

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 921614 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **921614**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07D401/04
A01N 43/52
C07D213:80
C07D235:04**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.04.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.04.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.10.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

11.04.1991 GB 9107742

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rhone- Poulenc Agriculture Limited, Fyfield Road, Ongar, Essex CM5 OHW, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Pearson, Christopher John, Esse CM5 OHW, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Cramp, Michael Colin, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Luheshi, Abdul, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

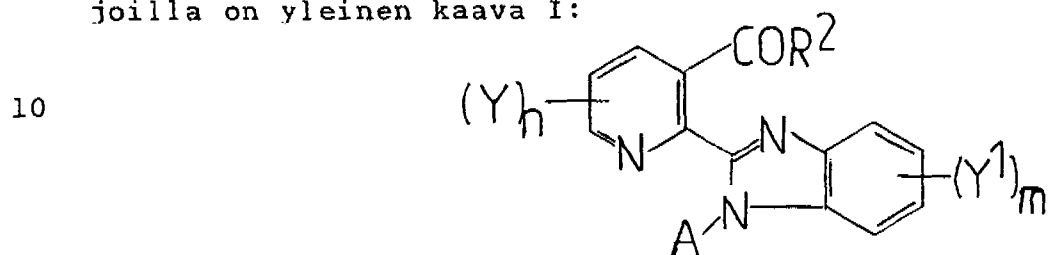
Uusia herbisidejä

Nya herbicider

Uusia rikkaruohomyrkkyjä - Nya ogräsgifter

Tämä keksintö koskee uusia yhdisteitä, menetelmiä niiden valmistamiseksi, niitä sisältäviä koostumuksia ja niiden
5 käyttöä rikkaruohomyrkkyyinä.

Tämä keksintö kohdistuu bentsimidatsolyyli johdannaisiin, joilla on yleinen kaava I:



jossa Y esittää:

15

suora- tai haaraketjuisia alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R^1 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

20

sykloalkyyli-ryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R^1 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai ryhmää, joka on valittu SR-, OR-, halogeeni-, aryyli- tai aralkyyli-
25 liradikaaleista;

Y^1 esittää:

suora- tai haaraketjuista alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R^1 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

sykloalkyyli-ryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R^1 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai ryhmää, joka on valittu SR-, OR-, halogeeni-, aryyli-, aralkyyli-, O-aryyli- tai $-NR^7R^8$ -radikaaleista;

R² esittää:

ryhmää -OH tai -NR⁷R⁸;

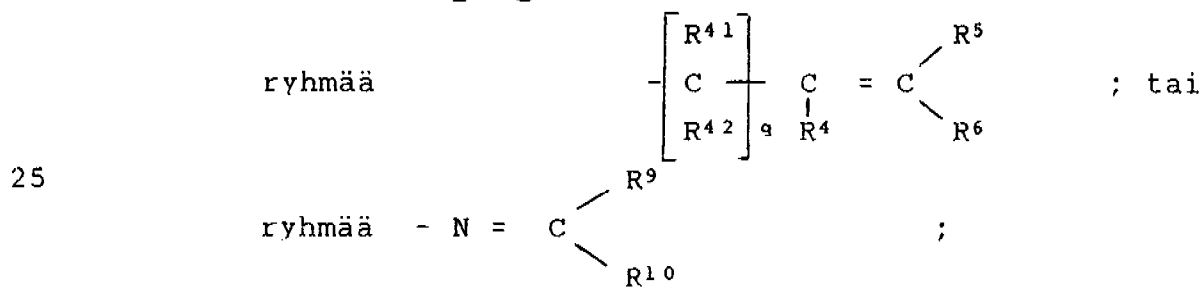
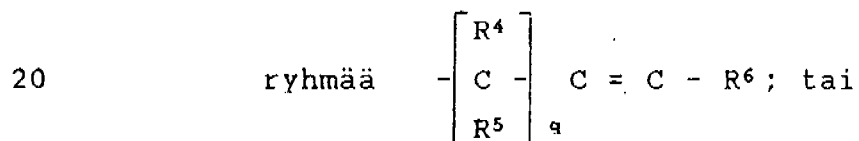
5

tai ryhmää -X-M, jossa X esittää happi- tai rikkiatomia, ja

M esittää:

10 suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatoma ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R¹, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

15 sykloalkyyliryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R¹, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai ryhmää, joka on valittu aryyli- ja aralkyyliryhmistä; tai



A esittää ryhmää -SO₂NR⁷R⁸;

30

R esittää:

suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R¹, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

35

sykloalkyyliryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka

on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä R^3 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia;

R^1 esittää:

5

sykloalkyyliiryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia; tai

ryhmää, joka on valittu OR^3 -, SR^3 -, halogeeni-, R^3 - tai O-aryyliradikaaleista;

10

R^3 esittää suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 6 hiiliatomia, ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla halogeeniatomeilla, jotka voivat olla samoja tai erilaisia;

15

R^4 , R^{41} , R^{42} ja R^5 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esittävät kukin vettyatomia tai suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 6 hiiliatomia, ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla halogeeniatomeilla, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai aryyliiryhmää;

20

R^6 esittää ryhmää, joka on valittu R^4 - tai aralkyyliiradikaaleista;

25

R^7 ja R^8 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esittävät kukin:

vettyatomia tai

30

ryhmää, joka on valittu R -, OR^3 -, SR^3 -, halogeeni-, R^3 -, O-aryyli-, aryyli- tai aralkyyliiradikaaleista; tai R^7 ja R^8 voivat muodostaa yhdessä sen typen kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, heterosyklisen ryhmän, joka sisältää renkaassa 3-6 hiiliatomia ja 0, 1 tai 2 muuta heteroatomia, jotka on valittu typpi-, happi- ja rikkiatomeista;

35

R^9 ja R^{10} , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esittävät kumpikin:

vetyatomia tai

- suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää kor-
 5 keintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substitu-
 oitu yhdellä tai useammilla ryhmillä, jotka voivat olla
 samoja tai erilaisia ja jotka on valittu halogeeni-, OR-
 tai $S(O)_rR$ -radikaaleista, joissa r on 0, 1 tai 2; tai
- 10 fenyyliiryhmää, joka on valinnaisesti substituoitu 1-4 ryh-
 mällä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia ja jotka on
 valittu nitro-, R-, NR^4R^5 -, halogeeni- ja $S(O)_rR$ -radika-
 leista; tai
- 15 5- tai 6-jäsenistä heterosyklistä ryhmää, joka sisältää
 renkaassa 3-5 hiiliatomia ja yhden tai useampia heteroatome-
 ja, jotka on valittu typpi-, rikki- tai happiatomeista,
 esim. tienyyli-, furyyli-, piperidyyli-, tiatsolyyliiryhmää,
 joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla
 20 ryhmillä R^1 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia;

"aryyliiryhmä" esittää:

- fenyyliiryhmää, joka on valinnaisesti substituoitu 1-4 ryh-
 25 mällä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia ja jotka on
 valittu OR^3 -, SR^3 -, halogeeni- tai R^3 -radikaaleista; tai

- 5- tai 6-jäsenistä heterosyklistä ryhmää, joka sisältää
 30 renkaassa 3-5 hiiliatomia ja yhden tai useampia heteroatome-
 ja, jotka on valittu typpi-, rikki- tai happiatomeista,
 esim. tienyyli-, furyyli-, piperidyyli-, tiatsolyyliiryhmää,
 joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla
 ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia ja jotka
 35 on valittu OR^3 -, SR^3 -, halogeeni- tai R^3 -radikaaleista;

"aralkyyliryhmä" esittää ryhmää $-(CR^4R^5)_n$ -aryyli (esim.
 bentsyyliiryhmää);

m esittää kokonaislukua 1-4, ryhmien Y^1 ollessa samoja tai erilaisia, kun m on suurempi kuin 1;

n esittää lukua 1 tai 2;

5

kun n esittää lukua 2, kaksi ryhmää Y pyridiinirenkaan 5- ja 6-asemissa muodostaa yhdessä substituoimattoman kondensoidun fenyyliarenkaan;

10 p esittää lukua 1 tai 2;

q esittää lukua 1 tai 2; ja

kun m esittää kokonaislukua, joka on suurempi kuin 1, kaksi
 15 ryhmää Y^1 , jotka on valittu ryhmistä -SR, -OR ja suora- tai haaraketjuisista alkyyliryhmistä, jotka sisältävät korkeintaan 8 hiiliatomia ja jotka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla ryhmällä R^1 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, voivat yhdessä 4,5-asemassa tai 5,6-
 20 asemassa niiden hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostaa alifaattisen renkaan, jossa on 5 tai 6 atomia ja korkeintaan 2 heteroatomia, jotka on valittu happi- ja rikkiatomeista, esim. 1,3-dioksolo[4,5-e]bentsimidatsoliin; 5,6-dihydrofuro[2,3-e]bentsimidatsoliin; 4,5-
 25 dihydrofura[3,2-e]bentsimidatsoliin; 4,5-dihydrotieno[3,2-e]bentsimidatsoliin;

ja niiden maanviljelykselle hyväksyttäviin suoloihin;

30 joilla on arvokkaita rikkaruohoja tappavia ominaisuuksia.

Tämän lisäksi tietyissä tapauksissa substituentit Y, Y^1 , R^2 ja A voivat aiheuttaa optista isomeeriaa ja/tai stereoisomeeriaa. Tämä keksintö kattaa kaikki tällaiset muodot.

35

Sanonnalla "maanviljelykselle hyväksyttävät suolat" tarkoitetaan suoloja, joiden kationit tai anionit ovat alalla tunnettuja ja hyväksytyjä suolojen muodostukseen maanvilje-

lys- tai puutarhanhoitokäyttöä varten. Suolat ovat edullisesti vesiliukoisia.

Sopivia suoloja, joita kaavan I yhdisteet, jotka ovat happamia, ts. yhdisteitä, jotka sisältävät karboksiryhmän, muodostavat emästen kanssa, ovat alkalimetalli- (esim. natrium- ja kalium-)suolat, maa-alkalimetalli- (esim. kalsium- ja magnesium-)suolat, ammonium- ja amiini- (esim. dietanoli-amiini-, trietanoliamiini-, oktyyliamiini-, dioktyylimetyyliamiini- ja morfoliini-)suolat.

Sopivia happolisäyssuoloja, joita yleisen kaavan I yhdisteet, jotka sisältävät aminoryhmän, muodostavat, ovat suolat epäorgaanisten happojen kanssa, esimerkiksi hydrokloridit, sulfaaatit, fosfaatat ja nitraatat, ja suolat orgaanisten happojen, esim. etikkahapon kanssa. Edullisia suoloja ovat ne, joissa R^2 esittää ryhmää $-XW$, jossa W esittää kationia, joka on valittu alkalimetalleista (esim. Na, K, Li), tai ammoniumsuolat, joilla on kaava $-NR^{11}R^{12}R^{13}R^{14}$, jossa R^{11} , R^{12} , R^{13} ja R^{14} , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esittävät kukin:

vetyatomia tai

suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu OH-ryhmällä; tai aralkyyliryhmää, korkeintaan kahden radikaaleista R^{11} - R^{14} esittäessä aralkyyliryhmää.

On ymmärrettävä, että kun tässä patenttimäärityksessä viitataan yleisen kaavan I yhdisteisiin, tämän viittauksen tarkoitetaan sisältävät suolat, kun yhteys niin sallii.

Yleisen kaavan (I) yhdisteet, joissa R^2 esittää alkoksiryhmää, ovat erityisen hyödyllisiä niiden yleisen kaavan (I) yhdisteiden valmistuksessa, erityisesti niiden, joissa R^2 esittää hydroksiryhmää.

Yleisen kaavan (I) yhdisteiden edullinen luokka ovat ne, joissa n esittää lukua 1.

- Yleisen kaavan (I) edullisia yhdisteitä, joissa n esittää lukua 2 ja kaksi ryhmää Y pyridiinirenkaan 5- ja 6-asemissa muodostavat yhdessä substituomattoman kondensoitun fenyyli-
 5 renkaan, ovat ne, joissa:
 A esittää ryhmää $-SO_2NMe_2$;

- 10 Y esittää:

halogeeniatomia, ryhmää -OR tai suora- tai haaraketjuista alkyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla
 15 halogeeniatomeilla;

m esittää lukua 1 tai 2; ja

- R esittää suora- tai haaraketjuista alkyyli-ryhmää, joka
 20 sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla halogeeniatomeilla;

- muiden symbolien ollessa samoja kuin edellä määriteltiin; joilla on edullisia ominaisuuksia esimerkiksi soijan joukos-
 25 sa olevien rikkaruoholajien selektiivisessä torjunnassa.

Erityisen tärkeä yleisen kaavan (I) yhdisteiden luokka niiden rikkaruohojen tappavista ominaisuuksista johtuen ovat ne, joissa:

30

(a) A esittää ryhmää $-SO_2NMe_2$; ja/tai

(b) R^2 esittää ryhmää -OH tai -XM; ja/tai

- 35 (c) Y esittää alkyyli-ryhmää, joka sisältää 1 tai 2 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla halogeeniatomeilla, esim. metyyli-, etyyli tai tri-fluorimetyyli-ryhmää; ja/tai

(d) Y^1 esittää ryhmää -OR, esim. metoksi- tai etoksiryhmää; tai halogeeniatomia, esim. fluori- tai klooriatomia; tai ryhmää $-NR^7R^8$; ja/tai

5

(e) m esittää lukua yksi tai kaksi; ja/tai

(f) R^7 ja R^8 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esittävät kumpikin suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia, ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla atomeilla, jotka voivat olla samoja tai erilaisia ja jotka on valittu fluori- tai klooriatomeista; ja/tai

15 (g) X esittää happiatomia; ja/tai

(h) M esittää ryhmää $-CH_2C = CH$ tai $CH_2CH=CH_2$; ja/tai

(i) ryhmä tai ryhmät Y^1 varaavat bentsimidatsolirenkaan 4- ja/tai 5-aseman; ja/tai

20 (j) n esittää lukua 1;

muiden symbolien ollessa samoja kuin edellä esitettiin.

25

Toinen yleisen kaavan (I) yhdisteiden edullinen luokka ovat ne, joissa Y^1 esittää suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia.

30 Muu yleisen kaavan (I) yhdisteiden edullinen luokka ovat ne, joissa:

A esittää ryhmää $-SO_2NMe_2$;

35 Y esittää metyyli- tai etyyliiryhmää tai kaksi ryhmää Y pyridiinirenkaan 5- ja 6-asemissa yhdessä niiden hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostavat substituomattoman kondensoidun fenyyliirenkaan;

R² esittää ryhmää -OH tai -X-M; X esittää happiatomia;

M esittää 2-propynylyli-, metylyli- tai isopropyliammonium- tai kaliumkationia;

5

Y¹ esittää kloori-, metylyli-, metoksi-, etoksi-, n-propyylioksi- tai isopropylioksi-ryhmää;

m esittää lukua 1 tai 2; ja n esittää lukua 1 tai 2.

10

Erityisen tärkeitä yhdisteitä niiden rikkaruohoja tappavista ominaisuuksista johtuen ovat seuraavat:

1. 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksi-
15 bentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
2. 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksi-
bentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
3. 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-kloori-
bentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
- 20 4. 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)metyyli-
bentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
5. 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyyli-
libentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
- 25 6. 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyyli-
bentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
7. 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-kloori-
bentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
8. 2-(1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-
30 2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyliihappo;
9. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-fluoribentsimidatsol-
2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyliihappo;
10. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-
2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyliihappo;
- 35 11. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4,5-dimetyyllibentsimidat-
sol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyliihappo;
12. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-
2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyliihappo;

13. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidat-sol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
14. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
- 5 15. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-n-propyylioksibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
16. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
17. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-klooribentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
- 10 18. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
19. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metoksibentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
- 15 20. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
21. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metylibentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
22. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
- 20 23. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
24. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-n-propyylioksi-bentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
- 25 25. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
26. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
27. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
- 30 28. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
29. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-n-propyylioksibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
- 35 30. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;
31. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

32. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksisibentsimidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksylihappo;
33. isopropyyliammonium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksy-
- 5 laatti;
34. kalium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksy-laatti;
35. isopropyyliammonium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksy-
- 10 laatti;
36. kalium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksy-laatti;
37. isopropyyliammonium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksy-
- 15 laatti;
38. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksisibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;
39. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksisibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;
- 20 40. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4,5-dimetyylibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;
41. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;
42. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksisibents-
- 25 imidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;
43. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;
44. 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;
- 30 45. 2-propyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksy-laatti;
46. metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksisibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksy-laatti;
47. metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribents-
- 35 imidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksy-laatti;
48. metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksisibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksy-laatti; ja
49. metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksisibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksy-laatti.

