

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 782848 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **782848**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C07D 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.09.1978**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.09.1978**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **20.03.1979**

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

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

19.09.1977 DE 2742034

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • BASF AG, D-6700 Ludwigshafen, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • PLATZ ROLF, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 • FUCHS WERNER, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

3 • RIEBER NORBERT, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

4 • JUNG JOHANN, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

5 • WUERZER BRUNO, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

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

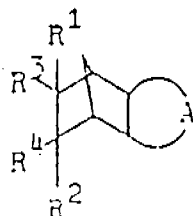
Polycykliska kvävehaltiga föreningar

BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, Länsi-Saksa.

Polysykliset typpipitoiset yhdisteet - Polycykliska kvävehaltiga föreningar

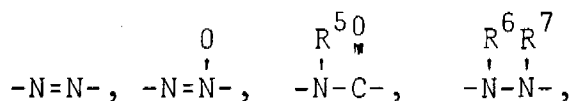
Esilläoleva keksintö koskee uusia arvokkaita polysyklisiä yhdisteitä, menetelmä niiden valmistamiseksi, kasvien suojeleaineita, joita nämä yhdisteet sisältävät, ja niiden käyttöä kasvien suojeleaineina.

Todettiin, että yhdisteillä, joilla on kaava,

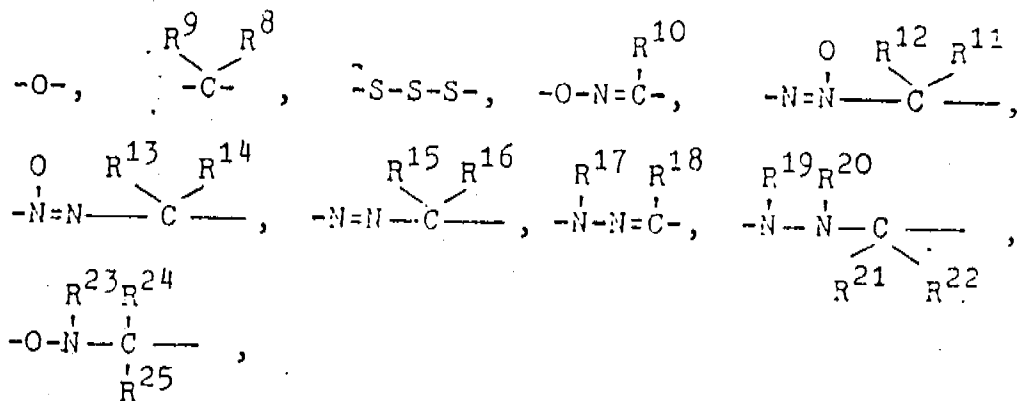


jossa R³ ja R⁴ merkitsevät yksittäisiä tähteitä tai ovat yhdessä tähde (B)_n,

A merkitsee tähteitä:



B merkitsee yhtä tai kolmea heteroatomia (O, N, S) tai C-atomia, nimittäin tähteitä:



B merkitsee sen lisäksi kun A = $\overset{\overset{R^{50}}{\parallel}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ja $\overset{\overset{O}{\parallel}}{N} = N-$ tähteitä $\overset{\overset{R^{26}}{\parallel}}{N}-, -N=\overset{\overset{R^{27}}{\parallel}}{N}-\overset{\overset{R^{28}}{\parallel}}{N}-$

n on 0 ja 1

$R^1 - R^{27}$ ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkitsevät vetyä tai alkyyli-, alkenyyli- tai alkinyylitähdettä, jossa on 1-30 hiili-atomia, edullisesti alkyylitähdettä, jossa on 1-18 hiiliatomia, ja joka voi olla syklinen, asyklinen, haarautunut tai haarautumaton, fenyylitähdettä tai naftyylitähdettä, mutta myös korkeammalla kondensoitua aromaattitähdettä, heterosyklistä tähdettä, jossa on yksi tai useampia heteroatomeja (O, N, S) tai aralkyylitähdettä, jolloin aromaatti voi olla myös korvattu heterosyklillä, jolloin edelläkuvatut tähteet - vetyä lukuunottamatta - voivat olla substituoituja kerran tai useamman kerran halogeenilla (esim. F:llä, Cl:llä, Br:llä, J:llä) tai pseudohalogeenilla (esim. CN:llä, OCN:llä, N_3 :lla, SCN:llä) tai seuraavilla:

-OH, -SH, -NO₂,

-NH₂, -NO, =N-OH, =O, =N-OAlk(Ar), =S, =NH, =NAlk(Ar), =N,

$\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-OH}$, $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-OAlk(Ar)}$, $\text{-N(H,Alk)-N(H,Alk,Ar)}_2$, $=\text{N-N(H,Alk,Ar)}_2$,

-COOH tai -SO₃H tai niiden suoloilla Alk(Ar)-O-, =C(H,Alk,Ar)₂,

Alk(Ar)-S-, $\overset{\text{H}}{\text{Alk(Ar)-N-}}$, $(\text{Alk,Ar})_2\overset{\text{H}}{\text{N-}}$, $(\text{H,Alk,Ar})_3\overset{\text{H}}{\text{N-}}$, $\overset{\text{H}}{\text{-S(Alk)}}_2$,

$\overset{\text{O}}{\text{Alk(Ar)-C-}}$, $\overset{\text{S}}{\text{Alk(Ar)-C-}}$, $\overset{\text{O}}{\text{Alk(Ar)-C-O-}}$, $\overset{\text{S}}{\text{Alk(Ar)-C-O-}}$,

$\overset{\text{O}}{\text{Alk(Ar)-C-S-}}$, $\overset{\text{O}}{\text{Alk(Ar)-C-N(Alk,Ar)-}}$, $\overset{\text{S}}{\text{Alk(Ar)-C-S-}}$,

$\overset{\text{O}}{\text{Alk(Ar)-C-N-}}$, $\overset{\text{S}}{\text{Alk(Ar)-C-N(Alk,Ar)-}}$, $\overset{\text{S}}{\text{Alk(Ar)-C-N-}}$, ClSO₂-,

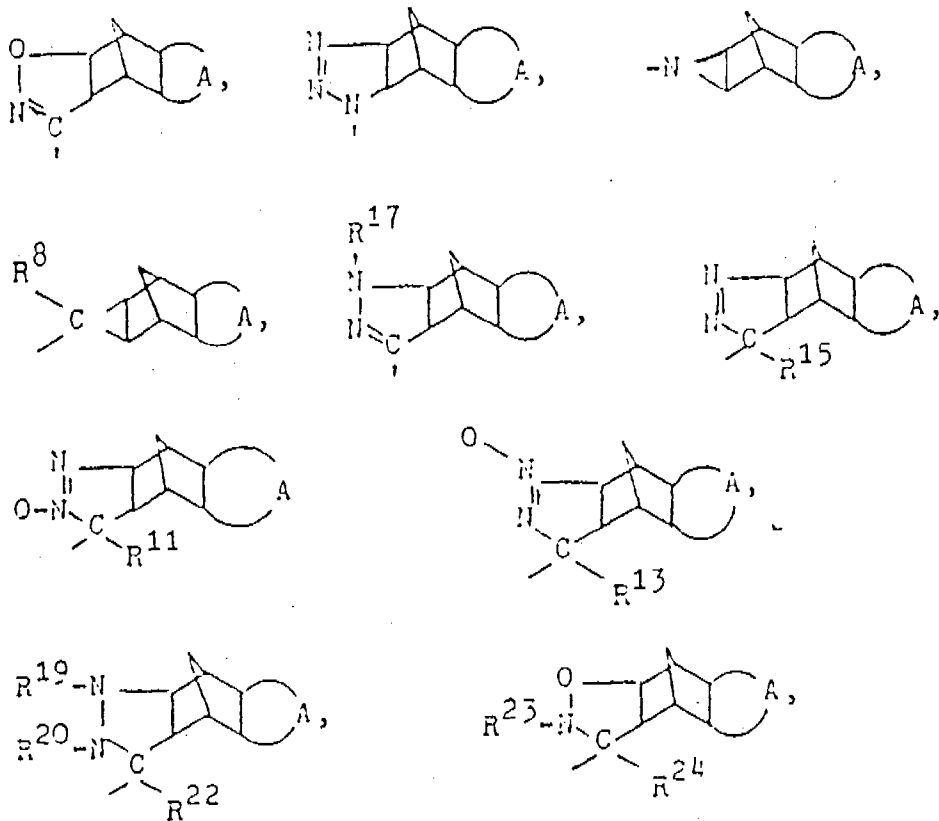
$\overset{\text{H}}{\text{Alk(Ar)-SO}_2\text{-N-}}$, $\text{Alk(Ar)-SO}_2\text{-N(Alk,Ar)-}$, $\text{Alk(Ar)-SO}_2\text{-}$,

$\overset{\text{O}}{\text{-C-NH}_2}$, $\text{-SO}_2\text{-NH}_2$, $\text{-SO}_2\text{-OAlk(Ar)-}$, $\overset{\text{O}}{\text{Alk(Ar)O-C-}}$,

$\overset{\text{S}}{\text{Alk(Ar)O-C-}}$, $\overset{\text{O}}{\text{Alk(Ar)-S-C-}}$, $\overset{\text{S}}{\text{Alk(Ar)S-C-}}$, $\overset{\text{H}}{\text{Alk(Ar)N-C-}}$,

$\overset{\text{O}}{(\text{Alk,Ar})_2\text{N-C-}}$, $\overset{\text{H}}{\text{Alk(Ar)-N-C-}}$, $\overset{\text{S}}{(\text{Alk,Ar})_2\text{N-C-}}$, $\overset{\text{H}}{\text{Alk(Ar)-N-SO}_2\text{-}}$,

$(\text{Alk, Ar})_2\text{N-SO}_2\text{-}$, Alk(Ar)-N=N- , primäärisellä, sekundäärisellä, tertiäärisellä alkyylillä, halogeenialkyylillä, halogeeni-alkoksilla, halogeenialkyylimerkaptolla tai tähteillä



