 10-80 paino-% vaikuttavia aineita, noin 90-20 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantaja-aineita sekä mahdollisesti aina 20 paino-%:iin saakka ulkopinta-aktiivisia aineita.

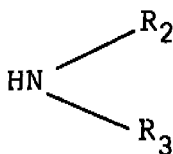
Aineiden levitys voi tapahtua tavanomaisella tavalla, esim. käyttäen vettä kantaja-aineena ruiskutusliuosmäärien ollessa noin 100-1000 litraa/ha. Aineiden käyttö niin sanotulla "Low-Volume-" ja "Ultra-Low-Volume-menetelmällä" on yhtä mahdollista kuin niiden käyttö niinsanottujen mikrogranulaattien muodossa.

Tähän mennessä tuntemattomia keksinnön mukaisia aineita voidaan valmistaa esimerkiksi siten, että

a) annetaan yhdisteiden, joilla on yleinen kaava,

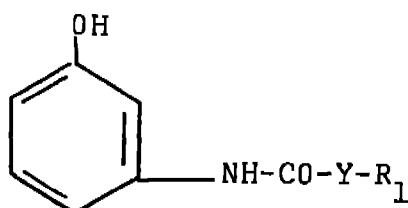


reagoida amiinien kanssa, joilla on yleinen kaava,

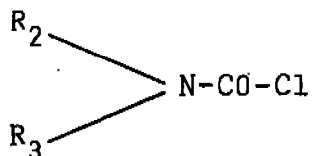


happoakseptorin läsnäollessa, esim. lisäämällä ylimäärä amiinia, tai epäorgaanista emästä, kuten esim. natronlipeätä, natrium-karbonaattia, kaliumkarbonaattia tai tertiääristä orgaanista emästä, kuten esimerkiksi trietyyliamiinia, tai

b) annetaan yhdisteiden, joilla on yleinen kaava,



reagoida tertiäärisen orgaanisen emäksen, kuten esim. trietyyliamiinin tai pyridiinin läsnäollessa, tai alkalisuoloina, kuten esim. natrium- tai kaliumsuoloina, karbamoyylikloridien kanssa, joilla on yleinen kaava,



lämpötilan ollessa noin 0 - 100°C, jolloin nämä reaktiot tapahtuvat käyttäen sopivia liuottimia ja menetelmätuotteet eristetään tavanomaisella tavalla. Tähteet R_1 , R_2 , R_3 ja Y merkitsevät samaa kuin edellä.

Seuraava esimerkki selventää keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusta.

N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyl]esteri (Yhdiste nr. 1.)

Liuokseen, jossa on 43,9 g 3-anilinopropionihapponitriiliä 100 ml:ssa etikkahappoetyyliesteriä lisätään 100 ml vettä. Lopuksi tiputetaan 25 minuutin sisällä liuos, jossa on 68,7 g kloorimuurahaishappo-3-metoksikarbonyyliamino-fenyyl]esteriä 250 ml:ssa etikkahappoetyyliesteriä ja samanaikaisesti liuos, jossa on 41,4 g kaliumkarbonaattia 250 ml:ssa vettä sekoittaen ja jäähdyttäen noin 10-14°C:een. Senjälkeen sekoitetaan 30 min. ajan 10°C:ssa. Sitten erotetaan orgaaninen faasi ja pestään 0°C:ssa laimennetulla natronlipeällä, laimennetulla suolahapolla ja vedellä. Senjälkeen kun on kuivattu magnesiumsulfaatilla haihdutetaan alennetussa paineessa. Öljymäinen jäännös kiteytyy lisäämällä eetteriä.

Saanto: 76,6 g = 75 % teoreettisesta määrästä.

Jp.: 98-99°C

Analyysi: lask. C: 63,71 H: 5,05 N: 12,38 %

löydetty C: 63,98 H: 5,65 N: 12,19 %.