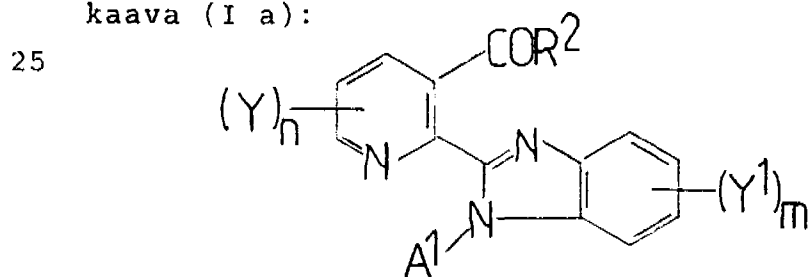
Näitä yhdisteitä merkitään jäljempänä numeroilla 1-49.

Yleisen kaavan I yhdisteet voidaan valmistaa soveltamalla
5 tunnettuja menetelmiä (ts. menetelmiä, joita on tähän saakka
käytetty tai kuvattu kemian kirjallisuudessa), esimerkiksi
kuten seuraavassa kuvataan.

Kun seuraavassa kuvauksessa kaavoissa esiintyviä symboleja
10 ei ole erityisesti määriteltä, on ymmärrettävä, että ne
ovat "samoja kuin edellä määriteltiin" jokaisen symbolin
ensimmäisen määritelmän mukaisesti tässä patenttimäärityk-
sessä.

15 On ymmärrettävä, että seuraavien menetelmien kuvauksessa
peräkkäiset toiminnot voidaan suorittaa eri järjestyksissä
ja että sopivia suojaavia ryhmiä saatetaan vaatia haettujen
yhdisteiden saamiseen.

20 Tämän keksinnön ominaispiirteen mukaisesti kaavan (I) yhdis-
teet, joissa A on $\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$ -ryhmä ja R^2 on XM - tai NR^7R^8 -
-radikaali, voidaan valmistaa antamalla kaavan $\text{ClSO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$
sulfamoyylikloridin reagoida yhdisteen kanssa, jolla on
kaava (I a):



Ia

jossa A^1 on vetyatomi ja R^2 on XM -tai NR^7R^8 -radikaali,
happoakseptorin, kuten kaliumkarbonaatin, trietyyliamiinin,
1,8-diatsabisyklo[5.9.0]-undek-7-eenin tai natriumhydridin
35 läsnäollessa, edullisesti vedettömässä väliaineessa käyttäen
aproottista polaarista liuotinta, esim. eettereitä (kuten
 THF :a) tai nitrilejä lämpötilassa, joka on yleensä 25°C :sta
liuottimen refluksointilämpötilaan.

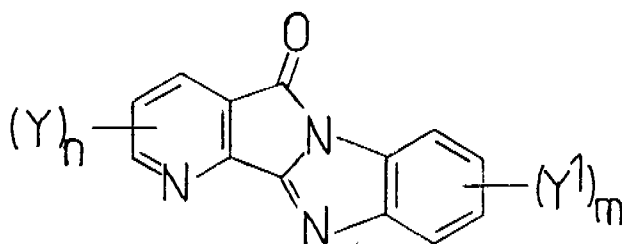
Tämän keksinnön lisäpiirteen mukaisesti kaavan (I) yhdisteet, joissa R^2 on $-XW$, jossa X esittää happiatomia, voidaan valmistaa kaavan (I) yhdisteistä, joissa R^2 on $-OH$, reaktiolla vastaavan emäksen kanssa.

5

Tämän keksinnön lisäpiirteen mukaisesti kaavan (I) yhdisteet, joissa R^2 esittää OH -ryhmää, voidaan valmistaa hydrolysoimalla kaavan (I) yhdisteitä, joissa R^2 esittää ryhmää $-XM$, käyttäen epäorgaanista emästä, esim. litiumhydroksidia veden ja alkoholin, esim. metanolin seoksessa lämpötilavälillä $0-25^{\circ}C$.

Välituotteet yleisen kaavan I yhdisteiden valmistuksessa valmistetaan soveltaen tunnettuja menetelmiä. Kaavan (Ia) yhdisteet, joissa A^1 on vetyatomi ja R^2 on radikaali $-XM$ tai $-NR^7R^8$, voidaan valmistaa antamalla yhdisteen, jolla on kaava (II):

20



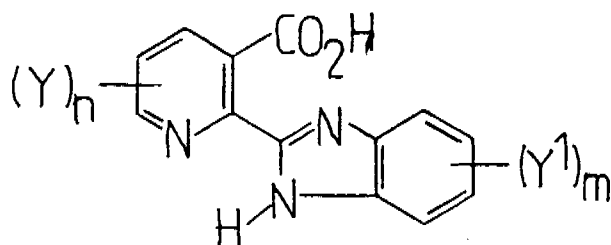
25

(II)

reagoida alkalimetallialkoholaatin tai maa-alkalimetallialkoholaatin kanssa, jolla on kaava XMM' , jossa M' esittää alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikationia, aproottisessa liuottimessa ja lämpötilassa, joka vaihtelee $0^{\circ}C$:sta liuottimen kiehumispisteeseen, tai alkoholin, tiolin tai oksiimin kanssa, jolla on kaava $H-XM$, tai amiinin kanssa, jolla on kaava HNR^7R^8 . Reaktio yhdisteen $H-XM$ tai HNR^7R^8 kanssa suoritetaan yleensä polaarissa orgaanisessa liuottimessa happoakseptorin, kuten pyridiinin tai trietyyliamiinin läsnäollessa.

35

Kaavan (Ia) yhdisteet, joissa A^1 esittää vetyatomia ja R^2 on radikaali $-XM$ tai $-NR^7R^8$, voidaan valmistaa antamalla yhdisteen, jolla on kaava (III):

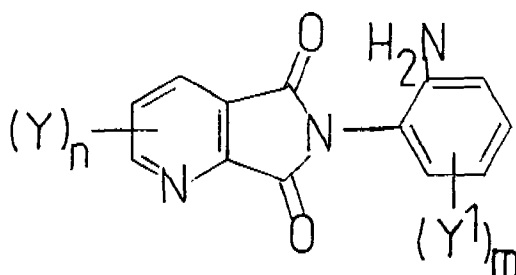


(III)

reagoida alkoholin, tiolin tai oksiimin kanssa, jolla on kaava $H-XM$, tai amiinin kanssa, jolla on kaava HNR^7R^8 , kiinnitysaineen, esim. N,N -disykloheksyylikarbodi-imidin ja inertin liuottimen, kuten dikloorimetaanin läsnäollessa ja lämpötilassa, joka vaihtelee $0^\circ C$:sta liuottimen refluksointilämpötilaan.

Kaavan (Ia) yhdisteet, joissa A^1 on vetyatomi ja R^2 on radikaali $-XM$, jossa X on happiatomi ja M on sama kuin edellä määriteltiin lukuunottamatta ryhmää $-N=CR^9R^{10}$, voidaan valmistaa antamalla kaavan (III) yhdisteen reagoida kaavan $H-OM$ yhdisteen kanssa kaasumaisen HCl :n läsnäollessa, kaavan $H-OM$ yhdisteen toimiessa myös liuottimena, noudattaen hyvin tunnettua esteröintiprosessia.

Kaavan (Ia) yhdisteet, joissa A^1 on vetyatomi ja R^2 on radikaali $-XM$, jossa X esittää vetyatomia ja M on sama kuin edellä määriteltiin lukuunottamatta ryhmää $-N=CR^9R^{10}$, voidaan valmistaa lämmittämällä yhdistettä, jolla on kaava (IIIa):



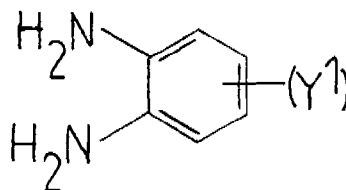
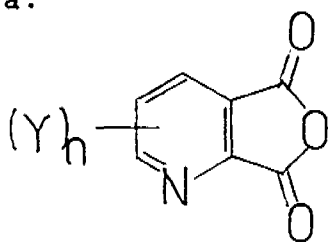
(IIIa)

korkealla kiehuavassa yhdisteessä, jolla on kaava H-OM, jossa M tarkoittaa samaa kuin edellä määriteltiin, esimerkiksi etoksietanolissa lämpötiloissa, jotka vaihtelevat 50°C:sta liuottimen refluksointilämpötilaan.

5

Kaavan (II) yhdisteet voidaan saada antamalla kaavan (IV) anhydridin reagoida kaavan (V) 1,2-fenyleenidiamiinin kanssa:

10



15

(IV)

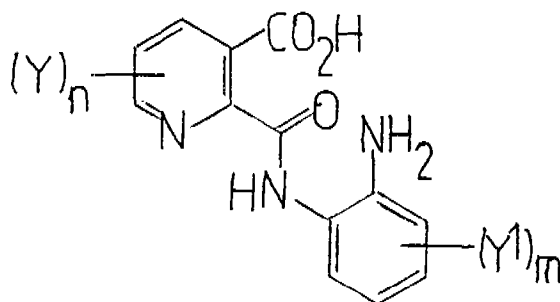
(V)

kuumentamalla lämpötiloihin 110-190°C 1-3 tunniksi joko ilman liuotinta tai liuottimessa, kuten ksyleenissä, diklooribentseenissä tai etikkahapossa, minkä jälkeen lisätään etikkahappoanhydridiä ja jatketaan lämmittämistä lämpötilassa, joka vaihtelee 70°C:sta liuottimen kiehumispisteeseen.

20

Kaavan (III) yhdisteet voidaan valmistaa syklisoimalla yhdisteitä, joilla on kaava (VI):

25



30

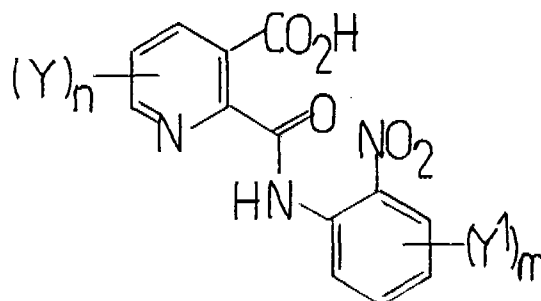
(VI)

35 Reaktio voidaan suorittaa orgaanisessa liuottimessa, kuten etoksietanolissa refluksoiden. Kaavan (VI) yhdisteet voidaan saada kaavan (IV) anhydridin reaktiolla kaavan (V) 1,2-fenyleenidiamiinin kanssa inertissä orgaanisessa liuottimessa, esimerkiksi kloroformissa lämpötiloissa, jotka vaihtelevat

ovat 0°C:sta liuottimen kiehumispisteeseen. Kaavan (VI) yhdisteet voidaan saada myös pelkistämällä yhdisteitä, joilla on kaava (VII)

5

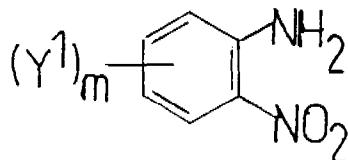
10



(VII)

15 Reaktio voidaan suorittaa joko vesipitoisessa emäksisessä tai orgaanisessa liuoksessa vedyn ja hydrauskatalyytin, esim. platinaoksidin läsnäollessa lämpötilavälillä 20-60°C.

Kaavan (VII) yhdisteet voidaan saada antamalla kaavan (IV) 20 anhydridin reagoida 2-nitroaniliinin kanssa, jolla on kaava (VIII):



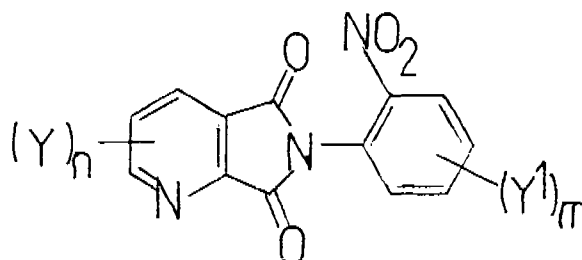
25

(VIII)

orgaanisessa liuottimessa, esim. kloroformissa tai tetrahydrofuraanissa lämpötilassa, joka vaihtelee 20°C:sta liuottimen kiehumispisteeseen.

30 Kaavan (IIIa) yhdisteet voidaan valmistaa pelkistämällä yhdistettä, jolla on kaava (IX):

35



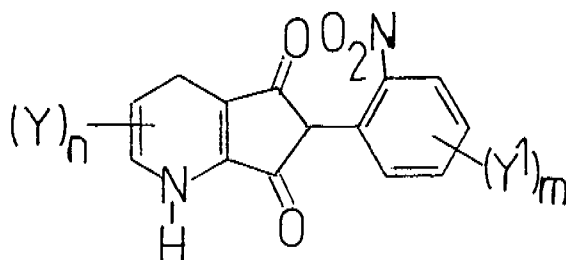
(IX)

aproottisen polaarisen liuottimen, esim. THF:n tai dioksaanin läsnäollessa tai polaarisessa proottisessa liuottimessa, esim. metanolissa vedyn ja hydrauskatalyytin, kuten hiilelle tuetun palladiumin läsnäollessa ja lämpötilassa välillä

5 20-60°C.

Kaavan (IX) yhdisteet, joissa n esittää lukua 1, voidaan valmistaa hapettamalla dihydropyridiiniä, jolla on kaava (X):

10



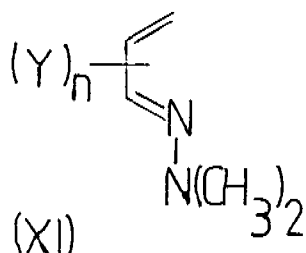
15

(X)

jossa n esittää lukua 1, hapettavan aineen, kuten mangaani (VI)oksidin läsnäollessa orgaanisessa liuottimessa, kuten etikkahapossa lämpötilavälillä 20-80°C. Vaihtoehtoisesti

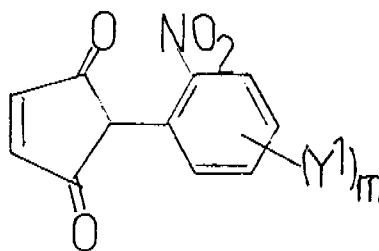
20 hapetus voidaan toteuttaa käyttäen rikkiä inertissä hiilivetyliuottimessa, esim. tolueenissa liuottimen refluksointilämpötilassa. Kaavan (X) yhdisteet, joissa n esittää lukua 1, voidaan saada reaktiolla kaavan (XI) atsabutadienin ja kaavan (XII) maleimidin välillä:

25



30

(XI)



(XII)

jossa n esittää lukua 1, polaarisessa aproottisessa liuottimessa, esimerkiksi asetonitriilissä lämpötilavälillä 0-40°C ja käsittelemällä sen jälkeen raktioseosta piidioksidigee-
35 lillä.

Kaavan (XII) maleimidi voidaan valmistaa antamalla kaavan (VIII) 2-nitroaniliinin reagoida maleiinihappoanhydridin kanssa orgaanisessa liuottimessa, esimerkiksi kloroformissa

5



15

20

25



35

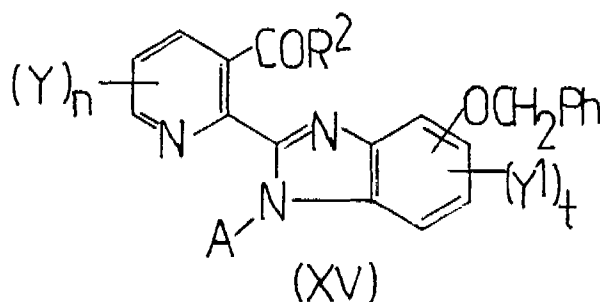
jossa t on 0 tai 1 ja hydroksiryhmä varaa bentsimidatsoli-
renkaan 4- tai 5-aseman, reagoida yhdisteen R-L kanssa,
jossa L esittää poistuvaa ryhmää, esimerkiksi tosyyliryhmää

tai halogeeniatomia (esim. Cl, Br, I), bentsimidatsoliren-
kaassa olevan hydroksiryhmän konvertoimiseksi ryhmäksi -OR.
Reaktio suoritetaan yleensä emäksen, kuten kaliumkarbonaatin
läsnäollessa inertissä orgaanisessa liuottimessa, esim.

- 5 asetonissa tai DMF:ssä, lämpötiloissa, jotka vaihtelevat
0°C:sta liuottimen refluksointilämpötilaan.