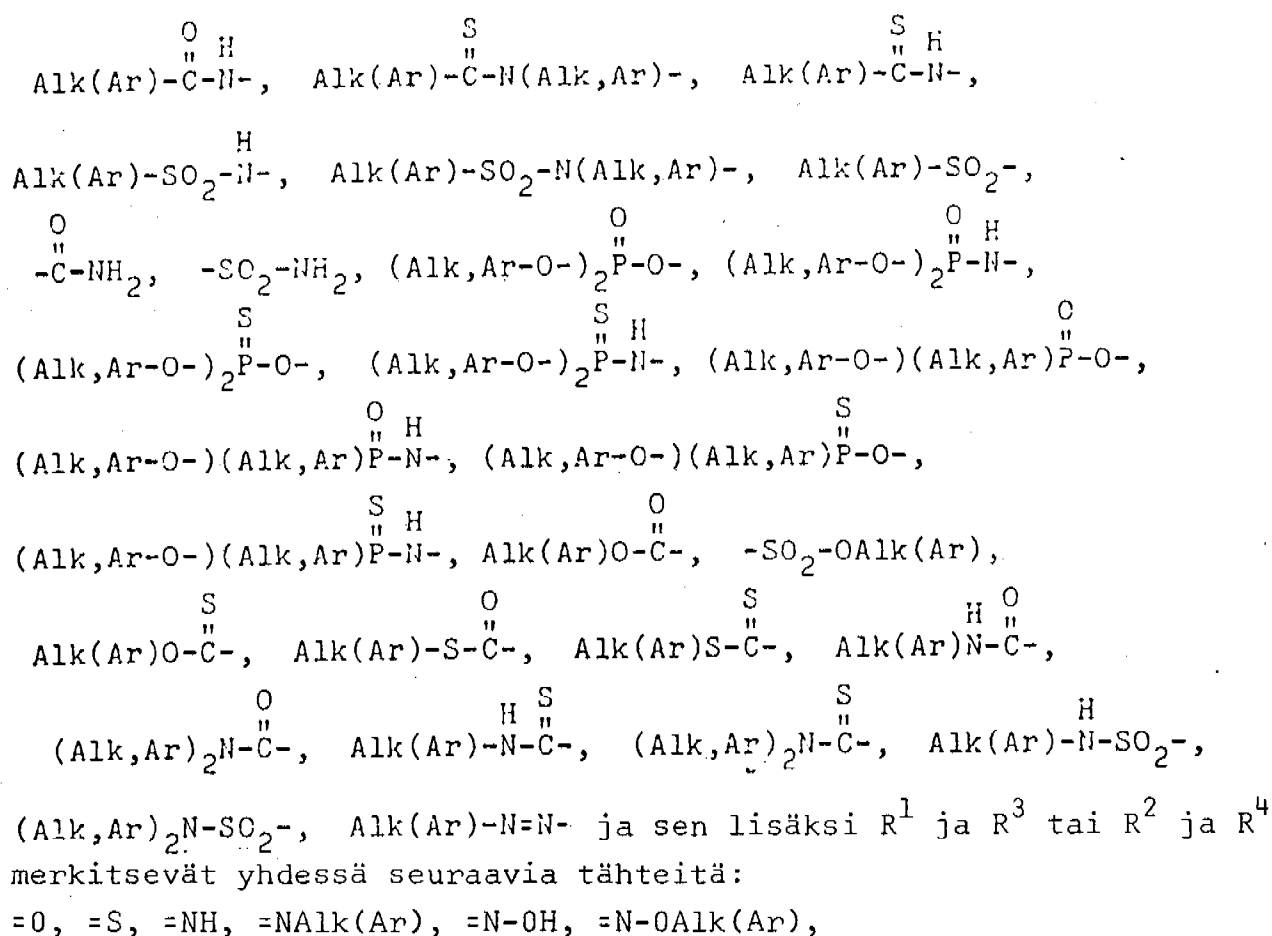
jolloin Alk on alkyylitähde ja Ar on aromaattinen tähde, jotka voivat myös olla substituoituja, kuten edellä kuvattiin, ja R^1-R^7 ovat edelleen samanlaisia tai erilaisia ja ovat halogeeni (F, Cl, Br, J) tai pseudohalogeeni (CN, SCN, OCN, N_3), -OH,

-SH, $-NO_2$, $-NH_2$, $-NO$, $-N-OH$, $-N-OAlk(Ar)$, $-N(H, Alk)-N(H, Alk, Ar)_2$,
 $-COOH$ tai $-SO_3H$ tai niiden suolat $-SO_2Cl$, $Alk(Ar)-O-$,

$Alk(Ar)-S-$, $Alk(Ar)-N-$, $(Alk, Ar)_2N-$, $(H, Alk, Ar)_3N-$, $-S(Alk)_2$,

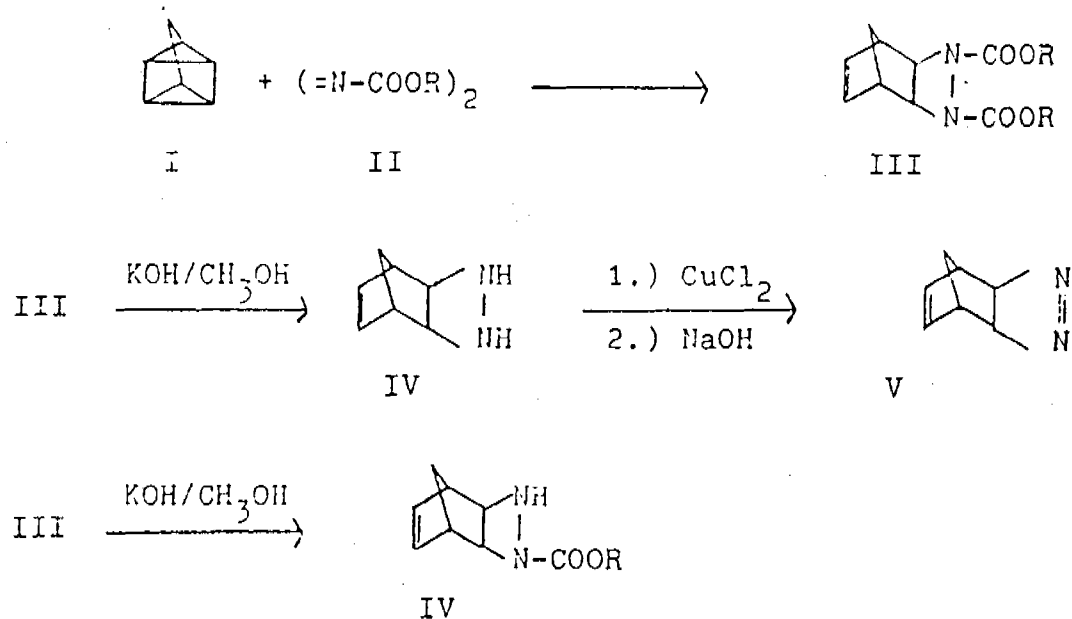
$Alk(Ar)-\overset{O}{\overset{||}{C}}-$, $Alk(Ar)-\overset{S}{\overset{||}{C}}-$, $Alk(Ar)-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-$, $Alk(Ar)-\overset{S}{\overset{||}{C}}-O-$,

$Alk(Ar)-\overset{O}{\overset{||}{C}}-S-$, $Alk(Ar)-\overset{O}{\overset{||}{C}}-N(Alk, Ar)-$, $Alk(Ar)-\overset{S}{\overset{||}{C}}-S-$,



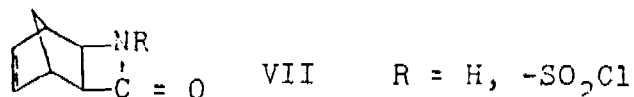
$=\text{C}(\text{H}, \text{Alk,Ar})_2$, $=\text{N}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{Alk(Ar)}$, $=\text{N}-\text{N}(\text{H}, \text{Alk,Ar})$
 ja tähteet R^8 - R^9 , R^{11} - R^{12} , R^{13} - R^{14} , R^{15} - R^{16} , R^{21} - R^{22} ja
 R^{23} - R^{24} voivat olla siltojen kautta yhdellä tai useammalla C-
 tai hetero (O,N,S)-atomilla toisiinsa liittyneitä,
 on hyvä herbisidinen ja kasvua säätelevä vaikutus, joka on parempi
 kuin tunnettujen vaikuttavien aineiden vastaava vaikutus.

On tunnettua valmistaa yhdisteitä III-V, joissa $R=\text{CH}_3$ - ja
 C_2H_5 -, käyttäen seuraavaa synteesimenetelmää: kvadrisyklaanin(I)
 reaktio atsodikarbonsäureadiestereiden (II) kanssa III:ksi, joka
 muutetaan saippuoimalla ja dekarboksiloimalla IV:ksi ja ilman IV:n
 eristämistä muutetaan hapettamalla CuCl_2 :lla Cu^{I} -kompleksin kautta
 atsoyhdisteeksi V (JACS 91, 5668 (1969)).



Osittain saippuoimalla ja dekarboksiloimalla yhdiste III saadaan yhdiste VI.

Sen lisäksi on yhdiste VII tunnettu (J. Org. Chem. 33, 370 (1968)).



Näistä tunnetuista yhdisteistä voidaan valmistaa keksinnön mukaisia vaikuttavia aineita seuraavasti:

1. Esimerkeissä 1-4 ja niihin liittyvissä taulukoissa kuvattujen yhdisteiden valmistus.

Yhdisteiden III-VII reaktio 1,3-dipolaaristen aineiden kanssa.

Usein kuvattu (Houben-Weyl, Bd. 5/1b. S. 1119 ff ja siinä siteerattu kirjallisuus) substituoimattoman norborneenin reaktio 1,3-dipolaaristen aineiden kanssa polysykliseksi 5-rengas-systeemiksi voidaan suorittaa myös norborneeni-johdannaisilla III-VII. Tällä tavalla voidaan valmistaa stabiilien 1,3-dipolaaristen aineiden, esim. diatsoyhdisteiden, atsidien, atsometinimiinien ja atso-metiinioksidien additiolla, tai 1,3-dipolaaristen aineiden, joita

valmistetaan tunnetulla tavalla in situ, esim. nitrilioksidien ja nitrili-iminien additiolla, vastaavia yhdisteiden III-VII Δ^1 - tai Δ^2 -pyratsoliini-, Δ^2 -triatsoliini-, pyratsolidiini-, isoksatsolidiini- ja Δ^2 -isoksatsoliini-johdannaisia.