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa seuraavia yhdisteitä:

Yhdisteen nr.	Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
2	N-syanmetyylikarbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 111 - 113°C
3	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-(3-(etoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 86 - 88°C
4	N-syanmetyylikarbaniilihappo-(3-etoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 122 - 124°C
5	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-(3-(1-metyylietoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 107 - 109°C
6	N-syanmetyylikarbaniilihappo-(3-(1-metyylietoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 141 - 142°C
7	N-syanmetyylikarbaniilihappo-(3-metyylitiokarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 136 - 138°C
8	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-(3-(metyylitiokarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 123 - 125°C
9	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-(3-(1-metyylipropoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 78 - 80°C
10	N-syanmetyyli-3-trifluorimetyyli-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 158 - 160°C
11	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-(3-(allyylioksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 84 - 86°C
12	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-(3-(2-propinyylioksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 108 - 111°C
13	N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbaniilihappo-(3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 87 - 88°C
14	N-syanmetyyli-3,5-dikloorikarbaniilihappo-(3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 150 - 152°C
15	N-syanmetyyli-3,4-dikloorikarbaniilihappo-(3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 112 - 114°C
16	N-(2-syanetyyli)-4-etyylikarbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	$n_D^{20} = 1,5425$
17	N-(2-syanetyyli)-3-kloori-4-metyyli-karbaniilihappo-(3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 104 - 105°C
18	N-(2-syanetyyli)-4-bromikarbaniilihappo-(3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 111 - 113°C

Yhdisteen nr.	Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
19	4-etyyli-N-(2-syanetyyli)- karbaniilihappo- β -(etoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 80 - 82°C
20	N-(2-syanetyyli)-3-metoksi- karbaniilihappo- β -(etoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 67 - 69°C
21	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- β -(2-kloori-1-metyylietoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 112 - 115°C
22	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- β -(n-propoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	jp.: 101 - 103°C
23	N-(2-syanetyyli)-4-etylikarbaniili- happo- β -(2-metoksi-etoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 68 - 70°C
24	N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbaniili- happo- β -(1-metyyli-etoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 110 - 113°C
25	4-etyyli-N-(2-syanetyyli)-karbaniili- happo- β -(isopropoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 107 - 108°C
26	N-(2-syanetyyli)-2-metoksikarbaniili- happo- β -(metoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	jp.: 99 - 101°C
27	N-(2-syanetyyli)-4-etylikarbaniili- happo- β -(butoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	jp.: 70°C
28	N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbaniili- happo- β -(metyylitiokarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	jp.: 68 - 70°C
29	N-(2-syanetyyli)-3-metylikarbaniili- happo- β -(metoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	jp.: 96 - 99°C
30	N-(2-syanaftyyli)-karbaniilihappo- β -(2-kloori-1-metyylietoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	$n_D^{20} = 1,5460$
31	N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- β -(metoksi-etoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	$n_D^{20} = 1,5268$
32	3-kloori-N-(2-syanetyyli)-4-metyyli- karbaniilihappo- β -(etoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 118 - 120°C
33	N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbaniili- happo- β -(allyylioksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	jp.: 85 - 88°C

Yhdisteen nr.	Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
34	N-(2-syanetyyli)-4-metyylikarbaniliilihappo- ζ 3-(2-propinyylioksikarbonyyli-amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 120°C
35	N-(2-syanetyyli)-4-metyylikarbaniliilihappo- ζ 3-(isopropoksikarbonyyli-amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 112 - 113°C
36	N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbaniliilihappo- ζ 3-(2-propinyylioksikarbonyyli-amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 111 - 112°C
37	N-syanmetyyli-3-metyylikarbaniliilihappo- ζ 3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 103 - 105°C
38	N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbaniliilihappo- ζ 3-(2-metoksietoksikarbonyyli-amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 78 - 80°C
39	N-syanmetyyli-3-metyylikarbaniliilihappo- ζ 3-(etoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 94 - 96°C
40	N-(2-syanetyyli)-4-metyylikarbaniliilihappo- ζ 3-(sek.-butyylioksikarbonyyli-amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 74 - 76°C
41	3-kloori-N-(2-syanetyyli-karbaniliilihappo- ζ 3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 148 - 150°C
42	N-syanmetyyli-2,6-dimetyyli-karbaniliilihappo- ζ 3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 147 - 149°C
43	N-syanmetyyli-2,6-dimetyyli-karbaniliilihappo- ζ 3-(etoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 151 - 153°C
44	N-syanmetyyli-3-metyylikarbaniliilihappo- ζ 3-isopropoksikarbonyyli-amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 129 - 131°C
45	N-syanmetyyli-3-metyylikarbaniliilihappo- ζ 3-(2-propinyylioksikarbonyyli-amino)-fenyyli)-esteri	jp.: 93 - 95°C
46	4-etyyli-N-(2-syanetyyli)-karbaniliilihappo- ζ 3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	$n_D^{20} = 1,5465$
47	N-syanmetyyli-2,3-dimetyyli-karbaniliilihappo- ζ 3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 114 - 116°C
48	N-syanmetyyli-3,4-dimetyyli-karbaniliilihappo- ζ 3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 83 - 85°C
49	N-syanmetyyli-3,5-dimetyyli-karbaniliilihappo- ζ 3-(metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	jp.: 106 - 108°C