Kaavan (XIV) yhdisteet voidaan valmistaa kaavan (XV) bent-
syylioksibentsimidatsolin hydrogenolyysillä:

10

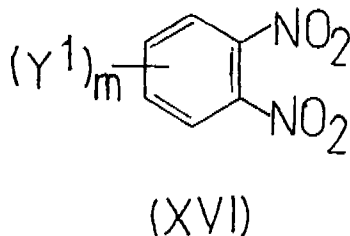


15

proottisessa liuottimessa, kuten metanolissa vedyn tai vetyä
luovuttavan aineen, kuten 1,4-sykloheksadieenin ja hydraus-
katalyytin, esim. hiilelle tuetun palladiumin läsnäollessa.
20 Reaktio suoritetaan yleensä huoneenlämpötilassa ja ilmakehän
paineessa. Kaavan (XV) yhdisteet voidaan valmistaa sovelta-
malla edellä kuvattuja menetelmiä.

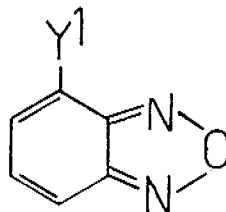
Yleisen kaavan (V) 1,2-fenyleenidiamiinit voidaan saada
25 pelkistämällä kaavan (VIII) 2-nitroaniliineja tai kaavan
(XVI) dinitrobentseenejä:

30



- 35 Pelkistys suoritetaan polaarisessa proottisessa liuottimes-
sa, kuten metanolissa vedyn ja hydrauskatalyytin kuten
hiilelle tuetun palladiumin läsnäollessa lämpötilavälillä
20-60°C, tai kloorivetyhaposa stannokloridin läsnäollessa
lämpötilavälillä 40-90°C.

Kaavan (V) diamiinit, joissa m esittää lukua 1 ja ryhmä Y^1 on sama kuin edellä määriteltiin, muttei esitä sykloalkyyli-ryhmää ja jossa Y^1 varaa bentseenirenkaan 3-aseman, voidaan valmistaa pelkistämällä 2,1,3-bentsoksadiatsoleja, joilla
 5 on kaava (XVII):

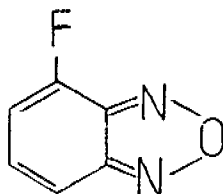


10

(XVII)

Pelkistys voidaan suorittaa polaarisisä proottisissa liuot-
 timissa, kuten metanolissa vedyn ja hydrauskatalyytin, kuten
 esim. hiilelle tuetun palladiumin läsnäollessa lämpötilassa,
 15 joka vaihtelee 20°C:sta liuottimen kiehumispisteeseen, tai
 vesipitoisissa metanoliseoksissa refluksointilämpötilassa
 kloorivetyhapon ja hienojakoisen raudan läsnäollessa.

Kaavan (XVII) yhdisteet, joissa Y^1 esittää ryhmää -OR, -SR
 20 tai -NR⁷R⁸, voidaan valmistaa antamalla 4-fluori-2,1,3-
 bentsoksadiatsolin, jolla on kaava (XVIII):



25

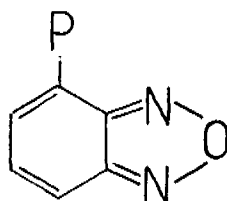
(XVIII)

30 reagoida alkoholin H-OR, tiolin H-SR tai amiinin H-NR⁷R⁸
 kanssa. Reaktio suoritetaan tyypillisesti asetonissa emäk-
 sen, kuten kaliumkarbonaatin läsnäollessa ja lämpötilassa,
 joka vaihtelee 0°C:sta liuottimen refluksointilämpötilaan.

35 Vaihtoehtoisesti yhdisteet, joilla on kaava (XVII), jossa
 Y^1 on ryhmä -SR, voidaan valmistaa antamalla kaavan (XVIII)
 yhdisteen reagoida tiolaatin M'SR kanssa, jossa M' on alka-
 limetalli- tai maa-alkalimetallikationi, metanolissa lämpö-
 tilassa, joka vaihtelee 20°C:sta refluksointilämpötilaan.

Kaavan (XVIII) 4-fluori-2,1,3-bentsoksadiatsolin konversio kaavan (XVII) yhdisteeksi, jossa Y^1 on ryhmä -OR, on sopivaa suorittaa antamalla ensinmainitun reagoita alkoholaatin $M'-OR$ kanssa, vastaavan alkoholin $H-OR$ ollessa reaktioliuot-
 5 timena lämpötilassa, joka vaihtelee $20^{\circ}C$:sta alkoholin kiehumispisteeseen.

Kaavan (XVII) yhdisteet voidaan valmistaa myös antamalla 2,1,3-bentsoksadiatsolidisuolojen, joilla on kaava (XIX):
 10



15

(XIX)

jossa P esittää $Na-$, $K-$ tai $Li-$ kationia, reagoita elektrofiilisen reagenssin, kuten kaavan $RS-SR$ dialkyylidisulfidin, esim. dimetyylidisulfidin tai aldehydin, esim. aetaldehydin tai alkyylihalidien, esim. etyylijodidin tai imminiumsuolojen, esim. dimetyyli-imminiumkloridin kanssa. Reaktio suoritetaan aproottisessa liuottimesas, kuten tetrahydrofuraanissa $-78^{\circ}C$:n lämpötilassa.
 20

25

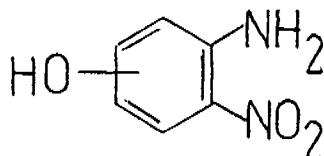
Kaavan (XIX) 2,1,3-bentsoksadiatsolidisuolat voidaan valmistaa in situ antamalla 2,1,3-bentsoksadiatsolin reagoita orgaanisen alkaalisen emäksen, esim. litiumdi-isopropyyliamidin kanssa aproottisessa liuottimessa, kuten tetrahydrofuraanissa noin $-78^{\circ}C$:n lämpötilassa.
 30

Kaavan (XVIII) 4-fluori-2,1,3-bentsoksadiatsoli voidaan valmistaa menetelmällä, jota ovat kuvanneet L. Di Nunno et al., Journal of the Chemical Society (C), 1433, 1970.

35

2,1,3-bentsoksadiatsoli voidaan valmistaa sen menettelyn mukaisesti, jonka ovat esittäneet A.G. Green ja F.M. Rowe, Journal of the Chemical Society, 2452, 101, 1912.

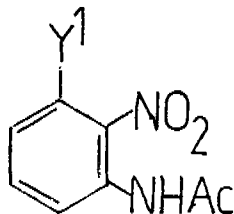
Kaavan (VIII) 2-alkoksi-6-nitroaniliinit, joissa $m = 1$ ja Y^1 on ryhmä $-OR$, voidaan valmistaa alkyloimalla aminonitrofenolia, jolla on kaava (XX):



(XX)

alkylointiaineella R -halogeeni (jossa halogeeni on esimerkiksi Cl , Br tai I), emäksen, esim. kaliumkarbonaatin läsnäollessa inertissä liuottimessa, esim. asetonissa tai DMF:ssä lämpötiloissa, jotka vaihtelevat $0^\circ C$:sta liuottimen refluksointilämpötilaan.

Kaavan (VIII) nitroaniliinit, joissa m esittää lukua 1 ja ryhmä Y^1 varaa bentseenirenkaan 3-aseman, voidaan valmistaa hydrolysoimalla asetanilideja, joilla on kaava (XXI):



(XXI)

Hydrolyysi suoritetaan yleensä natriumhydroksidin vesiliuoksessa alkoholiliuottimessa, kuten etanolissa lämpötilassa, joka vaihtelee $25^\circ C$:sta liuottimen refluksointilämpötilaan.

Kaavan (XXI) asetanilidit, joissa Y^1 esittää ryhmää $-OR$, $-SR$ tai $-NR^7R^8$, voidaan valmistaa korvaamalla 3-nitroryhmä 2,3-dinitroasetanilidissa alkoholeilla $H-OR$, tioleilla $H-SR$ tai amiineilla HNR^7R^8 . 2,3-dinitroasetanilidin reaktio alkoholien kanssa toteutetaan tavallisesti käyttämällä alkoholia $H-OR$ liuottimena, kun läsnä on vähintään yksi ekvivalentti vastaavaa alkoholaattia $Z-OR$, jossa Z on valit-

tu Na-, K- tai Li-kationeista ja lämpötilassa, joka vaihtelee 20°C:sta alkoholin kiehumispisteeseen. 2,3-dinitroasetanilidin reaktio tiolien kanssa on sopivaa suorittaa asetonissa emäksen, kuten kaliumkarbonaatin läsnäollessa ja
 5 lämpötilassa, joka vaihtelee 0°C:sta refluksointilämpötilaan. Kun 2,3-dinitroasetanilidin annetaan reagoida amiinien kanssa, reaktio suoritetaan tyypillisesti liuottimessa, kuten etanolissa refluksoiden.

- 10 2,3-dinitroasetanilidi voidaan valmistaa käyttäen menetelmää, jota ovat kuvanneet F.L. Greenwood et al., Journal of Organic Chemistry, 797, 20, 1955.

Yleisen kaavan (VIII) 2-nitroaniliinit, kaavan (XVI) dinitro-
 15 rohentseenit ja kaavan (IV) anhydridit ovat tunnettuja tai ne voidaan valmistaa tunnettuja menetelmiä soveltaen.

Seuraavat esimerkit kuvaavat yleisen kaavan (I) yhdisteiden valmistusta ja vertailuesimerkit kuvaavat välituotteiden
 20 valmistusta. Ellei toisin mainita, prosentit on laskettu painon mukaan.

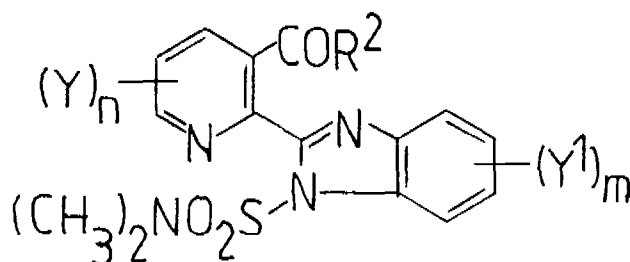
Esimerkki 1

Metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli-4-metoksi-bentsimidatsol-2-yyli)-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatin, yhdiste
 25 46 valmistus

Suspensiota, jossa oli metyyli-2-(4-metoksi-1H-bentsimidatsol-2-yyli)-6-metyylipyridiini-3-karboksylaattia (4,6 g) ja vedetöntä kaliumkarbonaattia (4,3 g) asetonitriilissä,
 30 hämmennettiin refluksoiden 2 tuntia. Dimetyylisulfamoyylikloridia (16 g) lisättiin jäähdytettyyn reaktioseokseen, jota sitten hämmennettiin ja refluksoitiin 6 tuntia. Jäähdytetty reaktioseos haihdutettiin ja jäännös liuotettiin dikloorimetaaniin, pestiin vedellä, kuivattiin magnesiumsulfaattilla ja haihdutettiin. Jäännös kiteytettiin etyyliasetaat-
 35 taatin ja heksaanin seoksesta (1:1), jolloin saatiin otsikon yhdistettä (2,5 g) keltaisena kiinteänä aineena, sp. 165-167°C (saanto:41%).

Menettelemällä samalla tavoin saatiin seuraavat yhdisteet asianmukaisista lähtöaineista ja niitä esittää yleinen kaava:

5



	Yhdiste	n	Y	m	Y ¹	R ²	sp./°C
10	n:0						
	1	1	6-CH ₃	1	4-OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	156-158
	-	1	6-CH ₃	1	5-F	OCH ₃	184-186
	-	1	6-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	144-146
	2	1	6-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₂ C≡CH	150-151
15	-	1	6-CH ₃	1	4,5-(CH ₃) ₂	OCH ₃	nmr(a)
	47	1	6-CH ₃	1	5-Cl	OCH ₃	170-172
	3	1	6-CH ₃	1	5-Cl	OCH ₂ C≡CH	157,5-159
	-	1	6-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	OCH ₃	170,4-173
	4	1	6-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	OCH ₂ C≡CH	136,5-138,5
20	-	1	6-CH ₃	1	4-CH ₃	OCH ₃	172-176
	-	1	6-CH ₃	1	4-On-C ₃ H ₇	OCH ₃	ei eristetty
	-	1	6-CH ₃	1	4-Oi-C ₃ H ₇	OCH ₃	ei eristetty
	-	1	6-CH ₃	1	4-Cl	OCH ₃	222-224
	-	1	5-C ₂ H ₅	1	5(6)-CH ₃	O(CH ₂) ₂ OEt	öljy, nmr(b)
25	-	1	5-C ₂ H ₅	1	5(6)-OCH ₃	O(CH ₂) ₂ OEt	kumi, nmr(c)
	-	1	5-C ₂ H ₅	1	5-Cl	OCH ₃	159-160
	-	1	5-C ₂ H ₅	1	4-CH ₃	OCH ₃	nmr(d)
	-	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	kumi, nmr(e)
	-	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	178-180
30	-	1	5-C ₂ H ₅	1	4-On-C ₃ H ₇	OCH ₃	185-188
	-	1	5-CH ₃	1	4-OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	lasi, nmr(f)
	5	1	5-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	OCH ₂ C≡CH	120-128
	6	1	5-CH ₃	1	4-CH ₃	OCH ₂ C≡CH	122-124
	7	1	5-CH ₃	1	5-Cl	OCH ₂ C≡CH	153-154
35	-	1	5-CH ₃	1	4-On-C ₃ H ₇	OCH ₃	146-148
	-	1	5-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	nmr(g)
	-	1	5-CH ₃	1	4-Oi-C ₃ H ₇	OCH ₃	lasi, nmr(h)
	-	1	5-C ₂ H ₅	1	4-Oi-C ₃ H ₇	OCH ₃	lasi, nmr(hl)

^1H NMR

(a) (CDCl_3) δ = 2,4 (3H, s), 2,55 (3H, s), 2,65 (3H, s), 2,85 (6H, s), 3,65 (3H, s), 7,2 (1H, d), 7,35 (1H, d), 8,3 (1H, d) ppm.

5

(b) (CDCl_3) δ = 1,0 (3H, t), 1,3 (3H, t), 2,75 (6H, s), 3,15 (2H, m), 3,2 (2H, m), 3,8 (3H, d), 4,2 (2H, m), 6,9 (1H, m), 7,3 (1H, dd), 7,7 (1H, dd), 8,2 (1H, s), 8,6 (1H, s) ppm.

10 (c) (CDCl_3) δ = 1,00 (3H, m), 1,3 (3H, m), 2,0 (2H, d), 2,5 (3H, d), 2,7 (6H, s), 3,1 (2H, m), 3,2 (2H, m), 4,15 (2H, m), 7,15 (1H, m), 7,55 (1H, dd), 7,7 (1H, dd), 8,2 (1H, s), 8,6 (1H, s) ppm.

15 (d) (CDCl_3) δ = 1,35 (3H, t), 2,65 (3H, s), 2,8 (6H, s), 2,85 (2H, q), 3,7 (3H, s), 7,2 (1H, d), 7,3 (1H, t), 7,75 (1H, d), 8,25 (1H, d), 8,65 (1H, d)

20 (e) (CDCl_3) δ = 1,35 (3H, t), 2,20 (1H, t), 2,8 (2H, q), 2,88 (6H, s), 4,00 (3H, s), 4,65 (2H, d), 6,83 (1H, d), 7,38 (1H, s), 7,80 (1H, t), 7,50 (1H, d), 8,27 (1H, d), 8,55 (1H, d) ppm.

(f) (CDCl_3) δ = 2,2 (1H, t), 2,5 (3H, s), 2,85 (6H, s), 4,0 (3H, s), 4,7 (2H, d), 6,8 (1H, d), 7,3 (1H, d), 7,5 (1H, d), 8,25 (1H, d), 8,65 (1H, d)

25

(g) ($\text{DMSO}-d_6$) δ = 1,4 (3H, t), 2,5 (3H, s), 2,8 (6H, s), 3,65 (3H, s), 4,25 (2H, q), 6,95 (1H, d), 7,35 (1H, t), 7,45 (1H, d), 8,3 (1H, d), 8,75 (1H, d)

30 (h) (CDCl_3) δ = 1,43 (3H, d), 2,35 (6H, s), 2,5 (3H, s), 3,65 (3H, s), 4,90 (1H, m), 6,83 (1H, d), 7,28 (2H, m), 7,47 (1H, d), 8,25 (1H, s), 8,12 (1H, s) ppm.