Joissakin tapauksissa muodostuu reaktio-olosuhteissa primäärisesti muodostuneista Δ^1 -pyratsoliineista tai triatsoliineista N_2 :n eliminoinnilla vastaavia syklopropani- tai atsiridiinijohdannaisia.

Stabiilien triatsoliinien ja Δ^1 -pyratsoliinien kohdalla saavutetaan N_2 -eliminointi kuumentamalla inerteissä liuottimissa 80 - 140°C:ssa tai triatsoliinien kohdalla lisäämällä happoja, esim. trifluorietikkahappoa, etikkahappoa tai rikkihappoa, 20-80°C:ssa (esimerkki 2D. ja 3 B).

Δ^1 tai N-H- Δ^2 -pyratsoliini-yhdisteiden reaktio karbonihappojen, karbonihappo- tai tiokarbonihappohalogenidien, karbonihappoanhydridien, kloorihiilihappo- tai tiokloorihiilihappoesterien, fosgeenin, sulfonihappojen, sulfonyyli-, sulfinyyli- tai sulfe-nyylihalogenidien, alkyyli-, alkenyyli- tai alkinyylihalogenidien, aldehydien kanssa tai ketonien isosyanaattien, sinappiöljyjen, karbamoyyli- tai tiokarbamoyylihalogenidien kanssa johtaa veden tai halogeenivedyn lohkeamisen johdosta tai liittämällä N-H-ryhmä C-O- tai C-N-kaksoissidoksiin, vastaaviin N-substituoituihin Δ^2 -pyratsoliinijohdannaisiin.

Nämä reaktiot suoritetaan yleisesti tunnettujen ohjeiden mukaisesti kuumentamalla komponentteja mahdollisesti inerteissä liuottimissa ja apuomästen läsnäollessa, esim. tertiääristen amiinien, alkalikarbonaatin- tai -bikarbonaatin, natriummetylaatin, natriumhydridin tai alkalihydroksidin mm. läsnäollessa 20-160°C:ssa (esimerkki 2 B).

2. Esimerkissä 5 A ja siihen kuuluvassa taulukossa kuvattujen yhdisteiden valmistus.

Yhdisteiden III-VII Δ^2 -triatsoliini- tai atsiridiini-johdannaisten renkaan avaaminen hapoilla.

Yhdisteiden III-VII Δ^2 -triatsoliini- tai atsiridiini-johdannaiset voidaan muuttaa halogeenivetyhapoilla vedessä tai inerteissä liuottimissa, vesipitoisella rikkihapolla tai karbonihapoilla vastaaviksi 1,2-amino-halogeeni-, 1,2-amino-hydroksi- tai 1,2-amino-

asyylioksijohdannaisiksi. Reaktio tapahtuu helposti sekoittamalla komponentit vedessä tai inerteissä liuottimissa $-20 - +30^{\circ}\text{C}$:ssa tai kuumentamalla reaktioseos $40-130^{\circ}\text{C}$:een.

3. Esimerkissä 5 B. - E. ja siihenkuuluvassa taulukossa kuvattujen yhdisteiden valmistus.

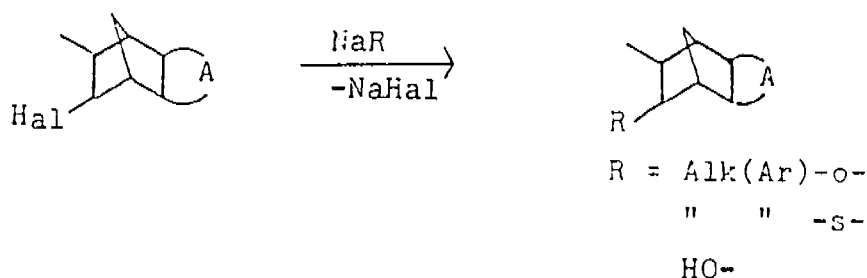
Yhdisteiden III-VII reaktio halogeenien tai halogeeni-yhdisteiden kanssa tai typpioksidien tai typpi-happihappojen kanssa.

Antamalla norborneeni-johdannaisten III-VII hiili-kaksois-sidoksen reagoida halogeenien tai halogeeniyhdisteiden kanssa tai typpioksidien tai typpihappihappojen kanssa voidaan syntetisoida lukuisia halogeeni- tai typpiyhdisteitä. Näitä reaktioita yhdessä asyklisten ja syklisten olefiinien (esim. norborneenin) kanssa on kuvattu useita kertoja, (Houben-Weyl, Bd. 5/1b, S. 981 ff., Bd. 5/3, S. 72, 95, 529, 762, 813 ff., Bd. 5/4, S. 38, 533 ff., Bd. 10/1, S. 61 ff.; Synthesis 1977, 462 ff.) ja niitä voidaan myös soveltaa johdannaisiin III-VII. Niinpä saadaan antamalla reagoida halogeenien, halogeenien välisten yhdisteiden, halogeenivetyjen, hypohalogenidien, halogeenipseudohalogenidien, (-atsidien, -syamidien, -syanaattien, -rodanidien) halogeeni-typpiyhdisteiden (NOCl , NO_2Cl , NO_2I , N-halogeenikarbonihappo- tai -sulfonihappoamidien tai -imidien mm. kanssa) halogeeni-rikkiyhdisteiden (sulfonyylihalogenidien, sulfonyylihalogenidien mm.), typpioksidien (N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) tai typpihappihappojen (esim. HNO_3) kanssa vastaavia additioyhdisteitä (esimerkki 5 B.-D.).

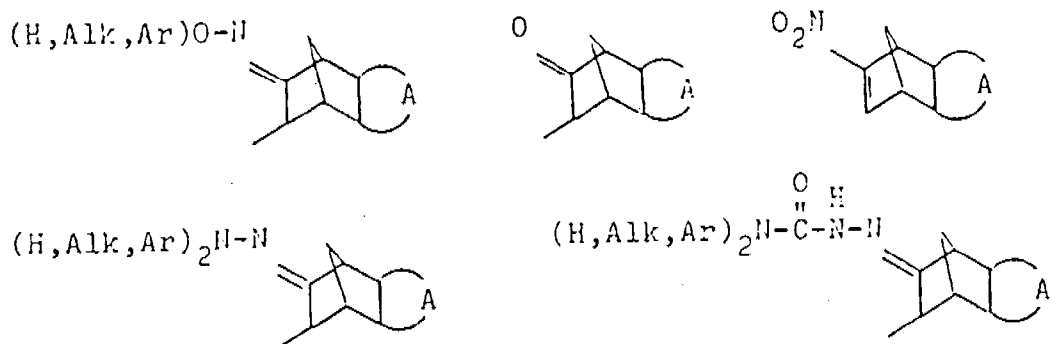
Joistakin yhdisteiden III tai VII ($\text{R} = \text{SO}_2\text{Cl}$) additiotuotteista voidaan valmistaa vastaavasti kuin muutostapahtumassa $\text{III} \longrightarrow \text{V}$ tai VII ($\text{R} = \text{SO}_2\text{Cl}$) $\longrightarrow$ VII ($\text{R} = \text{H}$) myös vastaavia V:n tai VII:n ($\text{R} = \text{H}$) additiotuotteita. Tällöin muodostuu osittain halogeenivedyn lohkeamisen johdosta (hiili-kaksoissidoksen uudelleenmuodostuessa) myös monosubstituoituja norborneeni-johdannaisia.

Kohdissa 2. ja 3. kuvatut halogeeni-, pseudohalogeeni-, typpioksidi- tai hydroksiyhdisteet voidaan muuttaa yleisesti tunnettujen menetelmien mukaisesti lukuisiksi seurannaistuotteiksi.

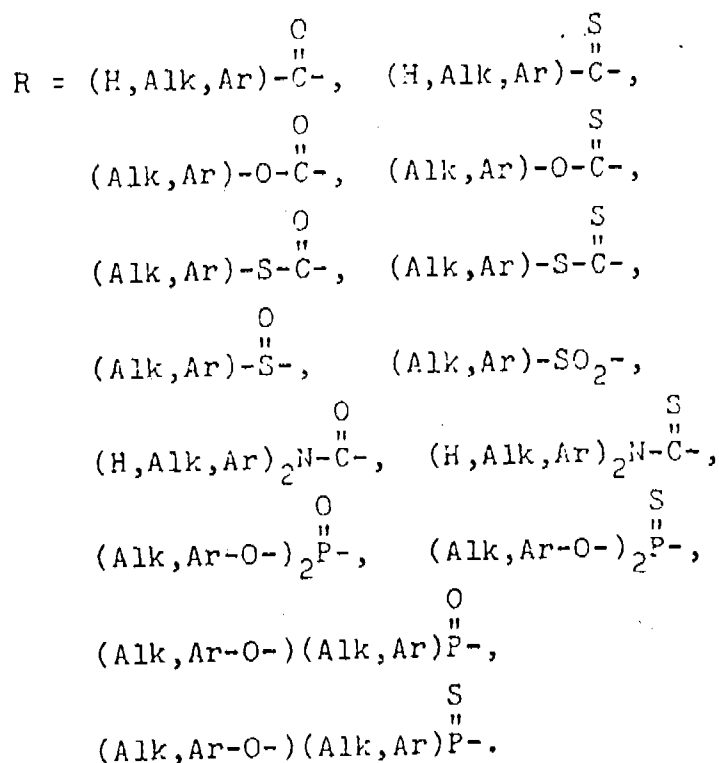
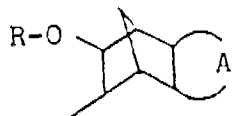
Niinpä voidaan halogeeniyhdisteet muuttaa substituomalla alkalihydroksideilla, alkalialkoholaateilla tai -fenolaateilla tai -tiolaateilla tai tiofenolaateilla vastaaviksi alkyyli (aryyli)-eettereiksi tai -tioeettereiksi tai hydroksijohdannaisiksi.