Yhdis-
teen
nr.

Yhdisteen nimi

Fysikaaliset vakiot

50 N-(2-syanetyyli)-4-metyyli-
karbaniilihappo-(3-(2-metyyli-
propoksikarbonyyliamino)-fenyli)-
esteri

jp.: 75°C

Nämä yhdisteet liukenevat esimerkiksi asetoniin, sykloheksanoniin, etikkahappoetyyliesteriin, isoforoniin, tetrahydrofuraaniin, dioksaaniin, dimetyyliformamidiin, heksametyylifosforihappotriamidiin ja ne eivät käytännöllisesti katsoen liukene ollenkaan veteen ja kevytbensiiniin.

Seuraavat suoritusesimerkit selventävät keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttömahdollisuuksia.

Esimerkki 1

Kasvihuoneessa ruiskutettiin taulukossa esitettyjä keksinnön mukaisia yhdisteitä käyttömäärän ollessa 5 kg vaikuttavaa ainetta/ha, emulgoituna 600 litraan vettä/ha, Sinapis- ja Solanum-kasveihin niiden toimiessa testikasveina-käyttämällä ennen orastamista- ja orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää. 3 viikon kuluttua käsittelystä arvioitiin käsittelyn tulos, jolloin

0 = ei mitään vaikutusta ja

4 = kasvien tuhoutuminen.

Kuten seuraavasta taulukosta käy ilmi, saavutettiin yleensä testikasvien tuhoutuminen.

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Ennen orastamista tapahtuva menetelmä Sinapis/Solanum		Orastamisen jälkeen tapahtuva menetelmä Sinapis/Solanum	
N-syanmetyylikarbaniilihappo- (3-(metoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- (3-(metoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- (3-etoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-syanmetyylikarbaniilihappo- (3-etoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- (3-(1-metyylietoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-syanmetyylikarbaniilihappo- (3-(1-metyylietoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-syanmetyylikarbaniilihappo- (3-(metyylitiokarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- (3-(metyylitiokarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- (3-(1-metyylipropoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-syanmetyyli-3-trifluorimetyyli- karbaniilihappo-(3-(metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- (3-(allyylioksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- (3-(2-propionylioksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-3-metoksi- karbaniilihappo-(3-metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-syanmetyyli-3,5-dikloori- karbaniilihappo-(3-(metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-syanmetyyli-3,4-dikloori- karbaniilihappo-(3-(metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Ennen orastamista tapahtuva menetelmä Sinapis/Solanum		Orastamisen jälkeen tapahtuvan menetelmän Sinapis/Solanum	
N-(2-syanetyyli)-4-etyyli- karbaniilihappo-(3-metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-3-kloori-4- metyylikarbaniilihappo-(3- (metoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-4-bromi- karbaniilihappo-(3-metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
4-etyyli-N-(2-syanetyyli)-karbaniili- happo-3-(etoksikarbonyyliami- no)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarba- niilihappo-3-(etoksikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	-
N-(2-syanetyyli)-3-kloori-4-metyyli- karbaniilihappo-3-(metoksikarbo- nyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
N-(2-syanetyyli)-4-metyylikarba- niilihappo-3-(2-metyylipropoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	-
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- 3-(2-kloori-1-metyylimetoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo-3- (n-propoksikarbonyyliamino)-fenyyli)- esteri	4	-	4	4
N-(2-syanetyyli)-4-etyylikarbaniili- happo-3-(butoksikarbonyyliami- no)-fenyyli)-esteri	-	-	4	-
N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbaniili- happo-3-(metyylitiokarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
N-(2-syanetyyli)-3-metyylikarbaniili- happo-3-(metoksikarbonyyliami- no)-fenyyli)-esteri	4	4	4	4
N-(2-syanetyyli)-4-etyylikarba- niilihappo-3-(allyylikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
N-(2-syanetyyli)-karbaniilihappo- 3-(metoksikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	-	-	4	3
3-kloori-N-(2-syanetyyli)-4- metyylikarbaniilihappo-3- etoksikarbonyyliamino)-fenyyli)- esteri	-	-	4	-
N-(2-syanetyyli)-3-metoksikarbani- lihappo-3-(allyylioksikarbo- nyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	3