35 (h1) ($\text{DMSO}-d_6$) δ = 1,30 (6H, m), 2,83 (6H, s), 3,70 (3H, s), 4,95 (1H, m), 6,95 (1H, d), 7,35 (1H, t), 7,40 (1H, d), 8,30 (1H, d), 8,78 (1H, d).

Esimerkki 2

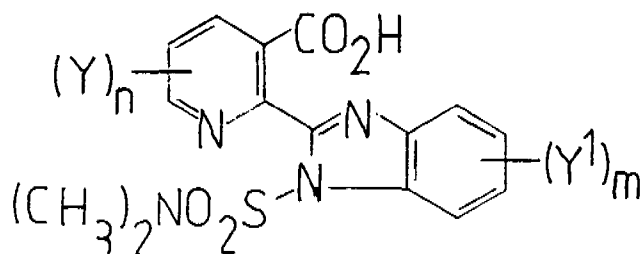
2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylihapon, yhdiste 8

5 valmistus

Liuos, jossa oli LiOH (0,34 g) vedessä (3,2 ml), lisättiin suspensioon, jossa oli metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyylaattia (2,0 g) metanolissa (11 ml) ja saatua seosta
 10 hämmennettiin huoneenlämpötilassa 12 tuntia. Metanoli haihdutettiin ja jäännös liuotettiin veteen, pestiin dikloorime-
 taanilla ja vesikerros hapotettiin 2-M kloorivetyhapolla. Saatu valkoinen sakka kerättiin talteen suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin, jolloin saatiin otsikon
 15 yhdistettä (1,8 g) valkoisena kiinteänä aineena, sp. 211-214°C (Saanto: 94%).

Menettelemällä samalla tavoin saatiin seuraavat yhdisteet asianmukaisista lähtöaineista ja niitä esittää kaava:

20



25

	Yhdiste	n	Y	m	Y ¹	sp./°C
	n:o					
30	9	1	6-CH ₃	1	5-F	242-244
	10	1	6-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	148-151
	11	1	6-CH ₃	2	4,5-diCH ₃	201-212
	12	1	6-CH ₃	1	5-Cl	180-182
	13	1	6-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	203-213
35	14	1	6-CH ₃	1	4-CH ₃	155,5-156,7
	15	1	6-CH ₃	1	4-On-C ₃ H ₇	161 haioaa
	16	1	6-CH ₃	1	4-Oi-C ₃ H ₇	141-143
	17	1	6-CH ₃	1	4-Cl	282-284
	18	1	5-C ₂ H ₅	1	5(6)-CH ₃	105-107

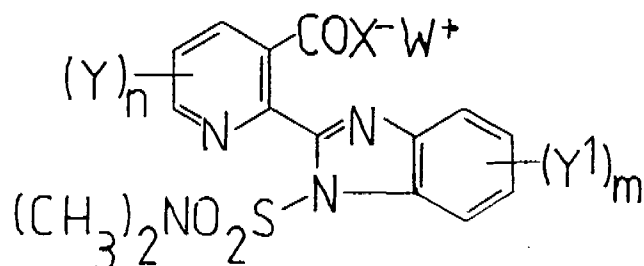
	Yhdiste	n	Y	m	Y ¹	sp./°C
	19	1	5-C ₂ H ₅	1	5(6)-OCH ₃	112-115
	20	1	5-C ₂ H ₅	1	5-Cl	144-146,5
5	21	1	5-C ₂ H ₅	1	4-CH ₃	144-144,5
	22	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₃	100-102
	23	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OC ₂ H ₅	120-122
	24	1	5-C ₂ H ₅	1	4-On-C ₃ H ₇	110-115
	25	1	5-CH ₃	1	4-OCH ₃	135-139
10	26	1	5-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	144-145
	27	1	5-CH ₃	1	4-CH ₃	134-137
	28	1	5-CH ₃	1	5-Cl	213-218
	29	1	5-CH ₃	1	4-On-C ₃ H ₇	110-114
	30	1	5-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	119-122
15	31	1	5-CH ₃	1	4-Oi-C ₃ H ₇	125-128
	32	1	5-C ₂ H ₅	1	4-Oi-C ₃ H ₇	105-108

Esimerkki 3

Isopropyyliammonium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-kloori-
20 ribentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyylaa-
tin, yhdiste 33 valmistus

Isopropyyliamiinia (0,21 g) lisättiin hämmennettyyn suspen-
sioon, jossa oli 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-kloori-
bentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyylihak-
25 poa (0,99 g) asetonissa (10 ml), huoneenlämpötilassa. Muuta-
man sekunnin kuluttua saatiin kirkas liuos, mitä seurasi 5
minuuttia myöhemmin valkoisen sakan muodostuminen. Seosta
hämmennettiin vielä 6,25 tuntia. Liuotin haihdutettiin ja
jäännös kuivattiin, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (1,18
30 g) vaaleankeltaisena kiinteänä aineena, sp. 140°C (Saanto:
100%).

Menettelemällä samalla tavoin saatiin seuraavan kaavan
suolat vastaavasta haposta:



10

	Yhdiste	n	Y	m	Y ¹	X	W	sp./°C
	34	1	5-CH ₃	1	4-CH ₃	0	K	163-165
	35	1	5-CH ₃	1	4-CH ₃	0	iPr-NH ₃	157-159
15	36	1	5-CH ₃	1	5-Cl	0	K	234-236
	37	1	5-CH ₃	1	5-Cl	0	iPr-NH ₃	98-100

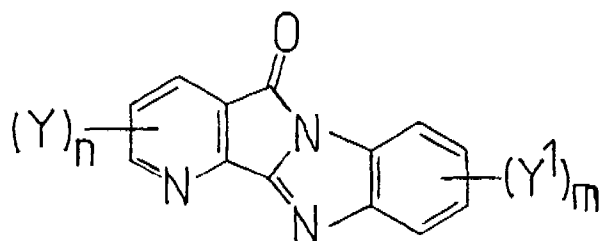
Vertailuesimerkki 1

20 2-metyylipyrido[2',3':3,4]pyrrolo[1,2-a]-7-metoksibentsimidatsol-5-onin valmistus

Hienojakoista 6-metyylipyridiini-2,3-dikarboksyylihappoanhydridiä (17,5 g) ja 2,3-diaminoanisolia (14,8 g) sekoitettiin perusteellisesti keskenään ja kuumennettiin sitten 165°C:seen. Yhden tunnin kuluttua seos vedettiin alipaineeseen läsnä olevan veden poistamiseksi ja lämmitystä jatkettiin 15 minuuttia. Etikkahappoanhydridiä (60 ml) lisättiin 25 jäähdytettyyn reaktioseokseen ja saatua seosta refluksoitiin 2 tuntia. Jäähdytyksen jälkeen lisättiin dietyylieetteriä ja näin saatu ruskea sakka suodatettiin ja kuivattiin, 30 jolloin saatiin otsikon yhdistettä (10,5 g) ruskeana kiinteänä aineena, sp. 260-261°C. (saanto: 37%).

Menetтелеmällä samalla tavoin saatiin seuraavassa taulukossa kuvatun yleisen kaavan yhdisteet:

35



5

10	n	Y	m	Y ¹	sp./°C
	1	2-CH ₃	1	8(9)-F	253-255
	1	2-CH ₃	1	7-OC ₂ H ₅	187-189
	1	2-CH ₃	1	7,8-diCH ₃	247-250
	1	2-CH ₃	1	8(9)-Cl	>250
15	1	2-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	295-300
	1	2-CH ₃	1	7-CH ₃	250-252,5
	1	2-CH ₃	1	7-OnC ₃ H ₇	170-177
	1	2-CH ₃	1	7-Oi-C ₃ H ₇	138-140
	1	2-CH ₃	1	7-Cl	ei eristetty
20	1	3-C ₂ H ₅	1	8(9)-Cl	nmr(m)
	1	3-C ₂ H ₅	1	7-CH ₃	170-174
	1	3-C ₂ H ₅	1	7-OCH ₃	ei eristetty
	1	3-C ₂ H ₅	1	7-OC ₂ H ₅	155-160
	1	3-C ₂ H ₅	1	7-OnC ₃ H ₇	161-163
25	1	3-CH ₃	1	7-OCH ₃	226-229
	1	3-CH ₃	1	8(9)-CH ₃	217-220
	1	3-CH ₃	1	7-CH ₃	226-229
	1	3-CH ₃	1	8(9)-Cl	225-228
	1	3-CH ₃	1	7-On-C ₃ H ₇	214-217
30	1	3-CH ₃	1	7-OC ₂ H ₅	230-235
	1	3-CH ₃	1	7-Oi-C ₃ H ₇	170-175
	1	3-C ₂ H ₅	1	7-On-C ₃ H ₇	161-163

H¹ NMR

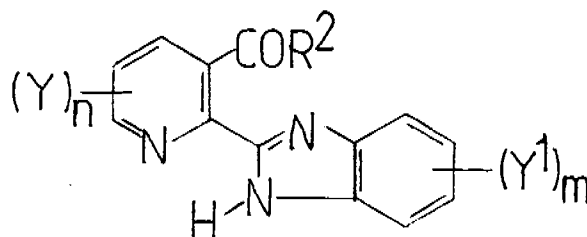
•35 (m) (CDCl₃) d=1,4(3H,t),2,75(2H,q),7,25(1H,m),
7,6(1H,m),7,7(1H,m),7,85(1H,s),8,6(1H,s)ppm.

Metyyli-2-(4-metoksi-1H-bentsimidatsol-2-yyli)-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatin valmistus

Trietyyliamiinia (3 ml) lisättiin hämmennettyyn suspensioon, jossa oli 2-metyylipyrido[2',3':3,4]pyrrolo[1,2-a]-7-metoksibentsimidatsol-5-onia (5 g) dikloorimetaanissa (100 ml) huoneenlämpötilassa. Puolen tunnin kuluttua lisättiin metanolia (1 ml) saatuun ruskeaan liuokseen, jota hämmennettiin huoneenlämpötilassa 14 tuntia, pestiin sitten vedellä, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin haihdutettiin.

Otsikon yhdiste (4,6 g) saatiin keltaisen kiinteän aineen muodossa, sp. 62-64°C (saanto: 78%).

Menettelemällä samalla tavoin saatiin seuraavan yleisen kaavan yhdisteet asianmukaisesta pyrido[2',3':3,4]pyrrolo[1,2-a]bentsimidatsol-5-onista ja alkoholista:



25	n	Y	m	Y ¹	R ²	sp./°C
	1	6-CH ₃	1	4-OCH ₃	OCH ₂ C=CH	138-139,5
	1	6-CH ₃	1	5(6)-F	OCH ₃	145-146,5
	1	6-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	159-161
	1	6-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₂ C=CH	160,5-161,5
30	1	6-CH ₃	1	4,5-diCH ₃	OCH ₃	202-204
	1	6-CH ₃	1	5(6)-Cl	OCH ₃	145-146,5
	1	6-CH ₃	1	5(6)-Cl	OCH ₂ C=CH	175-177
	1	6-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	OCH ₃	154,4-155,6
	1	6-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	OCH ₂ C=CH	148,5-151
35	1	6-CH ₃	1	4-CH ₃	OCH ₃	127-128
	1	6-CH ₃	1	4-On-C ₃ H ₇	OCH ₃	125-131
	1	6-CH ₃	1	4-Oi-C ₃ H ₇	OCH ₃	lasi nmr(i)
	1	6-CH ₃	1	4-Cl	OCH ₃	182-183
	1	5-C ₂ H ₅	1	5(6)-Cl	OCH ₃	82-84

	n	Y	m	Y ¹	R ²	sp./°C
	1	5-C ₂ H ₅	1	4-CH ₃	OCH ₃	kumi,
	nmr(j)					
5	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	107-109
	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	60-62
	1	5-C ₂ H ₅	1	4-On-C ₃ H ₇	OCH ₃	55-57
	1	5-CH ₃	1	4-OCH ₃	OCH ₂ C≡CH	169-170
	1	5-CH ₃	1	5(6)-CH ₃	OCH ₂ C≡CH	161-163
10	1	5-CH ₃	1	4-CH ₃	OCH ₂ C≡CH	177-178,5
	1	5-CH ₃	1	5(6)-Cl	OCH ₂ C≡CH	176,3-177,3
	1	5-CH ₃	1	4-On-C ₃ H ₇	OCH ₃	kumi, nmr(k)
	1	5-CH ₃	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	47-49
	1	5-CH ₃	1	4-Oi-C ₃ H ₇	OCH ₃	kumi, nmr(l)
15	1	5-C ₂ H ₅	1	4-Oi-C ₃ H ₇	OCH ₃	48,5-53,5

H¹ NMR

(i)(DMSO-d₆) d=1,30(6H,d),2,65(3H,s),3,85(3H,s),5,15
 20 (1H,m),6,75(1H,m),7,10(2H,m),7,45(1H,d),7,90(1H,d),12,90
 (1H,s)ppm.

(j)(CDCl₃) d=1,30(3H,t),2,60(3H,s),2,75(2H,q),
 4,00(3H,s),7,05(1H,d),7,15(1H,t),7,40(1H,d),7,70(1H,d),
 25 8,55(1H,d)ppm.

(k)(CDCl₃) d=1,10(3H,t),1,85,(2H,sx),2,4(3H,s),
 4,05(3H,s),4,15(2H,t),6,70(1H,d),7,15(1H,t),7,25(1H,d),
 7,7(1H,d),8,55(1H,d)

30

(l)(CDCl₃) d=1,33(6H,d),2,35(3H,s),3,95(3H,s),
 4,80(1H,m),6,65(1H,d),7,10(1H,t),7,18(1H,d),7,63(1H,d),
 8,45(1H,d)ppm.

35 Vertailuesimerkki 3.

N-(4-metyyli-2-nitrofenyyli)maleamidin valmistus

Seosta, jossa oli 4-metyyli-2-nitroaniliinia (10 g) ja male-
 iinihappoanhydridiä (6,45 g) kuivassa dikloorimetaanissa
 (50 ml), hämmennettiin huoneenlämpötilassa 24 tuntia. Alku-

peräinen oranssi suspensio hävisi ja korvautui kirkkaankeltaisella kiinteällä aineella. Tämä suodatettiin pois ja pestiin kylmällä dikloorimetaanilla, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (12,5 g) vaaleankeltaisena kiinteänä aineena,
 5 sp. 127-129°C (saanto: 76%).

Menettelemällä samalla tavoin valmistettiin seuraava yhdiste:

N-(4-metoksi-2-nitrofenyyli)maleamidi, sp. 144-146°C.

10

Vertailuesimerkki 4

N-(4-metyyli-2-nitrofenyyli)maleimidin valmistus

Hämmennetty seos, jossa oli N-(4-metyyli-2-nitrofenyyli)maleamidia (12 g) ja kuivaa natriumasetaattia (5,65 g) etikahappoanhydridissä (90 ml), lämmitettiin 100°C:seen 3 tunniksi. Jäähdytyksen jälkeen seos kaadettiin jääveteen (100 ml) ja sitä hämmennettiin vielä 3 tuntia. Saatu sakka suodatettiin ja kuivattiin, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (8 g) keltaisena kiteisenä kiintoaineena, sp. 104-106°C
 15
 20 (saanto: 72%).

Menettelemällä samalla tavoin valmistettiin seuraava yhdiste:

N-(4-metoksi-2-nitrofenyyli)maleimidi, sp. 110-112°C.

25 Vertailuesimerkki 5

N-(4-metyyli-2-nitrofenyyli)-5-etyyli-1,4-dihydropyridiini-2,3-dikarboksimidin valmistus

Hämmennettyä seosta, jossa oli 1-(N,N-dimetyyliamino-3-etyyli-1-atsa-1,3-butadieeniä (30,24 g) ja N-(4-metyyli-2-nitrofenyyli)maleimidiä (60 g) kuivassa asetonitriilissä (500 ml), kuumennettiin refluksoiden 3 tuntia. Jäähdytyksen jälkeen liuotin poistettiin, jolloin jäljelle jäi syvänpunainen puolikiinteä aine, jota hierrettiin etyyliisetaatissa,
 30
 35 suodatettiin ja kuivattiin, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (30 g) syvänpunaisena kiinteänä aineena, sp. 202-203,6°C (saanto: 42%).

Menettelemällä samalla tavoin valmistettiin seuraava yhdiste: N-(4-metoksi-2-nitrofenyyli)-5-etyyli-1,4-dihydropyridiini-2,3-dikarboksimidi, sp. 194,5-195,5°C.