Typpioksidei-johdannaiset (ON-, O₂N-) voidaan muuttaa isomerisoimalla oksiimiyhdisteiksi, hydrolysoimalla keto-johdannaisiksi, nitro-olefiiniyhdisteiksi tai niiden seurannaistuotteiksi, esim.



Hydroksijohdannaiset voidaan muuttaa antamalla reagoida karbonihappojen, karbonihappo- tai tiokarbonihappohalogenidien, kloorihiilihappo- tai tiokloorihiilihappoesterien, fosforihappo-, fosfonihappo-, tiofosforihappo-, tiofosforihappo-halogenidien, fosgeenin, sulfonyyli-, sulfinyylihalogenidien, isosyanaattien, sinappiöljyjen, karbamoyyli- tai tiokarbamoyylihalogenidien kanssa veden tai halogeenivedyn lohkeamisen johdosta tai liittämällä O-H-ryhmä C=O- tai C=N-kaksoissidokseen, vastaaviksi O-substituoiduiksi johdannaisiksi.



Mono- tai di-typpioksid-yhdisteet (ON-, O₂N-, =N-OH) voidaan muuttaa hydraamalla vastaaviksi mono- tai diamiiniyhdisteiksi, jotka puolestaan voidaan muuttaa vastaavasti kuin hydroksijohdannaiset, kuten edellä kuvattiin.

4. Esimerkissä 6 ja siihen kuuluvassa taulukossa kuvattujen yhdisteiden valmistus.

Yhdisteiden III-VII tai niistä kohtien 1., 2. ja 3. mukaan valmistettujen johdannaisten hapetus.

Norborneeni-johdannaisten III-VII hiili-kaksoissidos ja/tai norborneenijohdannaisen V tai V:n johdannaisten typpi-kaksoissidos voidaan hapettaa edellä (1., 2. ja 3.) kuvattujen menetelmien mukaisesti tunnetulla tavalla. Tällöin muodostuu antamalla reagoida orgaanisten perhappojen kanssa (Houben-Weyl, Bd. 6/3, S. 385 ff., Bd. 10/2 S. 787 ff) vastaavia oksiraani- ja/tai atsoksi-johdannaisia, ja antamalla reagoida OsO₄:n tai muiden hapetusaineiden kanssa (esim. KMnO₄:n) kanssa muodostuu dioli- tai hydroksiketoni-johdannaisia (Houben-Weyl, Bd. 4/1b, S. 604 ff. ja 861 ff.).

Jos perhapoilla suoritettavaan hapetukseen käytetyt yhdisteet sisältävät tioliryhmiä, niin tällöin muodostuu sulfoni- tai sulfoksi-johdannaisia.

Yhdisteen V oksiraani-, sulfoni- tai sulfoksi-johdannaisia voidaan valmistaa vastaavista yhdisteen III johdannaisista vastaavasti kuin muutostapahtumassa $\text{III} \longrightarrow \text{V}$.

5. Esimerkissä 7. ja siihen kuuluvassa taulukossa kuvattujen yhdisteiden valmistus.

Yhdisteiden III-VII reaktio S_4N_4 :n kanssa.

Yhdisteet III-VII reagoivat S_4N_4 :n kanssa inerteissä liuotimissa 80-130°C:ssa vastaaviksi syklisten viisijäsenisiksi tritiolaanijohdannaisiksi.

6. Yhdisteen VI ja esimerkissä 8 ja siihen kuuluvassa taulukossa esitettyjen lähtöyhdisteiden valmistus.

Yhdisteiden IV tai VI reagointi karbonihappo- tai tiokarbonihappohalogenidien, karbonihappoanhydridien, kloorihiilihappo- tai tiokloorihiilihappoesterien, fosgeenin, sulfonyylihalogenidien, sulfinyylihalogenidien, alkyyli-, alkenyyli-, alkinyyli- tai aralkyylihalogenidien, aldehydien tai ketonien, isosyanaattien, sinappiöljyjen, karbamoyyli- tai tiokarbamoyylihalogenidien kanssa johtaa halogeenivedyn lohkeamisen johdosta tai liitettäessä N-H-ryhmä C=O- tai C=N-kaksoissidokseen, vastaaviin N-substituoituihin tai N,N'-disubstituoituihin johdannaisiin.

Nämä reaktiot suoritetaan yleisesti tunnettujen menetelmien mukaisesti inerteissä liuottimissa useimmiten emästen läsnäollessa, esim. tert.amiinien, alkalikarbonaattien tai -bikarbonaattien, natriummetylaatin, natriumhydridin tai alkalihydroksidien mm. läsnäollessa 20-130°C:ssa.

Antamalla kvadrisyklaanin reagoida alkyyli-, aroyyli- tai aralkyyli-atsodikarbonihappo-diesterien kanssa saadaan vastaavia N,N'-disubstituoituja johdannaisia.

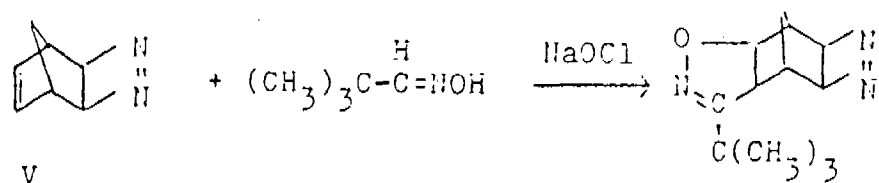
Kohdassa 6. kuvattujen yhdisteiden voidaan antaa reagoida edelleen, kuten edellä kohdissa 1.-5. kuvattiin (esimerkki 1, 2, 4, 5, 6 ja 7).

Vaikuttavien aineiden rakenne määritettiin NMR-, IR-, massaspektroskopiolla ja alkuaineanalyysillä.

Ilmoitetut sulamis- tai hajoamispisteet ovat korjaamattomia.

Esimerkki 1

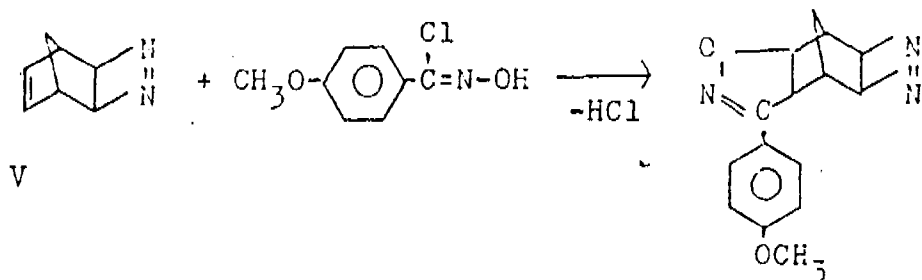
A.



10 osaan (paino-osaan) yhdistettä V ja 8,3 osaan pivalyylialdoksiimia 100 osassa CH_2Cl_2 :ta tiputetaan 10°C :ssa 25 osaa vesipitoista NaOCl :ää (noin 13 % vapaata klooria). Orgaaninen faasi erotetaan, kuivataan MgSO_4 :llä ja tiivistetään 25°C :ssa ja 15 torr:n paineessa. Saanto: 14 osaa (77 teoreettisesta määrästä).

Jp. 132°C , hajoten (ligroiini).

B.

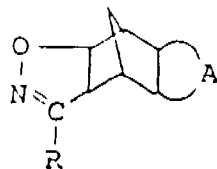


20,6 osaan yhdistettä V, 196 osaan trietyyliamiinia ja 400 osaan eetteriä lisätään 32 osaa p-metoksi-klooribentsaldoksiimia ja sekoitetaan 12 tunnin ajan 25°C :ssa. Kiinteä tuote imusuodatetaan, pestään 100 osalla vettä ja kuivataan.

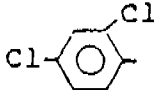
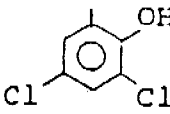
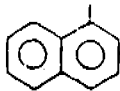
Saanto: 25,2 osaa (55 % teoreettisesta määrästä).

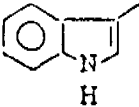
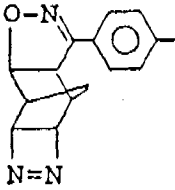
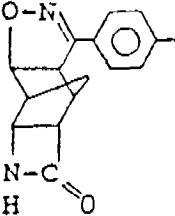
Jp. 160°C , hajoten (tolueeni/litroiini).

Vastaavasti kuten esimerkissä 1 valmistettiin seuraavia yhdisteitä:



R	A	Jp. [°C]
CH ₃ -	-N=N-	98
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	80 *
"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	128
"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{S}=\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 & & \text{COOCH}_3 \\ & & \\ \text{H} & & \end{array}$	*
(CH ₃) ₃ C-	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	140
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	145 *
 -	-N=N-	115
"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	-N=N-	
n-C ₁₁ H ₂₃ -	"	
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	*
"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
C ₆ H ₅ -	-N=N-	173
p-Br-C ₆ H ₄ -	"	196
"	$\begin{array}{cc} -\text{N}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	141 *
p-Cl-C ₆ H ₄ -	-N=N-	185 (hajoten)

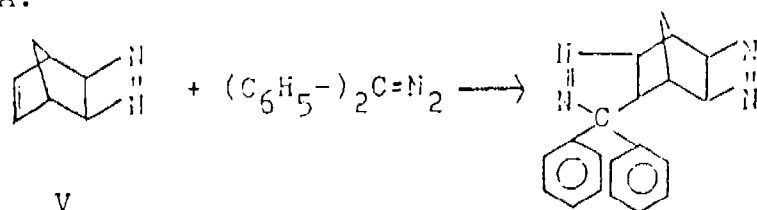
R	A	Jp. [°C]
p-Cl-C ₆ H ₄ -	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	214 (hajoten)
"	$\begin{array}{c} -\text{N} \text{ --- } \text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	60
"	$\begin{array}{c} -\text{N} \text{ --- } \text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \text{ --- } \text{O} \text{ --- } \text{N} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{N} \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$	*
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	-N=N-	181 (hajoten)
p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	"	212 (hajoten)
"	$\begin{array}{c} -\text{N} \text{ --- } \text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	167 *
"	$\begin{array}{c} -\text{N} \text{ --- } \text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	169
(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -	-N=N-	182 (hajoten)
	"	
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	161 *
	"	205 (hajoten)
	"	93 *
"	-N=N-	80
"	$\begin{array}{c} -\text{N} \text{ --- } \text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
	-N=N-	185 (hajoten)
	"	110 (hajoten)
"	$\begin{array}{c} -\text{N} \text{ --- } \text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	120