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Ennen orastamista tapahtuva menetelmä Sinapis/Solanum		Orastamisen jälkeen tapahtuva menetelmä Sinapis/Solanum	
N-(2-syanetyyli)-4-metyylikar- baniilihappo-3-(metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	-
N-(2-syanetyyli)-4-metyylikar- baniilihappo-3-(2-propi- nyylioksidikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	-	-	4	3
N-(2-syanetyyli)-4-metyyli- karbaniilihappo-3-(iso- propoksidikarbonyyliamino)- fenyyli)-esteri	-	-	4	-
N-syanmetyyli-3-metyyli- karbaniilihappo-3-(me- toksidikarbonyyliamino)-fe- nyyli)-esteri	-	-	4	4
N-syanmetyyli-3-metyylikarba- niilihappo-3-(etoksidikarbo- nyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
N-(2-syanetyyli)-4-me- tyylikarbaniilihappo-3- (sek-butylioksidikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
3-kloori-N-(2-syanetyyli)-kar- baniilihappo-3-(metoksi- karbonyyliamino)-fenyyli)- esteri	4	4	4	4
N-syanmetyyli-3-metyylikarba- niilihappo-3-(isopropoksidikarbony- yliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	-
N-syanmetyyli-3-metyylikarba- niilihappo-3-(2-propinyylioksidikarbo- nyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
4-etyyli-N-(2-syanetyyli)-karba- niilihappo-3-(metoksidikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	4	-	4	4
N-syanmetyyli-2,3-dimetyylikarba- niilihappo-3-(metoksidikarbonyyli- amino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	4
N-syanmetyyli-3,4-dimetyylikar- baniilihappo-3-(metoksidikarbo- nyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	4	3
N-syanmetyyli-3,5-dimetyylikarba- niilihappo-3-(metoksidikarbo- nyyliamino)-fenyyli)-esteri	-	-	3	3

Esimerkki 2

Kasvihuoneessa käsiteltiin seuraavassa esitettyjä kasveja käyttäen ennen orastamista tapahtuvaa menetelmää seuraavassa mainitulla keksinnön mukaisella aineella käyttömäärän ollessa 3 kg vaikuttavaa ainetta/ha. Vertausaineena käytettiin

3-metoksikarbonyyliaminofenyyli-N-(3-metyylifenyyli)-
karbamaattia (saksalaisen patenttihakemuksen 1 567 151
mukainen).

Kasvit olivat alkuvaiheessa. Aineet levitettiin emulsioina. Käytetty nestemäärä vastasi 500 litraa/ha. 14 päivän kuluttua arvioitiin käsittelyn tulos. (0 = täydellinen tuhoutuminen, 10 = ei vahingoittumista).

Seuraavassa taulukossa esitetyt arvot selventävät keksinnön mukaisen aineen hyvää vaikutusta ja siedettävyyttä viljelyskasvia kohtaan, kun taas tunnettu vertausaine jäi herbisidisesti vaikutusettomaksi.

Esimerkki 3

Kasvihuoneessa käsiteltiin alla mainittuja kasveja käyttäen orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää (post-emergence) seuraavassa esitetyllä keksinnönmukaisella yhdisteellä käyttömäärän ollessa 3 kg vaikuttavaa ainetta/ha. Vertausaineena käytettiin

3-metoksikarbonyyliaminofenyyli-N-(3-metyylifenyyli)-
karbamaattia (saksalaisen patenttihakemuksen 1 567 151
mukainen).