5 Vertailuesimerkki 6

N-(4-metyyli-2-nitrofenyyli)-5-etyylipyridiini-2,3-dikarboksimidin valmistus

Seosta, jossa oli N-(4-metyyli-2-nitrofenyyli)-5-etyylipyridiini-2,3-dikarboksimidiä (10 g) ja 5%:sta hiilelle tuettua palladiumkatalyyttiä (0,5 g) dioksaanissa (100 ml), hämmennettiin 60°C:ssa vetyatmosfäärissä. Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja katalyytti poistettiin suodattamalla. Suodoksen haihdutus tuotti lasimaisen kiinteän aineen, joka puhdistettiin MPLC-tekniikalla eluoiden heksaanin ja etyyliasetaatin seoksella, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (3,6 g) keltaisena kiinteänä aineena, (saanto: 43%), ^1H NMR (CDCl_3); δ = 1,3 (3H, t), 2,25 (3H, s), 2,8 (2H, q), 3,6 (2H, bs), 6,7 (2H, m), 6,9 (1H, d), 8,0 (1H, d), 8,8 (1H, d) ppm.

20

Menettelemällä samalla tavoin valmistettiin seuraava yhdiste:

N-(2-amino-4-metoksifenyyli)-5-etyylipyridiini-2,3-dikarboksimidi, ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ = 1,25 (3H, t), 2,7 (2H, q), 3,7 (3H, s), 5,4 (2H, s), 6,2 (1H, dd), 6,3 (1H, d), 7,0 (1H, d), 8,2 (1H, d), 8,9 (1H, d) ppm.

Vertailuesimerkki 8

30 Etoksietyyli-2-(5-metyyli-1H-bentsimidatsol-2-yyli)-5-etyylipyridiini-3-karboksylaatin valmistus

Hämmennettyä liuosta, jossa oli N-(2-amino-4-metvylifenyyli)-5-etyylipyridiini-2,3-dikarboksimidiä (2,5 g) etoksietanolissa (35 ml), kuumennettiin refluksoiden 24 tuntia. Liuotin poistettiin ja jäännös puhdistettiin MPLC-tekniikalla eluoiden etyyliasetaatti/heksaanilla, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (1,1 g) oranssina kiinteänä aineena, sp. 113,5-115°C.

Menettelemällä samalla tavoin valmistettiin seuraava yhdiste:

etoksietyyli-2-(5-metoksi-1H-bentsimidatsol-2-yyli)-5-etyylipyridiini-3-karboksylaatti, H^1 NMR ($CDCl_3$); δ = 1,0 (3H, t), 1,2 (3H, t), 2,65 (2H, q), 3,9 (2H, q), 4,55 (2H, q), 6,8 (1H, bd), 7,5 (1H, bs), 7,7 (1H, d), 8,45 (1H, d) ppm.

Vertailuesimerkki 9

2-metoksi-6-nitroaniliinin valmistus

- 10 Vedetöntä kaliumkarbonaattia (35,8 g) lisättiin annoksittain hämmennettyyn liuokseen, jossa oli 2-amino-3-nitrofenolia^{*} (40 g) asetonissa (56 ml). Metyylijodidia (37,7 g) lisättiin ja seosta kuumennettiin refluksoiden yli yön inertissä
- 15 veteen (200 ml) ja uutettiin etyyliasetaatilla. Orgaaninen kerros pestiin natriumhydroksidin vesiliuoksella (2 x 100 ml) ja vedellä. Kun liuos oli kuivattu magnesiumsulfaatilla ja liuotin oli haihdutettu, jäännös puhdistettiin kuivapylväskromatografisesti piidioksidigeelillä eluoiden dikloori-
- 20 metaanin ja etyyliasetaatin seoksella suhteessa 4:1, jolloin saatiin otsikon yhdistettä ruskeana kiinteänä aineena (40,3 g), sp. 75-77°C (saanto: 92%).

^{*}) Kuten ovat kuvanneet E. Fourneau ja J. Trefouel, Bull.

- 25 Soc. Chim. France, 1927, 41, 448.

Vertailuesimerkki 10

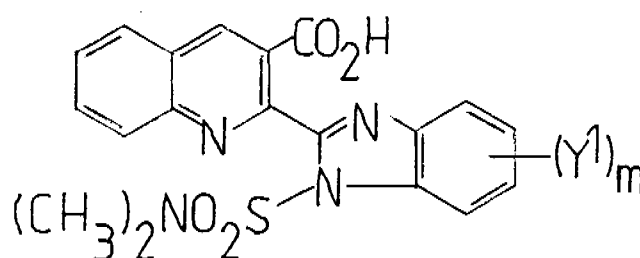
2,3-diaminonisolín valmistus

- Seosta, jossa oli 2-metoksi-6-nitroaniliinia (40,3 g) ja
- 30 palladiummustaa (0,45 g) etanolissa (500 ml), hämmennettiin voimakkaasti 45°C:ssa vetyatmosfäärissä. Vedyn sitoutumisen päätyttyä katalyytti poistettiin, pestiin etanolilla ja yhdistetyt orgaaniset liuokset haihdutettiin, jolloin saatiin otsikon yhdistettä ruskeana öljynä (33,5 g, 100%),
- 35 josta H^1 NMR ($CDCl_3$) antoi piikit kohtiin δ = 3,5 (4H, br s), 3,85 (3H, s), 6,3 (1H, dd), 6,4 (1H, dd) ja 6,7 (1H, t) ppm.

Esimerkki 4

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-2-
 yyli]kinoliini-3-karboksylihapon, yhdiste 38 valmistus
 Seosta, jossa oli metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-
 5 4-metoksibentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylaattia
 (5,25 g) ja litiumhydroksidia (1,5 g) vedessä (15 ml) ja
 metanolissa (50 ml), hämmennettiin huoneenlämpötilassa 12
 tuntia. Seos suodatettiin, haihdutettiin ja jäännös liuotet-
 tiin veteen ja pestiin dikloorimetaanilla. Vesiliuos hapo-
 10 tettiin sitten 1-M kloorivetyhapolla, jolloin saatiin val-
 koinen sakka, joka suodatettiin ja kuivattiin, jolloin
 saatiin otsikon yhdistettä (1,6 g) valkoisena kiinteänä
 aineena, sp. 192-194°C (saanto: 36%).

15 Menettelemällä samalla tavoin valmistettiin seuraavassa
 esitetyn kaavan yhdisteet.



25

Yhdiste n:o	m	Y ¹	sp./°C
39	1	4-OC ₂ H ₅	195-196
40	2	4,5-diCH ₃	242-244
41	1	5(6)-CH ₃	231-234
30 42	1	4-OiC ₃ H ₇	175-176
43	1	4-CH ₃	204-230
44	1	5-Cl	273

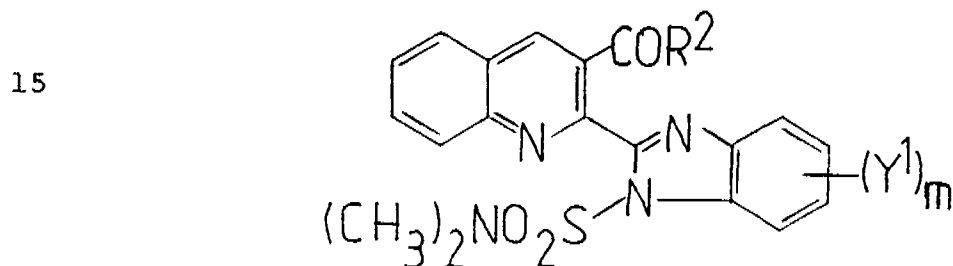
Esimerkki 5

35 Metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimi-
 datsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksylaatin, yhdiste 48 valmis-
 tus

Seosta, jossa oli vedetöntä kaliumkarbonaattia ja metyyli-
 2-(4-metoksi-1H-bentsimidatsol-2-yyli)kinoliini-3-karboksy-

laattia (11 g) asetonitriilissä (130 ml), kuumennettiin
 refluksoiden 2 tuntia. Saatu keltainen suspensio jäähdytet-
 tiin ja dimetyylisulfamoyylikloridia (14,2 g) lisättiin.
 Seosta kuumennettiin sitten refluksoiden 6 tuntia. Jääh-
 5 dytyksen jälkeen liuotin haihdutettiin ja jäännös jaettiin
 veden ja dikloorimetaanin kesken. Orgaaninen faasi pestiin
 vedellä, kuivattiin ja haihdutettiin, jolloin saatiin kel-
 tainen kiinteä aine, joka kiteytettiin uudelleen etyyliase-
 taatista, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (6,25 g) kerman
 10 värisenä kiinteänä aineena, sp. 195-197°C (saanto: 58%).

Menettelemällä samalla tavoin saatiin seuraavat yhdisteet:



20

Yhdiste n:o	m	Y ¹	R ²	sp/°C
49	1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	177-178
25 -	2	4,5-diCH ₃	OCH ₃	225-227
45	1	5(6)-CH ₃	OCH ₂ C=CH	173,8-177,3
-	1	4-OiC ₃ H ₇	OCH ₃	NMR(n)
-	1	5(6)-Cl	OCH ₃	NMR(o)
-	1	4-CH ₃	OCH ₃	210-212

30

H¹ NMR.

(n)(DMSO-d₆) d=1,30(6H,t), 2,85(6H,s), 3,75(3H,s),
 4,95(1H,m), 6,95(1H,d), 7,35(1H,t), 7,45(1H,d), 7,85(1H,t),
 8,00(1H,t), 8,10(1H,d), 8,45(1H,d), 9,20(1H,s)ppm.

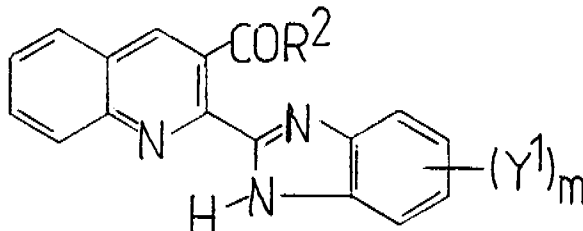
35

(o)(DMSO-d₆) d=2,85(6H,s), 3,75(3H,s), 7,55(1H,t),
 7,90(3H,m), 8,05(1H,t), 8,15(1H,d), 8,35(1H,d), 9,2(1H,s)ppm.

Vertailuesimerkki 11

Metyyli-2-(4-metoksi-1H-bentsimidatsol-1-yyli)kinoliini-3-karboksylaatin valmistus

- 5 Trietyyliamiinia (5,2 ml) lisättiin hämmennettyyn suspensioon, jossa oli kinolo[2',3':3,4]pyrrolo[1,2-a]-9-metoksibentsimidatsol-7-onia (10,8 g) dikloorimetaanissa huoneenlämpötilassa. 14 tunnin kuluttua liuos lisättiin veteen. Orgaaninen faasi pestiin vedellä, kuivattiin ja haihdutettiin, jolloin saatiin keltaista kumia, joka puhdistettiin kuivapylväskromatografisesti eluoiden dikloorimetaanilla, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (11 g) keltaisena kiinteänä aineena, sp. 84-86°C (saanto: 92%).
- 15 Menettelemällä samalla tavoin valmistettiin seuraavat yhdisteet asianmukaisesta kinolo[2',3':3,4]pyrrolo[1,2-a]bentsimidatsol-7-onista ja alkoholista:



25

m	Y ¹	R ²	sp./°C
1	4-OC ₂ H ₅	OCH ₃	71-78
2	4,5-diCH ₃	OCH ₃	225-227
30 1	5(6)-CH ₃	OCH ₂ C=CH	173,8-177,3
1	4-OiC ₃ H ₇	OCH ₃	nmr(p)
1	4-CH ₃	OCH ₃	nmr(q)
1	5(6)-Cl	OCH ₃	173-174

35 H¹ NMR.

(p)(DMSO-d₆) d=1,35(6h,d),3,95(3H,s),5,15(1H,m),6,70(1H,m),7,20(2H,m),7,75(1H,s),7,95(1H,t),8,10(1H,d),8,20(1H,d),8,70(1H,s),13,2(1H,s)ppm.

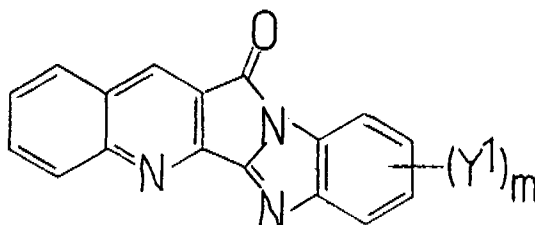
(q)(DMSO- d_6) δ =2,60(3H,s), 4,95(3H,s), 7,05(1H,d), 7,20(1H,t), 7,45(1H,d), 7,75(1H,m), 7,95 (1H,m), 8,15(1H,d), 8,20(1H,d), 8,70(1H,s), 13,20(1H,s).

5 Vertailuesimerkki 12

Kinolino[2',3':3,4]pyrrolo[1,2-a]-9-metoksibentsimidatsol-7-onin valmistus

Seosta, jossa oli kinoliini-2,3-dikarboksyylihappoanhydridiä (11,6 g) ja 2,3-diaminoanisolia (8,0 g) etikkahapossa (45 ml), hämmennettiin ja kuumennettiin refluksoiden 12 tuntia. Etikkahappoanhydridiä (23 ml) lisättiin jäähdytettyyn reaktioseokseen ja seosta kuumennettiin refluksoiden 3 tuntia. Seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan ja saatu sakka suodatettiin, pestiin eetterillä ja kuivattiin, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (10,8 g) keltaisena kiinteänä aineena, sp. 286-288°C (saanto: 61,5%).

Menetтелеmällä samalla tavoin saatiin seuraavan yleisen kaavan esittämät yhdisteet asianmukaisesta bentseeni-1,2-diamiinista:



	m	Y ¹	sp. / °C
30	1	9-OC ₂ H ₅	275-280
	2	9,10-(CH ₃) ₂	275-278
	1	10(11)-CH ₃	235-242
	1	9-OiC ₃ H ₇	252-253
	1	9-CH ₃	260-261
35	1	10(11)-Cl	161-162

Tämän keksinnön erään ominaispiirteen mukaisesti aikaansaad-
 daan menetelmä rikkaruohojen (ts. epämieluisan kasvuston)
 kasvun ehkäisemiseksi tietyssä paikassa, jossa menetelmässä
 levitetään ko. paikkaan rikkaruohoja tappava tehokas määrä
 5 vähintään yhtä yleisen kaavan (I) bentsimidatsolyyli johdan-
 naista tai sen maanviljelyn kannalta hyväksyttävää suolaa.
 Tässä tarkoituksessa bentsimidatsolyyli johdannaisia käyte-
 tään normaalisti rikkaruohoja tappavien koostumusten muodos-
 sa (ts. yhdessä yhteensopivien laimentimien tai kantoainei-
 10 den ja/tai pinta-aktiivisten aineiden kanssa, jotka soveltu-
 vat käytettäväksi rikkaruohoja tappavissa koostumuksissa),
 esimerkiksi seuraavassa kuvatulla tavalla.

Yleisen kaavan (I) yhdisteet osoittavat rikkaruohoja tappa-
 15 vaa aktiivisuutta kaksisirkkalehtisiä (ts. leveälehtisiä)
 ja yksisirkkalehtisiä (esim. nurmea) rikkaruohoja vastaan
 levitettynä sekä ennen että jälkeen esiinpuhkeamisen.

Sanonnalla "levitys ennen esiinpuhkeamista" tarkoitetaan
 20 levitystä maahan, jossa rikkaruohon siemeniä tai itäneitä
 siemeniä on läsnä ennenkuin rikkaruohot puhkeavat esiin
 maanpinnan yläpuolelle. Sanonnalla "levitys esiinpuhkeamisen
 jälkeen" tarkoitetaan levitystä niiden rikkaruohojen ilmassa
 tai alttiina oleviin osiin, jotka ovat puhjenneet esiin
 25 maanpinnan yläpuolelle. Yleisen kaavan (I) yhdisteitä voi-
 daan käyttää torjumaan esimerkiksi seuraavien rikkaruohojen
 kasvua:

leveälehtiset rikkaruohot, esimerkiksi lajit *Abutilon theo-*
 30 *phrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium*
album, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., esim. *Ipomoea purpurea*,
Sesbania exaltata, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* ja
Xanthium strumarium ja

35 nurmirikkaruohot, esim. lajit *Alopecurus myosuroides*, *Avena*
fatua, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleu-*
sine indica ja *Setaria* spp, esim. *Setaria faberii* tai *Seta-*
ria viridis ja

saraheinät, esim. laji *Cyperus esculentus*.