R	A	Jp. [°C]
	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{O=C-SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	160
"	-N=N-	148 (hajoten)
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--N--C--} \end{array}$	150 *
"	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{O=C-N-CH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	*
	-N=N-	125
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
	-N=N-	
"	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
	-N=N-	216 (Z)
	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*

* Asemaisomeeri

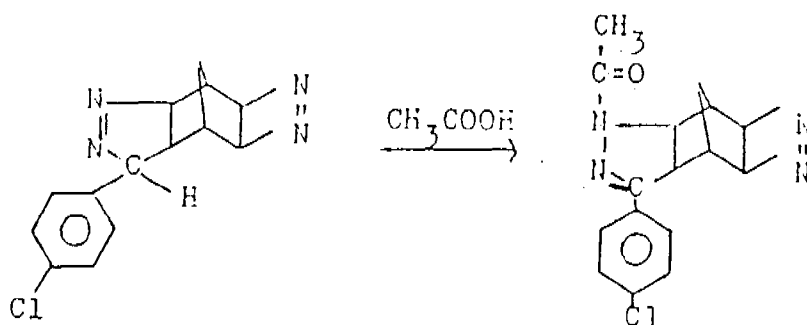
Esimerkki 2

A.



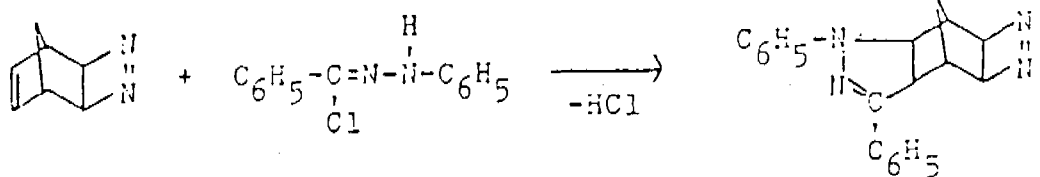
3,6 osaa yhdistettä V ja 6 osaa difenyyliatsometaania sekoitetaan 6 tunnin ajan 35 osassa tolueeniä 80°C:ssa. Jäähdyttämisen jälkeen imusuodatetaan kiinteä tuote ja pestään 50 osalla petrolieetteriä. Saanto 5,8 osaa (61 % teoreettisesta määrästä). Jp. 203°C, hajoten (tolueeni/ligroiini).

B.



5 osaa yhdisteen V p-kloorifenyyli- Δ^1 -pyratsoliinijohdannaisista sekoitetaan 100 osassa etikkahappoa 4 tunnin ajan 60°C:ssa. Jäähdytettyä liuosta käsitellään 0,5 osalla aktiivihiihtä ja suodattamisen jälkeen tiivistetään 50°C:ssa ja 15 torrin paineessa. Jäännös pestään 50 osalla petrolieetteriä. Saanto: 4,2 osaa (75 % teoreettisesta määrästä). Jp. 197°C, hajoten.

C.



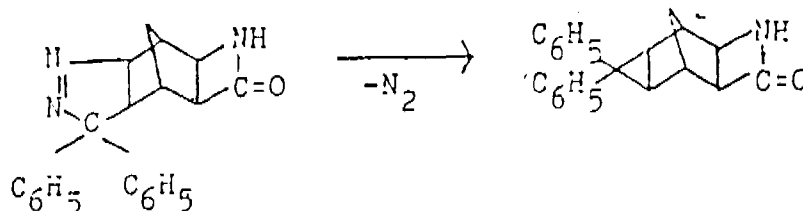
V

13 osaa yhdistettä V ja 23 osaa bents-fenyyli-hydratsidi-
kloridia kuumennetaan 100 osassa tolueeniä 80°C:een ja sitten lisä-
tään hitaasti 40 osaa trietyyliamiinia. 3 tunnin kuluttua jäähdy-
tetään reaktioseos 25°C:een ja suodatetaan. Jäännös pestään 100 osal-
la vettä ja kuivataan.

Saanto: 17 osaa (55 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 178°C, hajoten (tolueeni/ligroiini).

D.

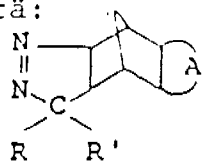


5 osaa difenyyli-pyratsoliinijohdannaista kuumenne-
taan 100 osassa ksylolia 15 tunnin ajan 140°C:ssa. Senjälkeen
liuotin tislataan 40°C:ssa ja 20 mbar:ssa ja jäännös pestään 50 osal-
la petrolieetteriä.

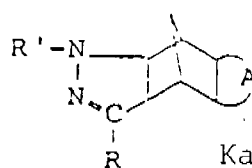
Saanto: 4,1 osaa (90 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 181°C (tolueeni/ligroiini).

Vastaavasti kuten esimerkissä 2A-C valmistettiin seuraavia yhdisteitä:

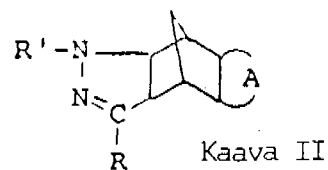
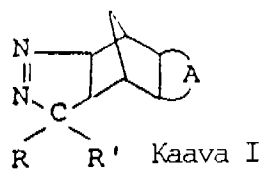


Kaava I

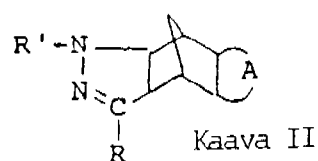
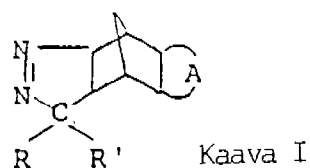


Kaava II

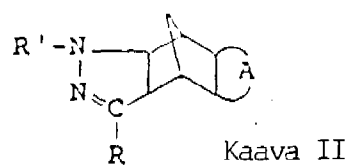
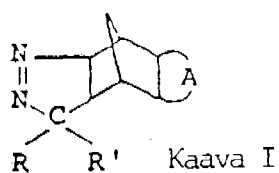
Kaava	R'	R	A	Jp. [°C]
I	H-	H-	-N=N-	112 (hajoten)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	156 (hajoten)
"	CH ₃ -	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	
"	"	"	-N=N-	
II	H-	C ₂ H ₅ OCO	"	134 (hajoten)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	82
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	135 (hajoten)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 \quad \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	143 (hajoten)
"	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-} \end{array}$	-N=N-	137 (hajoten)
"	C ₂ H ₅ OCO	"	"	135 (hajoten)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	192
I	CH ₃ -	"	-N=N-	
"	CH ₂ =CH-CH ₂ -	C ₂ H ₅ OCO-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	
"	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
"	C ₆ H ₅ -	H-	-N=N-	172 (hajoten)
"	"	C ₆ H ₅ -	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	217 (hajoten)
II	"	CH ₃ -	-N=N-	
"	p-Cl-C ₆ H ₄	HCO-	"	148 (hajoten)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	



Kaava	R	R'	A	Jp. [°C]
I	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	$\begin{array}{cc} \text{--N} & \text{--N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	130 (hajoten)
II	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \\ \text{--N--C--} \end{array}$	185 (hajoten)
"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{--N} & \text{--N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	182 (hajoten)
"	CH ₃ -	"	-N=N-	
"	C ₆ H ₅ -C(=O)-		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
I	p-Cl-C ₆ H ₄ -	H-	-N=N-	149 (hajoten)
"	"	H-	$\begin{array}{cc} \text{--N} & \text{--N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{H} \end{array}$	90 *
II	"	CH ₃ -N(=O)-C(=O)-	$\begin{array}{cc} \text{--N} & \text{--N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	-N=N-	
"	"	CH ₃ -N(=S)-C(=O)-	"	
"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{--N} & \text{--N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	C ₆ H ₅ -N(=O)-C(=O)-	"	
"	"	"	-N=N-	
"	"	C ₆ H ₅ -N(=S)-C(=O)-	$\begin{array}{cc} \text{--N} & \text{--N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	-N=N-	
"	"	C ₆ H ₅ -	"	
"	"	(CH ₃) ₂ CH-C(=O)-	"	
"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{--N} & \text{--N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	



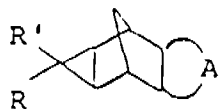
Kaava	R	R'	A	Jp. [°C]
I	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	H-	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	91 *
"	"	H-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	230 (hajoten) *
"	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	156 (hajoten)
"	$m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	H-	-N=N-	
"		"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	*
"		"	-N=N-	
"	$R + R' =$		$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	98
"		H-	-N=N-	
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	*
II	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{-}$	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$		-N=N-	
"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO-}$		$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \\ \text{S=C-N-C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	*
"	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$	-N=N-	



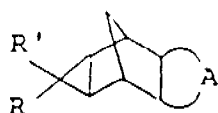
Kaava	R	R'	A	Jp. [°C]
II	C_2H_5OCO-	$(CH_3)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}-$	$-N=N-$	
"		C_6H_5-	"	
"	"	"	$\begin{matrix} H & O \\ & \\ -N & -C- \end{matrix}$	*
"		"	$-N=N-$	
"	"	"	$\begin{matrix} -N & \text{---} & N- \\ & & \\ COOCH_3 & & COOCH_3 \end{matrix}$	
"		$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	$-N=N-$	
"	"	"	$\begin{matrix} H & O \\ & \\ -N & -C- \end{matrix}$	*
I		H-	$-N=N-$	
"	"	"	$\begin{matrix} -N & \text{---} & N- \\ & & \\ COOCH_3 & & COOCH_3 \end{matrix}$	
"		"	"	
"	"	"	$-N=N-$	
II		C_6H_5-	"	
"	"	"	$\begin{matrix} -N & \text{---} & N- \\ & & \\ COOCH_3 & & COOCH_3 \end{matrix}$	
"	"	CH_3-	"	
"	"	"	$-N=N-$	
"	"	"	$\begin{matrix} H & O \\ & \\ -N & -C- \end{matrix}$	*