Kasvit olivat alkuvaiheessa. Aineet levitettiin emulsioina. Käytetty nestemäärä vastasi 500 litraa/ha. 14 päivän kuluttua arvioitiin käsittelyn tulos (0 = täydellinen tuhoutuminen, 10 = ei vahingoittumista).

Seuraavassa taulukossa olevat arvot selventävät keksinnön mukaisen aineen hyvää siedettävyyttä viljelyskasvia kohtaan, kun taas tunnettu vertausaine tuhosi viljelyskasvin ja sillä oli ainoastaan vähäinen herbisidinen vaikutuslaajuus.

Kg/ha aktiivista ainetta	Puuville	Brassica	Allium	Cucumis	Medicago	Helianthus	Solanum	Triticum	Hordeum	Stellaria m.	Senecio v.	Matricaria ch.	Lamium a.	Centauria c.	Amaranthus r.	Galium a.	Chrysanthemum s.	Ipomea p.	PolYGONUM l.	Avena f.	Alopecurus m.	Echinochloa c. G.	Digitalis s.	Sorghum n.	Poa s.
--------------------------	----------	----------	--------	---------	----------	------------	---------	----------	---------	--------------	------------	----------------	-----------	--------------	---------------	-----------	------------------	-----------	--------------	----------	---------------	-------------------	--------------	------------	--------

Keksinnön mukainen
yhdiste

N-(2-syanetyyli)-karbaniili-
happo-(3-(metoksikarbo-
nyliamino)-fenyyli)-esteri

Vertausaine

^α 3-(metoksikarbonyylife-
nyyli)-N-(3-metyylife-
nyyli)-karbamaatti

Käsittelemätön

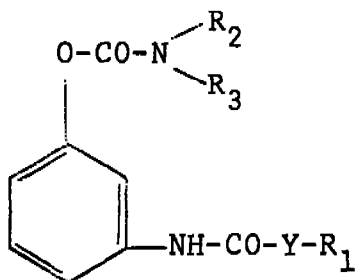
- 10

5 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 4 0 0 5 0 0 0 0 0 7 8 10 4 3 3

2.2

Patenttivaatimukset

1. Herbisidisinä aineina käyttökelpoiset karbaniili-happoesterit, joilla on yleinen kaava,

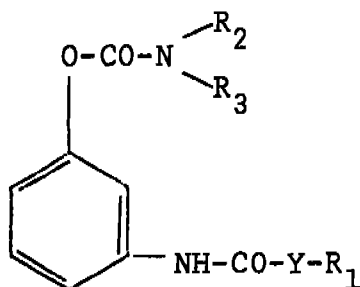


jossa R_1 on (C_1-C_4) -alkyyli, allyyli, propinyyli, C_3 -kloori-alkyyli tai metoksietyyli, R_2 on syaani- (C_1-C_2) -alkyyli, R_3 on substituoimaton fenyyli tai kerran tai kaksi kertaa metyyllillä, metanolilla, kloorilla, bromilla tai trifluorimetyyllillä samalaisilla tai erilaisilla substituoitu fenyyli ja Y on happi tai rikki.

2. N-(2-syaanietyyli)-karbaniilihappo- β -(metoksi-karbonyyliamino)-fenyyli/-esteri.

Patentkrav

1. Såsom herbicida medel användbara karbanilsyraestrar med den allmänna formeln,



vari R_1 är en (C_1-C_4) -alkyl, allyl, propinyl, en C_3 -kloralkyl eller metoxietyl, R_2 är en cyan- (C_1-C_2) -alkyl, R_3 är en osubstituerad fenyl eller en fenyl som en eller två gånger substituerats lika eller olika med metyl, metoxi, klor, brom eller trifluormetyl, och Y är syre eller svavel.

2. N-(2-cyanetyl)-karbanilsyra-/3-(metoxikarbonylamino)-fenyl/-ester.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland H 2109798, C09 C 155/02

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

5.6.84

J. Helly

Allekirjoitus