Yleisen kaavan (I) yhdisteiden levitettyt määrät vaihtelevat rikkaruohojen luonteen, käytettyjen koostumusten, levitys-
 5 ajankohdan, ilmastollisten ja ravinneolosuhteiden ja (kun niitä käytetään torjumaan rikkaruohojen kasvua hyötykasveja kasvavilla alueilla) hyötykasvien luonteen mukaan. Kun yhdisteitä levitetään hyötykasvia kasvavalle alueelle, levitysmäärän tulee olla riittävä ehkäisemään rikkaruohojen
 10 kasvu aiheuttamatta oleellista pysyvää vahinkoa hyötykasville. Yleensä nämä tekijät huomioonottaen levitysmäärät välillä 0,01-5 kg aktiivista ainetta hehtaarille antavat hyvät tulokset. On kuitenkin ymmärrettävä, että suurempia tai pienempiä levitysmääriä voidaan käyttää riippuen esiintyväs-
 15 tä rikkaruohojen torjuntaongelmasta.

Yleisen kaavan (I) yhdisteitä voidaan käyttää torjumaan selektiivisesti rikkaruohojen kasvua, esimerkiksi torjumaan edellä mainittujen lajien kasvua ennen esiinpuhkeamista
 20 tai sen jälkeen tapahtuvalla levityksellä suunnatulla tai suuntaamattomalla tavalla, esim. suunnatulla tai suuntaamattomalla ruiskutuksella rikkaruohojen vaivaamaan paikkaan, joka on alue, jota käytetään tai on määrä käyttää hyötykasvin, esim. viljakasvien, kuten vehnän, ohran, kauran, mais-
 25 sin tai riisin, soijapapujen, pelto- ja kääpiöpapujen, herneiden, kylvömailasen, puuvillan, maapähkinöiden, pellavan, sipuleiden, porkkanoiden, kaalin, öljysiemenrapsin, auringonkukan, sokerijuurikkaan ja pysyvän tai kylvetyn laidunmaan kasvattamiseen ennen hyötykasvin kylvöä tai sen
 30 jälkeen tai ennen hyötykasvin esiinpuhkeamista tai sen jälkeen. Rikkaruohojen selektiiviseen torjumiseen rikkaruohojen vaivaamassa paikassa, joka on alue, jota käytetään tai on määrä käyttää hyötykasvien esim. edellä mainittujen hyötykasvien kasvattamiseen, levitysmäärät välillä 0,01-
 35 4,0 kg ja edullisesti välillä 0,01-2,0 kg aktiivista ainetta hehtaarille ovat erityisen sopivia.

Yleisen kaavan (I) yhdisteitä voidaan myös käyttää rikkaruohojen, erityisesti edellä mainittujen torjuntaan ennen

esiinpuhkeamista tai sen jälkeen tapahtuvalla levityksellä vakiintuneissa hedelmätarhoissa tai muilla puita kasvavilla alueilla, esim. metsissä ja puistoissa ja istutuksilla, esim. sokeriruoko-, öljypalmu- ja kumi-istutuksilla. Tässä
 5 tarkoituksessa niitä voidaan levittää suunnatulla tai suuntaamattomalla tavalla (esim. suunnatulla tai suuntaamattomalla ruiskutuksella) rikkaruohoihin tai maahan, jossa niitä odotetaan esiintyvän ennen puiden tai istutusten istuttamista levitysmäärät välillä 0,25-5,0 kg ja edullises-
 10 ti 0,5-4,0 kg aktiivista ainetta hehtaarille.

Yleisen kaavan (I) yhdisteitä voidaan myös käyttää rikkaruohojen, erityisesti edellä mainittujen kasvun torjumiseen paikoissa, jotka eivät ole hyötykasvia kasvavia alueita,
 15 mutta joissa rikkaruohojen torjunta on kaikesta huolimatta toivottavaa.

Esimerkkejä tällaisista hyötykasvia kasvamattomista alueista ovat lentokentät, teollisuusalueet, rautatiet, teidenvarret, jokienvarret, kastelu- ja muut vesiväylät, pensaikkoalueet ja kesanto- tai viljelemätön maa erityisesti, kun halutaan torjua rikkaruohojen kasvua palovaaran vähentämiseksi. Kun aktiivisia yhdisteitä käytetään tällaisiin tarkoituksiin, joissa toivotaan usein täydellistä rikkaruohoja tappavaa
 25 vaikutusta, niitä levitetään normaalisti suuremmat annosmäärät kuin mitä käytetään edellä kuvatuilla hyötykasvia kasvavilla alueilla. Tarkka annos riippuu käsiteltävän kasvuston luonteesta ja haetusta vaikutuksesta.

Ennen esiinpuhkemaista tai sen jälkeen tapahtuva levitys ja edullisesti ennen esiinpuhkeamista tapahtuva levitys suunnatulla tai suuntaamattomalla tavalla (esim. suunnatulla tai suuntaamattomalla ruiskutuksella) levitysmäärillä välillä 1,0-20,0 kg ja edullisesti 5,0-10,0 kg aktiivista ainetta
 35 hehtaarille on erityisesti sopivaa tähän tarkoitukseen.

Kun yleisen kaavan (I) yhdisteitä käytetään rikkaruohojen kasvun torjuntaan ennen esiinpuhkeamista tapahtuvalla levityksellä, niitä voidaan lisätä maahan, jossa rikkaruohojen

- odotetaan esiintyvän. Voidaan arvioida, että kun yleisen kaavan (I) yhdisteitä käytetään rikkaruohojen kasvun torjuntaan esiinpuhkeamisen jälkeen tapahtuvalla levityksellä, ts. levityksellä esiinpuhjenneiden rikkaruohojen ilmassa tai esillä oleviin osiin. Yleisen kaavan (I) yhdisteet joutuvat normaalisti myös kosketukseen maan kanssa ja ne voivat tällöin suorittaa myös maassa olevien myöhemmin itävien rikkaruohojen torjunnan ennen niiden esiinpuhkeamista.
- 10 Kun vaaditaan erityisen pitkäaikaista rikkaruohojen torjuntaa, yleisen kaavan (I) yhdisteiden levitys voidaan tarvittaessa toistaa.
- 15 Tämän keksinnön lisäpiirteen mukaisesti aikaansaadaan koostumuksia, jotka soveltuvat rikkaruohoja tappavaan käyttöön ja jotka sisältävät yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) bentsimidatsolyyli johdannaisista tai niiden maanviljelyksen kannalta hyväksyttävää suolaa yhdessä yhden tai useampien
- 20 yhteensopivien, maanviljelyksen kannalta hyväksyttävien laimentimien tai kantoaineiden ja/tai pinta-aktiivisten aineiden kanssa ja edullisesti homogeenisesti dispergoituna niihin (ts. laimentimien tai kantoaineiden ja/tai pinta-aktiivisten aineiden kanssa, jotka on alalla yleisesti
- 25 hyväksytty sopiviksi käytettäväksi rikkaruohoja tappavissa koostumuksissa ja jotka ovat yhteensopivia yleisen kaavan (I) yhdisteiden kanssa). Sanontaa "homogeenisesti dispergoitu" käytetään käsittämään koostumukset, joissa yleisen kaavan (I) yhdisteitä on liuotettu muihin komponentteihin.
- 30 Sanontaa "rikkaruohoja tappavat koostumukset" käytetään laajassa mielessä käsittämään ei vain koostumuksia, jotka ovat valmiit käytettäväksi rikkaruohoja tappavina aineina, vaan myös konsentraatteja, jotka on laimennettava ennen käyttöä. Koostumukset sisältävät edullisesti 0,05-90 paino-
- 35 % yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä.

Rikkaruohoja tappavat koostumukset voivat sisältää sekä laimenninta tai kantoainetta että pinta-aktiivista ainetta (esim. kostutus-, dispergointi- tai emulgointiainetta).

Pinta-aktiiviset aineet, joita voi olla läsnä tämän keksinnön rikkaruohoja tappavissa koostumuksissa, voivat olla ionista tai ionitonta tyyppiä, esimerkiksi sulforisinoleaatteja, kvaternäärisiä ammoniumjohdannaisia, tuotteita, jotka perustuvat etyleenioksidin ja alkyyli- tai polyaryylifenolien, esim. nonyyli- tai oktyylifenolien kondensaatteihin, tai anhydrosorbitolien karboksyylihappoestereitä, jotka on tehty liukoisiksi eetteröimällä vapaat hydroksiryhmät kondensaatiolla etyleenioksidin kanssa, rikkihappoestereiden ja sulfonihappojen alkali- ja maa-alkalimetallisuoloja, kuten dinonyyli- ja dioktyylinatriumsulfosukkinaatteja, ja korkean moolimassan sulfonihappojohdannaisten alkali- ja maa-alkalimetallisuoloja, kuten natrium- ja kalsiumlignosulfonaatteja ja natrium- ja kalsiumalkyylibentseenisulfonaatteja.

Sopivasti tämän keksinnön mukaiset rikkaruohoja tappavat koostumukset voivat sisältää korkeintaan 10 paino-%, esim. 0.05-10 paino-% pinta-aktiivista ainetta, mutta haluttaessa tämän keksinnön mukaiset rikkaruohoja tappavat koostumukset voivat sisältää suurempia määriä pinta-aktiivista ainetta, esim. korkeintaan 15 paino-% nestemäisissä emulgoitavissa suspensiokonsentraateissa ja korkeintaan 25 paino-% nestemäisissä vesiliukoisissa konsentraateissa.

Esimerkkejä sopivista kiinteistä laimentimista tai kantoaineista ovat alumiinisilikaatti, talkki, kalsinoitu magnesiumoksidi, piimaa, trikalsiumfosfaatti, pulveroitu korkki, adsorboiva nokimusta ja savet, kuten kaoliini- ja bentoniitti. Kiinteät koostumukset (jotka voivat olla pölytteiden, rakeiden tai kostuvien pulvereiden muodossa) on edullista valmistaa jauhamalla yleisen kaavan (I) yhdisteitä yhdessä kiinteiden laimentimien kanssa tai kyllästämällä kiinteät laimentimet tai kantoaineet yleisen kaavan (I) yhdisteiden liuoksilla haihtuvissa liuottimissa, haihduttamalla liuottimet ja tarvittaessa jauhamalla tuotteet pulvereiden saamiseksi. Raemaisia kokoonpanoja voidaan valmistaa absorboimalla yleisen kaavan (I) yhdisteitä (liuotettuna sopiviin liuottimiin, jotka voivat haluttaessa olla haihtuvia) rae-

- muodossa olevien kiinteiden laimentimien tai kantoaineiden pintaan ja haluttaessa haihduttamalla liuottimet, tai rakeistamalla edellä kuvatulla tavalla saatuja pulverimuodossa olevia koostumuksia. Kiinteät rikkaruohoja tappavat koostu-
- 5 mukset, erityisesti kostuvat pulverit ja rakeet voivat sisältää kostutus- tai dispergointiaineita (esimerkiksi edellä kuvattuja tyyppisiä olevia), jotka voivat myös ollessaan kiinteitä aineita toimia laimentimina tai kantoaineina.
- 10 Tämän keksinnön mukaiset nestemäiset koostumukset voivat olla vesipitoisten, orgaanisten tai vesipitoisten orgaanisten liuosten, suspensoiden ja emulsioiden muodossa, jotka voivat sisältää pinta-aktiivista ainetta. Sopivia nestemäisiä laimentimia lisättäväksi nestemäisiin koostumuksiin
- 15 ovat vesi, glykolit, tetrahydrofurfuryylialkoholi, asetonifeni, sykloheksanoni, isoforoni, tolueeni, ksyleeni, mineraali-, eläin- ja kasviöljyt ja maaöljyn kevyet aromatiset ja nafteeniset jakeet (ja näiden laimentimien seokset). Pinta-aktiiviset aineet, joita voi olla läsnä nestemäisissä koostumuksissa, voivat olla ionisia tai ionittomia
- 20 (esim. edellä kuvattuja tyyppisiä) ja ne voivat ollessaan nestemäisiä toimia myös laimentimina tai kantoaineina.
- Konsentraattien muodossa olevia pulvereita, dispergoituvia
- 25 rakeita ja nestekoostumuksia voidaan laimentaa vedellä tai muilla sopivilla laimentimilla, esimerkiksi mineraali- tai kasviöljyillä erityisesti nestemäisten konsentraattien kyseessä ollen, joissa laimennin tai kantoaine on öljy, käyttövalmiiden koostumusten saamiseksi.
- 30 Haluttaessa yleisen kaavan (I) yhdisteen nestekoostumuksia voidaan käyttää itse-emulgoituvien konsentraattien muodossa, jotka sisältävät aktiivisia aineita liuotettuna emulgointi-
- 35 aineisiin tai emulgointiaineita sisältäviin liuottimiin, jotka ovat yhteensopivia aktiivisten aineiden kanssa, jolloin yksinkertainen veden lisäys tällaisiin konsentraatteihin tuottaa käyttövalmiita koostumuksia.

Nestemäisiä konsentratteja, joissa laimennin tai kantoaine on öljy, voidaan käyttää enempää laimentamatta käyttäen sähköstaattista ruiskutustekniikkaa.

- 5 Tämän keksinnön mukaiset rikkaruohoja tappavat koostumukset voivat sisältää haluttaessa myös tavanomaisia apuaineita, kuten sideaineita, suojakolloideja, paksuntimia, tunkeutumisaineita, stabilisaattoreita, sekvestrausaineita, paakkuuntumisenestoaineita, värjäysaineita ja korroosionestoaineita. Nämä apuaineet voivat toimia myös kantoaineina tai laimentimina.

- Ellei toisin mainita, seuraavat prosentit on laskettu painon mukaan. Tämän keksinnön mukaisia edullisia rikkaruohoja tappavia koostumuksia ovat vesisuspensiokonsentraatit, jotka sisältävät 10-70% yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä, 2-10% pinta-aktiivista ainetta, 0,1-5% paksun-
15 nosainetta ja 15-87,9% vettä;

- 20 kostuvat pulverit, jotka sisältävät 10-90% yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä, 2-10% pinta-aktiivista ainetta ja 8-88% kiinteää laimenninta tai kantoainetta;

- vesiliukoiset tai veteen dispergoituvat pulverit, jotka
25 sisältävät 10-90% yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä, 2-40% natriumkarbonaattia ja 0-88% kiinteää laimenninta;

- nestemäiset vesiliukoiset konsentraatit, jotka sisältävät
30 5-50%, esim. 10-30% yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä, 5-25% pinta-aktiivista ainetta ja 25-90%, esim. 45-85% veteen sekoittuvaa liuotinta, esim. dimetyyliformamia tai veteen sekoittuvan liuottimen ja veden seosta;

- 35 nestemäiset emulgoituvat suspensiokonsentraatit, jotka sisältävät 10-70% yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä, 5-15% pinta-aktiivista ainetta, 0,1-5% paksun-
nosainetta ja 10-84,9% orgaanista liuotinta;

rakeeta, jotka sisältävät 1-90%, esim. 2-10% yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä, 0,5-7%, esim. 0,5-2% pinta-aktiivista ainetta ja 3-98,5%, esim. - 88-97,5% raemaista kantoainetta ja

5

emulgoituvat konsentraatit, jotka sisältävät 0,05-90% ja edullisesti 1-60% yhtä tai useampia yleisen kaavan (I) yhdisteitä, 0,01-10% ja edullisesti 1-10% pinta-aktiivista ainetta ja 9,99-99,94% ja edullisesti 39-98,99% orgaanista

10

liuotinta.