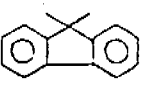
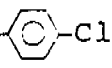
* asemalisoimeri

Vastaavasti kuten esimerkissä 2 A + D valmistettiin seuraavia yhdisteitä:



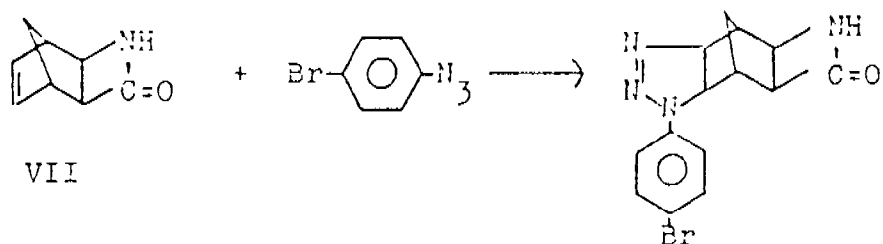
R	R'	A	Jp. [°C]
R + R' =		-N=N-	186 (hajoten)
" "	" "	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	270
" "	" "	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{H} \end{array}$	166
" "	" "	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	243
" "	" "	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 & & \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	92
" "	" "	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{CONCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
" "	" "	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
" "	" "	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{OC-SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	-N=N-	
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
CH ₂ =CH-CH ₂ -	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	"	-N=N-	
CH ₃ -	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	



R	R'	A
CH ₃ -	CH ₃ -	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$
"	"	-N=N-
CH ₃ -	CH ₃ -	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$
C ₆ H ₅ -	"	"
"	"	-N=N-
"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$
R+R' = 		$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$ 
"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{OC-(CH}_2)_7 \text{ - C=C - (CH}_2)_7 \text{ - CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{H H} \end{array}$

Esimerkki 3

A.

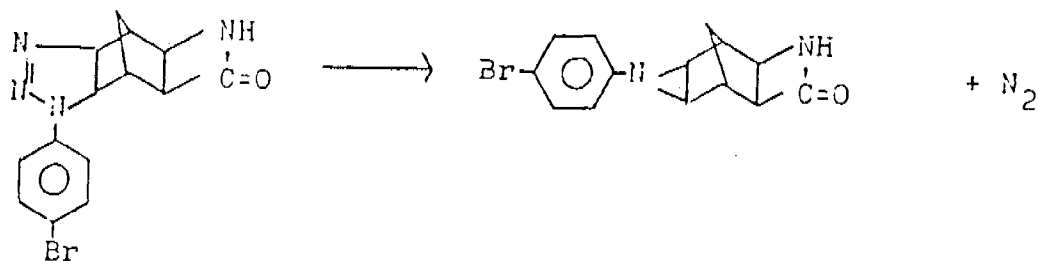


5 osaa yhdistettä VII ja 3,4 osaa p-bromifenyyliaatsidia sekoitetaan 6 tunnin ajan 40 osassa tolueeniä 80^o:ssa. Jäähdyttämisen jälkeen imusuodatetaan muodostunut Δ^1 -1,2,3-triaatsoliinijohdannainen (asemaisomeeri) ja pestään 50 osalla petrolieetteriä.

Saanto: 7,4 osaa (88 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 208^oC (hajoten).

B.

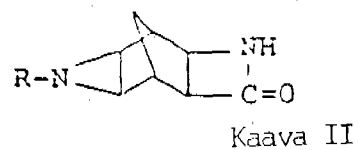
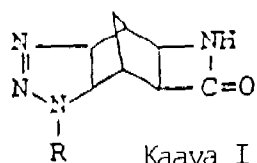


6,8 osaa edellä esitettyä Δ^1 -1,2,3-triaatsoliini-johdannaista (isomeeriseos) sekoitetaan kulloinkin 25 osassa etikkahappoa ja eetteriä 25^oC:ssa 4 tunnin ajan. Sen jälkeen imusuodatetaan atsiридиini-johdannainen ja pestään 20 osalla eetteriä.

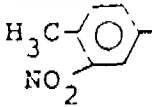
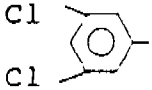
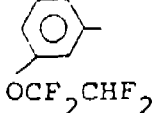
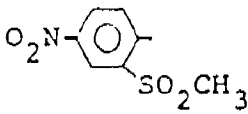
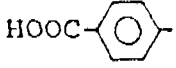
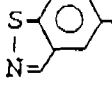
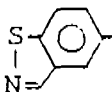
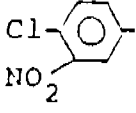
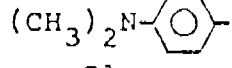
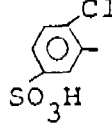
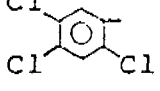
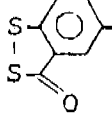
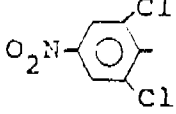
Saanto: 6,1 osaa (90 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 228^oC.

Vastaavasti kuten esimerkissä 3 valmistettiin seuraavia yhdisteitä:



Kaava	R	Jp. [°C]
II	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-}$	101 *
I	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-}$	105 (hajoten)
II	$\text{C}_4\text{F}_9\text{-SO}_2\text{-}$	172 (hajoten)
I	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-}$	126 (hajoten)
"		
"		*
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$	185 *
"		196 (hajoten) *
"		*
"	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}$	120 (hajoten) *
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	200 (hajoten) *
II	"	
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-}$	237 (hajoten) *
"	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-}$	214
I	$\text{p-F-C}_6\text{H}_4\text{-}$	185 (hajoten) *
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-}$	230 (hajoten) *
"	"	236
"	$\text{m-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	*

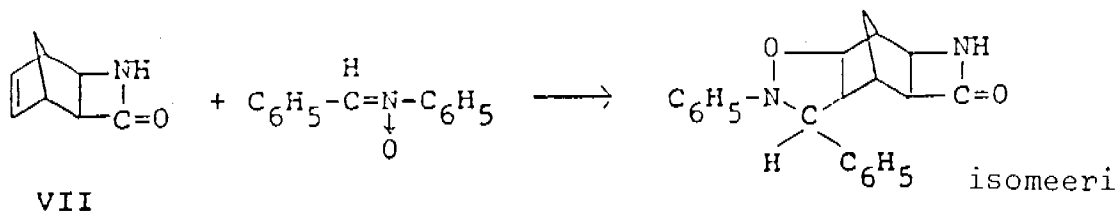
Kaava	R	Jp. $[\alpha_D]$
I		174 (hajoten) *
"		216 (Z) *
"		*
II		
I		*
"		199 (hajoten) *
II		242
I		195 *
"		*
II		
I		115 (hajoten) *
II	"	
I		*
"		141 (hajoten) *
"		153 (hajoten) *

Kaava	R	Jp. [°C]
II		176 *
I		*
I		149 (hajoten) *
II	"	
I		185 (hajoten) *
II		326 (hajoten)
I		*

* asemaisomeeri

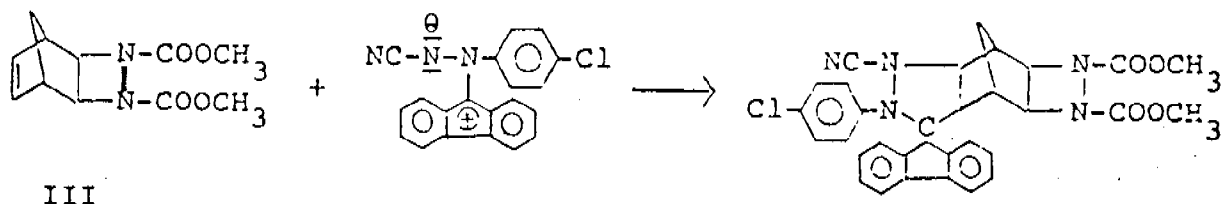
Esimerkki 4

A.



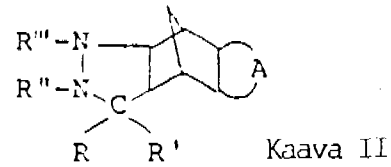
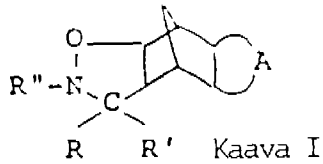
13,5 osaa yhdistettä VII ja 19 osaa C,N-fenyyli-nitronia kuumennetaan 150 osassa tolueeniä 36 tunnin ajan 110°C:ssa. Sen jälkeen seos jäähdytetään 25°C:een, uutetaan 2 kertaa 50 osalla vettä, kuivataan MgSO_4 :llä ja tiivistetään 40°C:ssa ja 20 mbar:ssa. Jäännös pestään 50 osalla eetteri/petrolieetteriä (1:2).
Saanto: 23 osaa (71 % teoreettisesta määrästä)
Jp. 194°C (tolueeni/ligroiini).

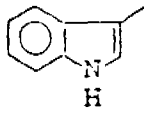
B.