Tämän keksinnön mukaiset rikkaruohoja tappavat koostumukset voivat myös sisältää yleisen kaavan (I) yhdisteitä yhdessä yhden tai useampien muiden tuholaissia tappavasti aktiivisten

15 yhdisteiden ja haluttaessa yhden tai useampien yhteensopivien tuholaismyrkkyihin hyväksyttävien laimentimien tai kantoaineiden, pinta-aktiivisten aineiden ja tavanomaisten apuaineiden kanssa, joita edellä kuvattiin, ja ovat edullisesti homogeenisesti dispergoituja niihin. Esimerkkejä muista

20 tuholaissia tappavasti aktiivisista yhdisteistä, joita voidaan sisällyttää tämän keksinnön rikkaruohoja tappaviin koostumuksiin tai käyttää yhdessä niiden kanssa, ovat rikkaruohomyrkyt, joilla esimerkiksi laajennetaan torjuttavien rikkaruoholajien aluetta, esimerkiksi alakloori [2-kloori-

25 2,6'-dietyyli-N-(metoksimetyyli)asetanilidi], atratsiini [2-kloori-4-etyyliamino-6-isopropyyliamino-1,3,5-triatsiini], bromoksyniili [3,5-dibromi-4-hydroksibentsonitriili], klooritoluroni [N'-(3-kloori-4-metyylifenyyli)-N,N-dimetyyliurea], syanatsiini (2-kloori-4-(1-syano-1-metyylietyyliamino)-6-etyyliamino-1,3,5-triatsiini], 2,4-D [2,4-dikloori-fenoksietikkahappo], dikamba [3,6-dikloori-2-metoksibentsoehappo], difentsokvatti [1,2-dimetyyli-3,5-difenyyli-pyratsoliumsuolat], flampropmetyyli [metyyli-N-2-(N-bentsoyyli-3-kloori-4-fluorianilino)-propionaatti, fluometuroni

30 (N'-(3-trifluorimetyylifenyyli)-N,N-dimetyyliurea), isoproturoni [N'-(4-isopropyylifenyli)-N,N-dimetyyliurea], nikosulfuroni [2-(4',6'-dimetoksipyrimidin-2'-yylikarbamoyylisulfamoyyli)-N,N-dimetyylinikotinamidi], hyönteismyrkyt, esim. synteettiset pyretroidit, esim. permetriini ja kyper-

metriini, ja sienimyrkyt, esim. karbamaatit, esim. metyyli-N-(1-butylikarbamoyyli-bentsimidatsol-2-yyli)karbamaatti ja triatsolit, esim. 1-(4-kloorifenoksi)-3,3-dimetyyli-1-(1,2,4-triatsol-1-yyli)-butan-2-oni.

5

Tuholaisia tappavasti aktiivisia ja muita biologisesti aktiivisia materiaaleja, joita voidaan sisällyttää tämän keksinnön rikkaruohoja tappaviin koostumuksiin tai käyttää yhdessä niiden kanssa, esimerkiksi edellä mainittuja ja
 10 jotka ovat happoja, voidaan haluttaessa käyttää hyväksi tavanomaisten johdannaisten, esim. alkalimetalli- ja amiinisuolojen ja estereiden muodossa.

15 Tämän keksinnön lisäpiirteen mukaisesti aikaansaadaan valmistustuote, joka sisältää vähintään yhtä yleisen kaavan (I) betsimidatsolyylijohdannaisista tai edullisesti jotakin edellä kuvattua rikkaruohoja tappavaa koostumusta ja edullisesti rikkaruohoja tappavaa konsentraattia, joka on laimennettava ennen käyttöä ja joka sisältää vähintään yhtä yleisen kaavan (I) bentsimidiatsolyylijohdannaisista edellä
 20 mainituille yleisen kaavan (I) johdannaisille tai mainitulle rikkaruohoja tappavalle koostumukselle tarkoitettussa astias-
 sa ja edellä mainittuun astiaan fysikaalisesti liitetyt
 25 ohjeet, joissa esitetään tapa, jolla siihen sisältyviä edellä mainittuja yleisen kaavan (I) johdannaisia tai rikkaruohoja tappavaa koostumusta on määrä käyttää rikkaruohojen kasvun ehkäisemiseksi. Astiat ovat normaalisti tyyppisiä, joita käytetään perinteisesti kemiallisten aineiden varastointiin, jotka ovat kiinteitä normaaleissa ympäristön
 30 lämpötiloissa ja rikkaruohoja tappavat koostumukset erityisesti konsentraattien muodossa, esimerkiksi tölkkejä ja tynnyreitä, jotka ovat metallia, joka voi olla sisältä lakattu ja muovimateriaaleja, pulloja, jotka ovat lasi- ja
 35 muovimateriaaleja ja kun astian sisältönä on kiinteitä, esim. rakeina olevia rikkaruohoja tappavia koostumuksia, laatikoita, jotka ovat esimerkiksi kartonkia, muovimateriaaleja ja metallia tai säkkejä. Astioiden vetoisuus on normaalisti sellainen, että ne sisältävät bentsimidatsolyylijoh-

dannaista tai rikkaruohoja tappavia koostumuksia riittävästi vähintään 0,4 ha maa-alan käsittelyyn siinä olevien rikkaruohojen kasvun ehkäisemiseksi, mutta ne eivät ylitä kokoa, joka on vaivaton tavanomaisiin käsittelymenetelmiin. Ohjeet on fyysisesti liitetty astiaan esimerkiksi painamalla suoraan sen pintaan tai siihen kiinnitettyyn etikettiin tai lippuun. Ohjeissa ilmoitetaan normaalisti, että astian sisältöä tarvittaessa laimennuksen jälkeen on määrä levittää rikkaruohojen kasvun ehkäisemiseksi levitysmäärät välillä 0,01-20 kg aktiivista materiaalia hehtaarille edellä kuvattulla tavalla ja tarkoituksiin.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön mukaisia rikkaruohoja tappavia koostumuksia:

15

Esimerkki C1

Muodostettiin liukoinen konsentraatti seuraavista komponenteista:

	Aktiivinen aineosa (yhdiste 1)	20% p./til.
20	Kaliumhydroksidiliuos 33% p./til.	10% til./til.
	Tetrahydrofurfuryylialkoholi (THFA)	10% til./til.
	Vesi	100 til.-%:in asti,
	sekoittamalla keskenään THFA, aktiivinen aineosa (yhdiste 1) ja 90 til.-% vedestä ja lisäämällä hitaasti kaliumhydroksidiliuosta, kunnes saatiin muuttumaton pH-arvo 7-8, minkä jälkeen tilavuus täydennettiin vedellä.	
25		

Samanlaisia liukoisia konsentraatteja kuin edellä kuvattiin, voidaan valmistaa korvaamalla bentsimidatsolyyli johdannainen (yhdiste 1) muilla yleisen kaavan (I) yhdisteillä.

30

Esimerkki C2

Muodostettiin kostuva pulveri seuraavista komponenteista:

35	Aktiivinen aineosa (yhdiste 1)	50% p./p.
	Natriumdodekyylibentseenisulfonaatti	3% p./p.
	Natriumlignosulfaatti	5% p./p.
	Natriumformaldehydi-alkyyli-naftaleeni-sulfonaatti	2% p./p.

Mikrohienojakoinen piidioksidi	3% p./p.
ja	
Kaoliini	37% p./p.

- 5 sekoittamalla edellä mainitut aineosat yhteen ja jauhamalla seosta ilmasuihkumyllyssä.

Samanlaisia kostuvia pulvereita kuin edellä esitettiin, voidaan valmistaa korvaamalla bentsimidatsolyylinikotinaatti
10 (yhdiste 1) muilla yleisen kaavan (I) yhdisteillä.

Esimerkki C3

Muodostettiin vesiliukoinen pulveri seuraavista komponenteista:

- | | | |
|----|--------------------------------------|-----------|
| 15 | Aktiivinen aineosa (yhdiste 1) | 50% p./p. |
| | Natirumdodekyylibentseenisulfonaatti | 1% p./p. |
| | Mikrohienojakoinen piidioksidi | 2% p./p. |
| | Natriumbikarbonaatti | 62% p./p. |
- sekoittamalla edellä esitetyt aineosat yhteen ja jauhamalla
20 seosta vasaramyllyssä.

Samanlaisia vesiliukoisia pulvereita kuin edellä esitettiin, voidaan valmistaa korvaamalla bentsimidatsolyylinikotinaatti
(yhdiste 1) muilla yleisen kaavan (I) yhdisteillä.

25

Edustavia yleisen kaavan (I) yhdisteitä on käytetty rikkaruohoja tappaviin sovellutuksiin seuraavien menettelyjen mukaisesti.

- 30 Menetelmä rikkaruohoja tappavien yhdisteiden käyttämiseksi
a) Yleistä

Sopivat määrät yhdisteitä, joita käytettiin kasvien käsittelyyn, liuotettiin asetoniin liuosten saamiseksi, jotka vastaavat levitysmääriä aina 4000 g:an asti koeyhdistettä
35 hehtaarille (g/ha). Näitä liuoksia levitettiin standardi laboratorioikäyttöisellä rikkaruohomyrkkynuiskulla, joka annosteli määrän, joka vastasi 290 l ruiskutusnestettä hehtaarille.

b) Rikkaruohojen torjunta: ennen esiinpuhkeamista

Siemenet kylvettiin sivultaan 70 mm:n neliömäisiin 75 mm syviin muoviruukkuihin epästeriiliin multaan. Siemenmäärät ruukkua kohti olivat seuraavat:

5 <u>Rikkaruoholajit</u>		Siementen lukum. likimäärin/ruukku
1) <u>Leveälehtiset rikkaruohot</u>		
	Abutilon theophrasti	10
	Amaranthus retroflexus	20
10	Galium aparine	10
	Ipomoea purpurea	10
	Sinapis arvensis	15
	Xanthium strumarium	2
2) <u>Nurmirikkaruohot</u>		
15	Alopecurus myosuroides	15
	Avena fatua	10
	Echinochloa crus-galli	15
	Setaria viridis	20
3) <u>Sarat</u>		
20	Cyperus esculentus	3
<u>Hyötykasvit</u>		
1) <u>Leveälehtiset</u>		
	Puuvilla	3
25	Soija	3
2) <u>Ruohokasvit</u>		
	Maissi	2
	Riisi	6
	Vehnä	6

30

Tämän keksinnön yhdisteitä levitettiin siemenet sisältävän mullan pinnalle kohdassa (a) kuvatulla tavalla. Yksi ruukku jokaista hyötykasvia ja jokaista rikkaruohoa varattiin jokaiseen käsittelyyn ja tarkistuksina käytettiin ruiskuttamattomia ja pelkällä asetonilla ruiskutettuja ruukkuja.

35

Käsittelyn jälkeen ruukut asetettiin kapillaarimatolle, jota pidettiin kasvihuoneessa ja kasteltiin ylhäältä. Sato-
vahingon visuaalinen määrittäminen tehtiin 20-24 vrk ruiskutuksen

jälkeen. Tulokset ilmoitettiin hyötykasvien tai rikkaruohojen kasvun vähenemisenä tai vahingoittumisena prosenteissa verrattuna tarkistusruukkujen kasveihin.

5 c) Rikkaruohojen torjunta: esiinpuhkeamisen jälkeen

Rikkaruohot ja hyötykasvit kylvettiin suoraan John Innes-ruukkukompostiin, joka oli 75 mm syvissä, sivultaan 70 mm:n neliömäisissä ruukuissa lukuunottamatta Amaranthus-lajia, joka otettiin pistokkaana taimivaiheessa ja siirrettiin

10 ruukkuihin viikko ennen ruiskutusta. Kasveja kasvatettiin sitten kasvihuoneessa, kunnes ne olivat valmiit ruiskutettaviksi kasvien käsittelyyn käytetyillä yhdisteillä. Kasvien lukumäärät ruukku kohti olivat seuraavat:

1) Leveälehtiset rikkaruohot

15	Rikkaruoholaji	Kasvien lukum./ ruukku	Kasvuvaihe
	Abutilon theophrasti	3	1-2 lehteä
	Amaranthus retroflexus	4	1-2 lehteä
	Galium aparine	3	1. kiehkura
20	Ipomoea purpurea	3	1-2 lehteä
	Sinapis arvensis	4	2 lehteä
	Xanthium strumarium	1	2-3 lehteä

2) Nurmirikkaruohot

25	Rikkaruoholaji	Kasvien lukumäärä/ruukku	Kasvuvaihe
	Alopecurus myosuroides	8-12	1-2 lehteä
	Avena fatua	12-18	1-2 lehteä
	Echinochloa crus-galli	4	2-3 lehteä
30	Setaria viridis	15-25	1-2 lehteä

3) Sarat

	Rikkaruoholaji	Kasvien lukumäärä/ruukku	Kasvuvaihe
35	Cyperus esculentus	3	3 lehteä

	Hyötykasvit	Kasvien lukumäärä/ruukku	Kasvuvaihe
	1) <u>Leveälehtiset</u>		
	Puuvilla	2	1 lehti

	Soija	2	2 lehteä
	2) Ruohokasvit	Kasvien luku- määrä/ruukku	Kasvuvaihe
	Maissi	2	2-3 lehteä
5	Riisi	4	2-3 lehteä
	Vehnä	5	2-3 lehteä

Kasvien käsittelyyn käytettyjä yhdisteitä levitettiin kas-
veille kohdassa (a) kuvatulla tavalla. Yksi ruukku jokaista
10 hyötykasvi- ja rikkaruoholajia varattiin jokaiseen käsitte-
lyyn ja tarkistuksina käytettiin ruiskuttamattomia ja pel-
källä asetonilla ruiskutettuja ruukkuja.

Käsittelyn jälkeen ruukut asetettiin kapillaarimatolle
15 kasvihuoneeseen ja niitä kastettiin ylhäältä 24 tunnin
kuluttua ja sen jälkeen kontrolloidulla pohjakastelulla.
Satovahinkojen ja rikkaruohojen ehkäisyn visuaalinen määri-
tys tehtiin 20-24 vrk ruikutuksen jälkeen. Tulokset ilmoi-
tettiin hyötykasvien tai rikkaruohojen kasvun vähenemisenä
20 tai vahingoittumisena prosenteissa verrattuna tarkistusruuk-
kujen kasveihin.

Tämän keksinnön yhdisteet, joita on käytetty 4000 g/ha tai
vähemmän, ovat osoittaneet erinomaista rikkaruohoja tappavan
25 aktiivisuuden tasoa edellä olevissa kokeissa antaen yhden
tai useampien rikkaruoholajien 90%:sen kasvun vähenemisen,
kun niitä on levitetty ennen esiinpuhkeamista tai sen jäl-
keen, yhdessä yhden tai useampien hyötykasvien sietokyvyn
kanssa.

30

Kun yhdistettä 47 levitettiin ennen esiinpuhkeamista 4000
g/ha, se antoi yhden tai useampien rikkaruoholajien vähin-
tään 90%:sen kasvun vähenemisen.

35

Kun yhdisteitä 1, 2, 3, 4, 5, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16,
17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 33, 34,
35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 ja 45 levitettiin esiinpuhkeami-
sen jälkeen 4000 g/ha, ne antoivat yhden tai useampien
rikkaruoholajien vähintään 90%:sen kasvun vähenemisen.

Kun yhdisteitä 8, 10 ja 25 leviettiin ennen esiinpuhkeamista 1000 g/ha, ne antoivat yhden tai useampien rikkaruoholajien vähintään 90%:sen kasvun vähenemisen.

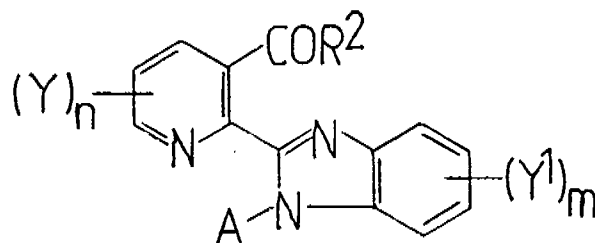
5

Kun yhdisteitä 1, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 44, 46, 48 ja 49 levitettiin esiinpuhkeamisen jälkeen 1000 g/ha, ne antoivat yhden tai useampien rikkaruoholajien

10 vähintään 90%:sen kasvun vähenemisen.