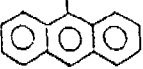
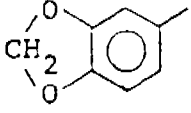


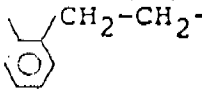
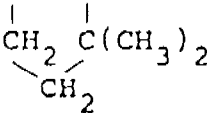
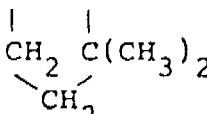
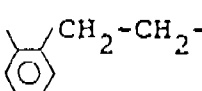
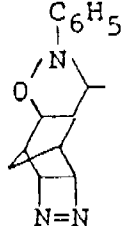
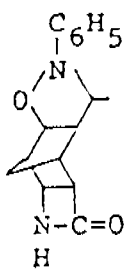
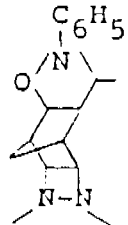
2,1 osaa yhdistettä III ja 3 osaa atsometinimiini-johdannaisista kuumennetaan 40 osassa tolueeniä 72 tunnin ajan 100°C:ssa. Sen jälkeen kun tolueeni on tislattu pois 30°C:ssa ja 15 mbar:ssa, pestään jäännös 50 osalla eetteri/petrolieetteriä (1:2).
Saanto 3,6 osaa (70 % teoreettisesta määrästä).
Jp. 155°C.

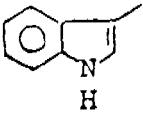
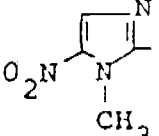
Vastaavasti kuten esimerkissä 4 valmistettiin seuraavia yhdisteitä:



Kaava	R	R'	R''	R'''	A	JP. [°C]
I	C ₆ H ₅ -	H-	C ₆ H ₅ -	-	$\begin{array}{cc} \text{N} & \text{N} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	98 *
"	"	"	"	-	-N=N-	76 *
"	p-Cl-C ₆ H ₄ -	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}- \end{array}$	230 *
"	"	"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{N} & \text{N} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	89 *
"	"	"	"	-	-N=N-	195 (hajoten)
II	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	"	NC-	"	
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}- \end{array}$	*
"	"	"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{N} & \text{N} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
I	CH ₃ -	H-	p-Cl-C ₆ H ₅ -	-	-N=N-	*
"	"	"	 -	-	"	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}- \end{array}$	*
"	n-C ₃ H ₇ -	"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{N} & \text{N} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"	C ₆ H ₅ -	"	CH ₃ -	-	-N=N-	*
"		"	C ₆ H ₅ -	-	$\begin{array}{cc} \text{N} & \text{N} \\ & \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 & \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*

Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. /°C/
I	C_6H_5-	H-	C_6H_5-	-	$\begin{array}{c} \text{N} \text{-----} \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{O}=\text{CSCH}_2-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	*
"	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	"	"	-	-N=N-	*
"	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}- \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-$	"	"	-	-N=N-	*
"	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}- \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{N} \text{-----} \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	$\text{H}-$	"	"	-	"	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	"	CH_3-	-	-N=N-	*
"		"	C_6H_5-	-	"	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}- \end{array}$	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{N} \text{-----} \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"		"	"	-	$\begin{array}{c} \text{N} \text{-----} \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
II	$\text{R}+\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4$		$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	NC-	$\begin{array}{c} \text{N} \text{-----} \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	155
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}- \end{array}$	204
"	"	"	"	"	-N=N-	*
I	C_6H_5-	"	C_6H_5-	-	$\begin{array}{c} \text{N} \text{-----} \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \text{COOCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{O}=\text{N} \quad \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{N} \text{-----} \text{C} \text{-----} \text{Cl} \end{array}$	*

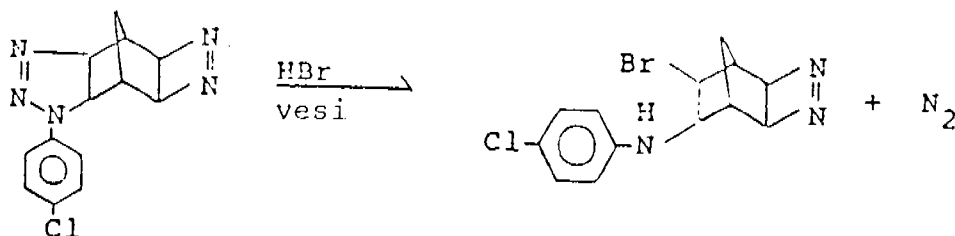
Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp/°C/
II	H-	R' + R'' =		p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
I	"	R' + R'' =		-	"	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"	"	"		-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{O=C-NCH}_3 & \text{COOCH}_3 \\ & \\ \text{H} & \end{array}$	*
"	"	R' + R'' =		-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"		H-	C ₆ H ₅ -	-	-N=N-	*
"		"	"	-	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
"		"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*

Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. [°C]
I		H-	C ₆ H ₅ -	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	193 *
"	"	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H--N--C--} \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	103 *
"		"	"	-	"	*
"	"	"	CH ₃ -	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"		"	C ₆ H ₅ -	-	"	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H--N--C--} \end{array}$	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"		"	"	-	"	*
"	"	"	"	-	-N=N-	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H--N--C--} \end{array}$	*
"	"	"		-	-N=N-	*
"	"	"	"	-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*

* isomeeri

Esimerkki 5

A.



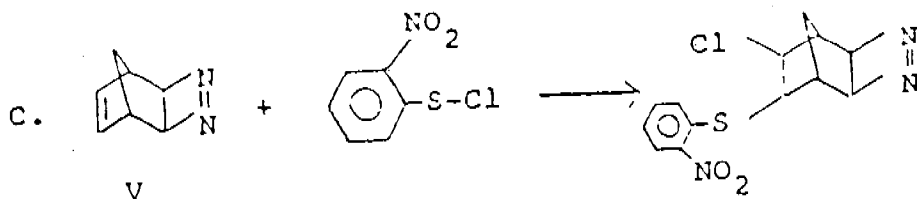
5,4 osaa N-p-kloorifenyyli-¹-1,2,3-triatsoliini-johdannais-
ta kuumennetaan 7 osassa 47 prosenttista vesipitoista HBr:ää ja
50 osassa vettä 5 tunnin ajan 100°C:ssa. Jäähdyttämisen jälkeen
imusuodatetaan kiinteä tuote ja pestään 200 osalla vettä.
Saanto: 5,7 osaa (88,5 % teoreettisesta määrästä).
Jp. 185°C (hajoten).

B.



III

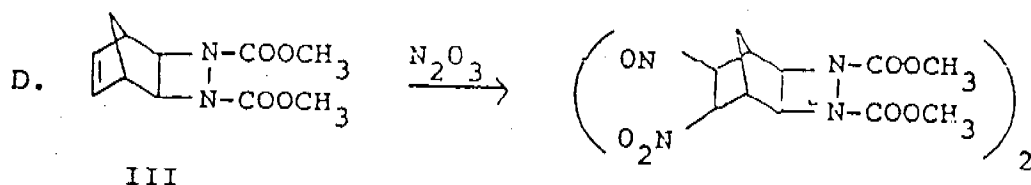
15 osaan yhdistettä III ja 50 osaan CH₂Cl₂:ta tipute-
taan -10°C:ssa 10,1 osaa bromia 25 osassa CH₂Cl₂:ta. Reaktioliuosta
sekoitetaan edelleen 1 tunnin ajan -10°C:ssa, lopuksi käsitellään
0,5 osalla aktiivihiiltä, suodatetaan ja tiivistetään 25°C:ssa
ja 15 torr:n paineessa. Jäännös pestään 40 osalla petrolieetteriä.
Saanto 20 osaa (80 % teoreettisesta määrästä).
Jp. 103°C.



3,2 osaa yhdistettä V ja 2 osaa 2-nitrofenyylisulfenyyli-
kloridia kuumennetaan 4 tunnin ajan 120 osassa CCl_4 :ää 76°C :ssa.
Jäähdyttämisen jälkeen imusuodatetaan saostunut kiinteä tuote ja
pestään 50 osalla petrolieetteriä.

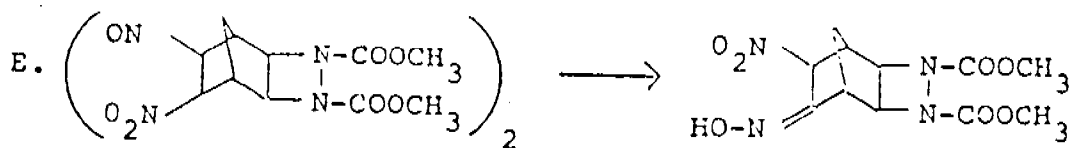
Saanto: 4,0 osaa (77 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 168°C hajoten (tolueeni/ligroiini).



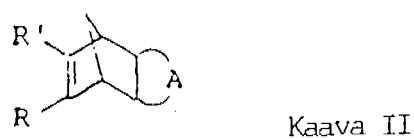
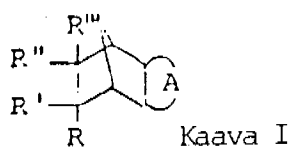
10 osaa yhdistettä III liuotetaan 100 osaan eetteriä
ja 50 osaan dikloorimetaania ja sekoittaen johdetaan $0-15^\circ\text{C}$:ssa
1 tunnin ajan NO :ta ja ilmaa (40-80 ml/min). Sen jälkeen sakka imu-
suodatetaan ja pestään 100 osalla eetteriä. Saanto: 9,5 osaa
(72 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 120°C hajoten.

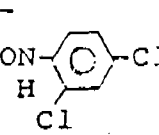
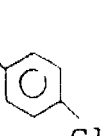


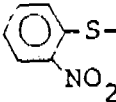
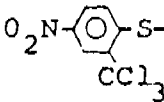
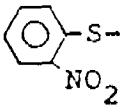
10 osaa dimeeristä nitrosoyhdistettä kuumennetaan 25 osas-
sa dimetyyliformamidia 30 min. ajan 130°C :een ja lopuksi kaade-
taan 200 osaan vettä. Vesi uutetaan 2 kertaa 100 osalla dikloori-
metaania. Orgaaninen faasi tiivistetään sen jälkeen kun on kuivat-
tu MgSO_4 :llä, 30°C :ssa ja 20 mbar. Saanto: 8 osaa (80 % teoreet-
tisesta määrästä) keltaista öljyä.