Patenttivaatimukset

1. Bentsimidatsolyylijohtanainen, t u n n e t t u siitä, että sillä on yleinen kaava (I):



jossa

Y esittää:

suora- tai haaraketjuista alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla R¹-ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

sykloalkyyli-ryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla R¹-ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai ryhmää, joka on valittu SR-, OR-, haloqeeni-, aryyli- tai aralkyyli- radikaaleista;

Y¹ esittää:

25

suora- tai haaraketjuista alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla R¹-ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

30

sykloalkyyli-ryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla R¹-ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai ryhmää, joka on valittu SR-, OR-, haloqeeni-, aryyli-, aralkyyli-, O-aryyli-, tai NR⁷R⁸-radikaaleista;

35

R² esittää:

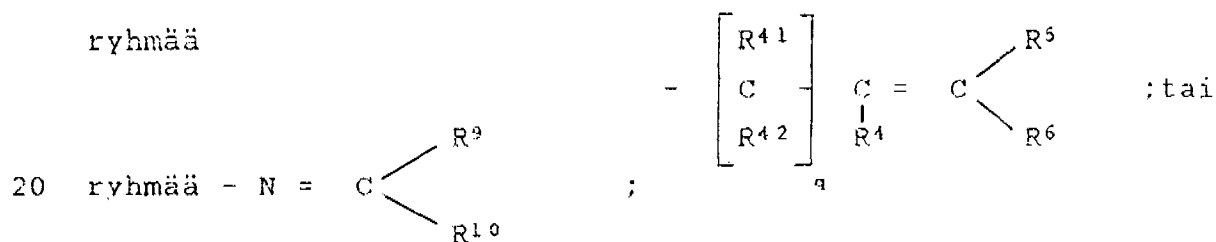
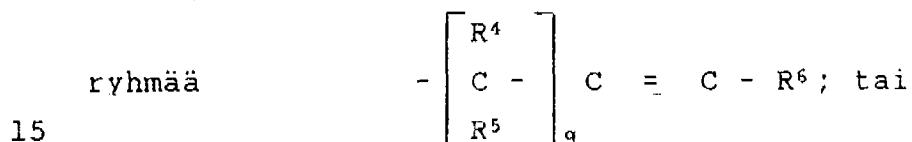
ryhmää -OH tai -NR⁷R⁸;

tai ryhmää -X-M, jossa X esittää happi- tai rikkiatomia ja

M esittää:

suora- tai haaraketjuista alkyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla R^1 -ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

sykloalkyyli-ryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla R^1 -ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai ryhmää, joka on valittu aryyli- tai aralkyyli- radikaaleista; tai



A esittää ryhmää $-SO_2NR^7R^8$

R esittää:

25

suora- tai haaraketjuista alkyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla R^1 -ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; tai

30

sykloalkyyli-ryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla R^3 -ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia;

35 R^1 esittää:

sykloalkyyli-ryhmää, joka sisältää 3-6 hiiliatomia, tai

ryhmää, joka on valittu OR^3- , SR^3- , halogeeni-, R^3- tai O -aryyliradikaaleista;

R^3 esittää suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka
5 sisältää korkeintaan 6 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti
substituoitu yhdellä tai useammilla halogeeniatomeilla,
jotka voivat olla samoja tai erilaisia;

R^4 , R^{41} , R^{42} ja R^5 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia,
10 esittävät kukin vetyatomia tai suora- tai haaraketjuista
alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan 6 hiiliatomia, ja
joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla
halogeeniatomeilla, jotka voivat olla samoja tai erilaisia;
tai aryyliryhmää;

15 R^6 esittää ryhmää, joka on valittu R^4- ja aralkyyliradikaaleista;

R^7 ja R^8 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esittävät
20 kumpikin:

vetyatomia tai ryhmää, joka on valittu $R-$, OR^3- , SR^3- ,
halogeni-, R^3- , O -aryyli-, aryyl- tai aralkyyliradikaaleis-
ta; tai R^7 ja R^8 voivat yhdessä sen tyyppien kanssa, johon ne
25 ovat liittyneet, muodostaa heterosyklin, joka sisältää
renkaassa 3-6 hiiliatomia ja O , 1 tai 2 muuta heteroatomia,
jotka on valittu typpi-, happi- ja rikkiatomeista;

R^9 ja R^{10} , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esittävät
30 kumpikin:

vetyatomia tai

suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää kor-
35 keintaan 8 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu
yhdellä tai useammilla ryhmillä, jotka voivat olla samoja
tai erilaisia ja jotka on valittu halogeeni-, $OR-$ tai
 $S(O)_rR$ -radikaaleista, joissa r on 0 , 1 tai 2 ; tai

fenyyli-ryhmää, joka on valinnaisesti substituoitu 1-4 ryhmällä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia ja jotka on valittu nitro-, R-, NR^4R^5 -, halogeeni- ja $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$ -radikaaleista; tai

5

5- tai 6-jäsenistä heterosykliä, joka sisältää renkaassa 3-5 hiiliatomia ja yhden tai useampia heteroatomeja, jotka on valittu typpi-, rikki- tai happiatomeista, ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla R^1 -ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai erilaisia;

10

"aryyli" esittää:

fenyyli-ryhmää, joka on valinnaisesti substituoitu 1-4 ryhmällä, jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä ja jotka on valittu OR^3 -, SR^3 -, halogeeni- tai R^3 -radikaaleista; tai

15

5- tai 6-jäsenistä heterosykliä, joka sisältää renkaassa 3-5 hiiliatomia ja yhden tai useampia heteroatomeja, jotka on valittu typpi-, rikki- tai happiatomeista, ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä, jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä, jotka on valittu OR^3 -, halogeeni- tai R^3 -radikaaleista;

20

25 "aralkyyli" esittää ryhmää $-(\text{CR}^4\text{R}^5)_p$ -aryyli;

m esittää kokonaislukua 1-4 ryhmien Y^1 ollessa samoja tai erilaisia, kun m on suurempi kuin 1;

30 n esittää lukua 1 tai 2;

kun n esittää lukua 2, kaksi ryhmää pyridiinirenkaan 5- ja 6-asemissa muodostavat substituoimattoman kondensoituneen fenyyli- ja pyridiini-ryhmän;

35

p esittää lukua 1 tai 2;

q esittää lukua 1 tai 2; ja

kun m esittää kokonaislukua yli 1, kaksi ryhmää Y^1 , jotka on valittu SR-, OR- ja suora- tai haaraketjuisista alkyyli-ryhmistä, jotka sisältävät korkeintaan 8 hiiliatomia ja jotka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla
 5 ryhmillä R^1 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, voivat yhdessä 4,5-asemassa tai 5,6-asemassa niiden hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat liittyneet, muodostaa alifaattisen renkaan, jossa on renkaassa 5 tai 6 atomia ja korkeintaan 2 heteroatomia, jotka on valittu happi- ja rikkiatomeista;
 10 ja sen maanviljelyn kannalta hyväksyttävät suolat.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste,
 t u n n e t t u siitä, että n on 1.

15

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste,
 t u n n e t t u siitä, että

n on 2 ja kaksi ryhmää Y pyridiinirenkaan 5- ja 6-asemissa
 20 yhdessä niiden hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat liittyneet, muodostavat substituoimattoman kondensoidun fenyyli-
 renkaan;

A esittää ryhmää $-SO_2NMe_2$;

25

Y^1 esittää:

halogeeniatomia, ryhmää -OR, tai suora- tai haaraketjuista alkyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia ja
 30 joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla halogeeniatomeilla;

m esittää lukua 1 tai 2; ja

35 R esittää suora- tai haaraketjuista alkyyli-ryhmää, joka sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammilla halogeeniatomeilla.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen yhdiste,
t u n n e t t u siitä, että:

- 5 (a) A esittää ryhmää $-SO_2NMe_2$; ja/tai
- (b) R^2 esittää ryhmää $-OH$ tai $-XM$; ja/tai
- (c) Y esittää alkyyliryhmää, joka sisältää yhden tai kaksi
10 hiiliatomia ja joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä
tai useammilla halogeeniatomeilla; ja/tai
- (d) Y^1 esittää $OR-$, halogeeni- tai NR^7R^8 -radikaalia; ja/tai
- (e) m esittää lukua 1 tai 2; ja/tai
- 15 (f) R^7 ja R^8 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, esit-
tävät kumpikin suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää,
joka sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia ja joka on valinnai-
sesti substituoitu yhdellä tai useammilla atomeilla, jotka
20 voivat olla samoja tai erilaisia ja jotka on valittu fluori-
tai klooriatomeista; ja/tai
- (g) X esittää happiatomia; ja/tai
- 25 (h) M esittää ryhmää $-CH_2C \equiv CH$ tai $CH_2CH=CH_2$; ja/tai
- (i) ryhmä tai ryhmät Y^1 varaavat bentsimidatsolirenkaan 4-
ja/tai 5-aseman; ja/tai
- 30 (j) n on 1.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen
yhdiste, t u n n e t t u siitä, että Y^1 esittää suora-
tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisältää korkeintaan
35 4 hiiliatomia.

6. Patenttivaatimuksen 1, 2, 4 tai 5 mukainen yhdiste,
t u n n e t t u siitä, että

A esittää ryhmää $-\text{SO}_2\text{NMe}_2$;

Y esittää metyyli- tai etyyli-ryhmää tai kaksi ryhmää Y pyridiinirenkaan 5- ja 6-asemissa yhdessä niiden hiiliatomi-
 5 en kanssa, joihin ne ovat liittyneet, muodostavat substitu-
 oimattoman kondensoidun fenyyli-ryhmään;

R^2 esittää ryhmää $-\text{OH}$ tai $-\text{X}-\text{M}$;

10 X esittää happiatomia;

M esittää 2-propynyli-, metyyli- tai isopropyliammonium- tai kaliumkationia;

15 Y^1 esittää kloori-, metyyli-, metoksi-, etoksi-, n-propyylioksi- tai isopropylioksi-ryhmää;

m esittää lukua 1 tai 2; ja

20 n esittää lukua 1 tai 2.

7. Patenttivaatimuksen 1, 2, 4, 5 tai 6 mukainen yhdiste,
 t u n n e t t u siitä, että se on

25 2-propynyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;

2-propynyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;

30

2-propynyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;

35

2-propynyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;

2-propynyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;

2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibents-
imidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyylaatti;

- 5 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribents-
imidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyylaatti;

2-(1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-
2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

10

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-fluoribentsimidatsol-2-
yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

- 15 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-2-
yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-(1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4,5-dimetyylibentsimidat-
sol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

- 20 2-(1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-
yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidat-
sol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

25

2-(1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-
2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

- 30 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-n-propyylioksibents-
imidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-(1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksibensts-
imidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

- 35 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-klooribentsimidatsol-2-
yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidat-
sol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metoksibentsimidat-
sol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

5 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-
2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metylibentsimidatsol-2-
yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

10

2-(1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-
2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

15 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-2-
yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-n-propyylioksi-bents-
imidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

20 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-
2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidat-
sol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

25

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-
2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

30 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-
yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-n-propyylioksibents-
imdiatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

35 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-2-
yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksibents-
imidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksyyliahappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksibents-
imidatsol-2-yyli]-5-etyylipyridiini-3-karboksyylihappo;

5 isopropyyliammonium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-kloori-
bentsimidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
ti;

kalium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidat-
10 sol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;

isopropyyliammonium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyy-
libentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
ti;

15 kalium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidat-
sol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;

isopropyyliammonium-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-kloori-
20 ribentsimidatsol-2-yyli]-5-metyylipyridiini-3-karboksylaatti;
ti;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimidatsol-
2-yyli]kinoliini-3-karboksyylihappo;

25 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidatsol-2-
yyli]kinoliini-3-karboksyylihappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4,5-dimetyylibentsimidat-
30 sol-2-yyli]kinoliini-3-karboksyylihappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyylibentsimidatsol-
2-yyli]kinoliini-3-karboksyylihappo;

35 2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-i-propyylioksibentsimi-
datsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksyylihappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metyylibentsimidatsol-
2-yyli]kinoliini-3-karboksyylihappo;

2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimidatsol-2-
yyli]kinoliini-3-karboksylihappo;

- 5 2-propynylyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5(6)-metyyli-
bentsimidatsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksyylaatti;

metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibents-
imidatsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyylaatti;

10

metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-5-klooribentsimi-
datsol-2-yyli]-6-metyylipyridiini-3-karboksyylaatti;

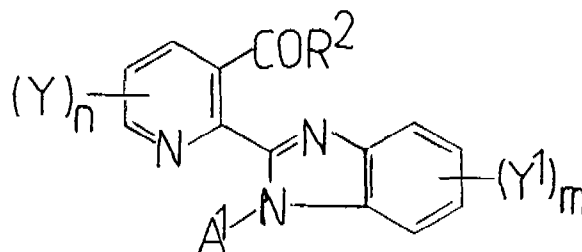
- 15 metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-metoksibentsimi-
datsol-2-yyli]kinoliini-3-karboksyylaatti; tai

metyyli-2-[1-(N,N-dimetyylisulfamoyyli)-4-etoksibentsimidat-
sol-2-yyli]kinoliini-3-karboksyylaatti.

- 20 8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen yleisen
kaavan I yhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä,
että se käsittää:

- a) kun R^2 on radikaali $-XM$ tai $-NR^7R^8$, kaavan $ClSO_2NR^7R^8$
25 sulfamoyylikloridin reaktion yhdisteen kanssa, jolla on
kaava (I a):

30



35

Ia

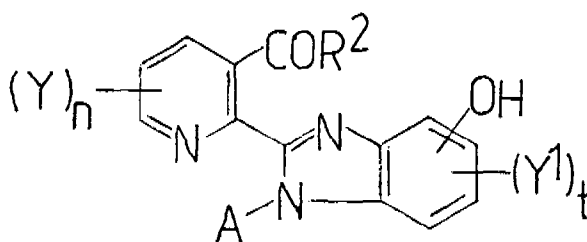
jossa A^1 on vetyatomi, R^2 on radikaali $-XM$ tai $-NR^7R^8$ ja
muut symbolit ovat samoja kuin patenttivaatimuksessa 1
määriteltiin,
happoakseptorin läsnäollessa;

b) kun R^2 esittää radikaalia $-OH$, kaavan (I) yhdisteen hydrolyysin, jossa R^2 esittää radikaalia $-XM$;

- 5 c) kun m esittää lukua 1 tai 2, yksi ryhmistä Y^1 esittää ryhmää $-OR$, joka varaa bentsimidatsolirenkaan 4- tai 5-
 aseman, R^2 esittää ryhmää $-X-M$, jossa X on happiatomi ja M
 esittää suora- tai haaraketjuista alkyyliryhmää, joka sisäl-
 10 tää korkeintaan 8 hiiliatomia, tai sykloalkyyliryhmää, joka
 sisältää 3-6 hiiliatomia ja ryhmä Y on sama kuin patentti-
 vaatimuksensa 1 määriteltiin lukuunottamatta alkenyyli-
 tai alkynyyli- tai kloori-, bromi- tai jodiatomia,

hydroksibentsimidatsolin reaktion, jolla on kaava (XIV):

15



20

(XIV)

- 25 jossa t on 0 tai 1 ja hydroksiryhmä varaa bentsimidatsoli-
 renkaan 4- tai 5-aseman, yhdisteen $R-L$ kanssa, jossa L esit-
 tää poistuvaa ryhmää ja muut symbolit ovat samoja kuin
 patenttivaatimuksessa 1 määriteltiin, bentsimidatsoliren-
 kaassa olevan hydroksiryhmän konvertoimiseksi ryhmäksi $-OR$;

30

mitä seuraa valinnaisesti näin saadun kaavan (I) yhdisteen
 konversio sen suolaksi.

9. Rikkaruohoja tappava koostumus, t u n n e t t u siitä,
 35 että se sisältää aktiivisena aineosana tehokkaasti rikka-
 ruohoja tappavan määrän minkä tahansa patenttivaatimuksen
 1-7 mukaista yleisen kaavan (I) bentsimidatsolyylijohtan-
 naista tai sen maanviljelyksen kannalta hyväksyttävää suolaa

yhdessä maanviljelyksen kannalta hyväksyttävän laimentimen tai kantoaineen ja/tai pinta-aktiivisen aineen kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen rikkaruohoja tappava
5 koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,05-90 paino-% aktiivista aineosaa.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen rikkaruohoja
tappava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on neste-
10 mäisessä muodossa ja sisältää 0,05-25% pinta-aktiivista ainetta.

12. Patenttivaatimuksen 9, 10 tai 11 mukainen rikkaruohoja
tappava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on ve-
15 sisuspensiokonsentraatin kostuvan puvlerin, vesiliukoisen tai veteen dispergoituvan pulverin, nestemäisen vesiliukoisen konsentraatin, nestemäisen emulgoituvan suspensiokonsentraatin, rakeen tai emulgoituvan konsentraatin muodossa.

20 13. Menetelmä rikkaruohojen kasvun ehkäisemiseksi tietyssä paikassa, t u n n e t t u siitä, että levitetään ko. paikkaan tehokkaasti rikkaruohoja tappava määrä minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukaista yleisen kaavan (I) bentsimidatsolyyli johdannaisista tai sen maanviljelyksen kannalta
25 hyväksyttävää suolaa.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että ko. paikka on alue, jota käytetään tai on määrä käyttää hyötykasvien kasvattamiseen, ja
30 yhdistettä levitetään levitysmäärä 0,01-4,0 kg/ha.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että ko. paikka on alue, joka ei ole hyötykasveja kasvavaa aluetta, ja yhdistettä levitetään
35 levitysmäärä 1,0-20,0 kg/ha.

16. Yhdiste, t u n n e t t u siitä, että sillä on patenttivaatimuksessa 8 määritelty kaava (Ia).