Vastaavasti kuten esimerkissä 5 valmistetaan seuraavia yhdisteitä:



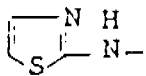
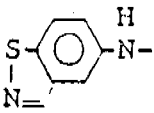
Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. [°C]
I	Cl-	H-	Cl-	H-	-N=N-	93
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	55 *
"	"	"	"	"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	45
"	Br-	"	Br-	"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	16
"	"	"	"	"	-N=N-	83
"	"	"	HO-	"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	"	"	-N=N-	
"	"	"	"	"	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{OCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 & & \text{OCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
"	H-	"	H-	Br-	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	"	"	-N=N-	
"	"	"	"	Cl-	"	
"	"	"	"	J-	"	
"	"	"	"	Cl-	$\begin{array}{cc} -\text{N} & - & \text{N}- \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	"	J-	"	

Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. [°C]
II	Br-	H-	-	-	-N=N-	Kp _{0,5} 57
"	Cl-	"	-	-	"	Kp ₃ 55
I	F-	"	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	"	"	-N=N-	
"	Br-	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{O=C-NCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	*
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{O=COCH(CH}_3)_2 \quad \text{O=COCH(CH}_3)_2 \end{array}$	
"	CN-	"	O ₂ N	"	-N=N-	95 (hajoten)
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \quad \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	
"	Cl-	"	Cl-	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{C-} \\ \quad \quad \\ \text{SO}_2\text{Cl} \quad \text{O} \end{array}$	35 *
"	Br-	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N-C-} \end{array}$	141 *
"	ON-	"	O ₂ N-	"	$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{C-} \end{array}$	116 (hajoten)*
"	Br-	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{C-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	5 *
"	Cl-	"	Cl-	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{CON-} \end{array}$ 	85 *
"	Br-	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{COOCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{---} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{N} \end{array}$ 	*
"	CFCl ₂ -S-	"	Cl-	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \quad \text{---} \quad \text{N-} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	"	"	-N=N-	

Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. [°C]
I	Br-	H-	Br-	H-	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 & \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	91
"	"	"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{OCNC}_6\text{H}_5 & \text{COOCH}_3 \\ \text{H} & \end{array}$	127 *
"	Cl-	"	CF ₃ -S-	"	-N=N-	
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
"	"	"	 -S-	"	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	79
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \\ \text{--N--C--} \end{array}$	194 *
"	Br-	"	Br-	"	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{OCOCH(CH}_3)_2 & \text{OCOCH(CH}_3)_2 \end{array}$	21
"	 -S-	Cl-	"	"	-N=N-	145 (hajoten)
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
"	"	"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	CF ₃ -S-	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{SCF}_3 & \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	 -S-	"	"	"	$\begin{array}{cc} \text{--N--} & \text{N--} \\ & \\ \text{S-} & \text{COOCH}_3 \\ & \\ \text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4 & \end{array}$	*
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--N--C--} \\ \\ \text{S-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{array}$	*
"	CF ₃ -S-	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--N--C--} \\ \\ \text{S-CF}_3 \end{array}$	*

Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. [°C]
I	J-	H-	N ₃ -	H-	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	11
"	"	"	"	"	-N=N-	
"	"	"	SCN- und NCS-	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	O ₂ N-	"	O ₂ N- und HO-	"	"	*
"	"	"	"	"	-N=N-	*
"	Br-  -	"	Cl-	"	"	193 (hajoten)
"	"	"	J-	"	"	183 (hajoten)
"	"	"	HO-	"	"	214 (hajoten)
"	C ₆ H ₅ -  -	"	Br-	"	"	
"	"	"	J-	"	"	
"	Br-  -	"	CH ₃ -COO-	"	"	166 (hajoten)
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	Cl-  -	"	Cl-	"	-N=N-	158 (hajoten)
"	"	"	F-	"	"	
"	"	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	110
"	"	"	F-	"	"	
"	"	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 \quad \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	95
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \\ \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	90
"	"	"	J-	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*

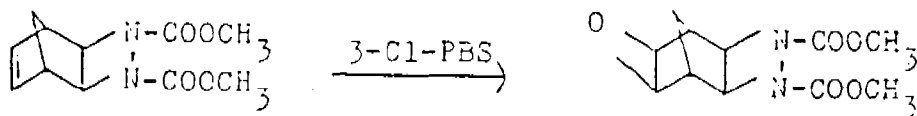
Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. [°C]
I	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{H}$	H-	Cl-	H-	$\begin{array}{c} \text{N} \text{ --- } \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{OCNHCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	HO-	"	"	*
"	"	"	"	"	-N=N-	216 (hajoten)
"	$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{N}-\text{H}$	"	Br-	"	"	
"	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{N}-\text{H}$	"	J-	"	"	
"	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{H}$	"	Br-	"	"	161(hajoten)
"	"	"	Cl-	"	"	143(hajoten)
"	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{N}-\text{H}$	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{N} \text{ --- } \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{H}$	"	"	"	"	
"	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-\text{N}-\text{H}$	"	"	"	-N=N-	148(hajoten)
"	"	"	J-	"	"	146 (haj.)
"	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}-\text{H}$	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{N} \text{ --- } \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	239 (haj.)
"	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{N}-\text{H}$	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	-N=N-	
"	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{N}-\text{H}$	"	Cl-	"	"	
"	"	"	J-	"	$\begin{array}{c} \text{N} \text{ --- } \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	$\text{N} \text{ --- } \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{H}$	"	Cl-	"	-N=N-	100(haj.)
"	$\text{N} \text{ --- } \text{C}_4\text{H}_3\text{N}-\text{N}-\text{H}$	"	Br-	"	"	151(haj.)
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N} \text{ --- } \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	

Kaava	R	R'	R''	R'''	A	Jp. [°C]
I		H-	Cl-	H-	-N=N-	153 (haj.)
"	"	"	J-	"	"	95
"	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$	"	Br-	"	"	
"	$\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$	"	Cl-	"	"	
"	"	"	Br-	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \qquad \\ \text{COOCH}_3 \text{ COOCH}_3 \end{array}$	
"		"	Cl-	"	-N=N-	204 (haj.)
"	"	"	Br-	"	"	206 (haj.)
"	$\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$	"	Br-	"	"	
"	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{-N} \text{ --- } \text{N-} \\ \qquad \\ \text{COOCH}_3 \text{ COOCH}_3 \end{array}$	

* asemaisomeeri

Esimerkki 6

A.



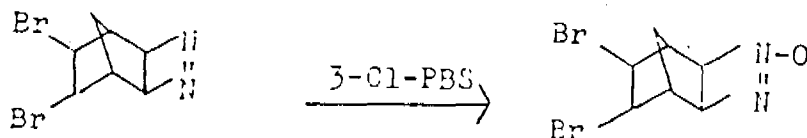
III

30 osaa yhdistettä III ja 43,5 osaa 3-klooriperbentsoehappoa (3-Cl-PBS, 70 %:sta) sekoitetaan 6 tunnin ajan 800 osassa 1,1,2-trikloorietaania 70°C :ssa. Jäähdyttämisen jälkeen suodattetaan liuos ja uutetaan kulloinkin 250 osalla kyllästettyä vesipitoista KJ +, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - ja NaHCO_3 -liuosta. Orgaaninen faasi kuivataan MgSO_4 :llä ja tiivistetään 25°C :ssa ja 15 torr:n paineessa. Jäännös pestään 100 osalla petrolieetteriä.

Saanto: 27,8 osaa (87 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 130°C (bentseeni/ligroiini).

B.



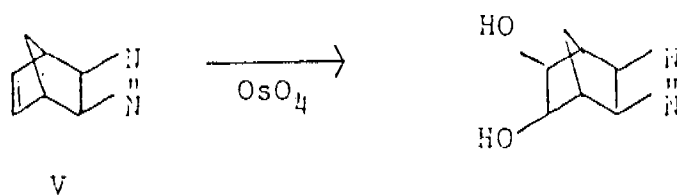
asemaisomeeri

1,5 osaa yhdisteen V dibromi-johdannaisesta ja 2,7 osaa 3-kloori-perbentsoehappoa (70 %:sta) sekoitetaan 2 tunnin ajan 20 osassa 1,1,2-trikloorietaania 70°C :ssa. Jäähdyttämisen jälkeen suodattetaan liuos ja uutetaan kulloinkin 30 osalla kyllästettyä vesipitoista KJ-, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - ja NaHCO_3 -liuosta. Orgaaninen faasi kuivataan MgSO_4 :lla ja tiivistetään 25°C :ssa ja 15 torr:n paineessa. Jäännös pestään 10 osalla petrolieetteriä.

Saanto: 1,2 osaa (78 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 116°C .

C.

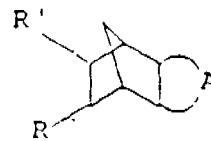
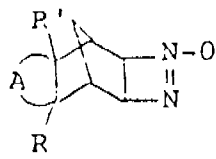
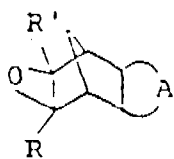


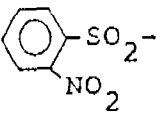
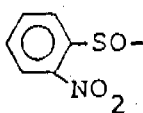
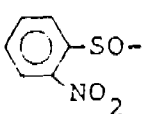
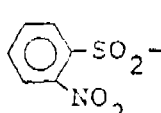
1,4 osaa yhdistettä V ja 3 osaa OsO_4 :ää sekoitetaan 50 osassa eetteriä 16 tunnin ajan. Jäännös imusuodatetaan ja sekoitetaan 3 osan manniittia ja 30 osan 10 prosenttista KOH:ta kanssa 3 tunnin ajan. Sen jälkeen uutetaan seosta 48 tunnin ajan 200 osalla dikloorimetaania. Orgaaninen faasi tiivistetään 30°C :ssa ja 20 mbar:ssa.

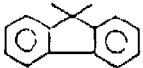
Saanto: 1,1 osaa (52 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 153, hajoten.

Vastaavasti kuten esimerkissä 6 valmistettiin seuraavia yhdisteitä:



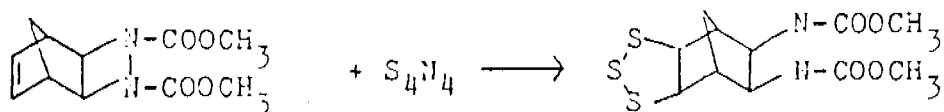
Kaava	R	R'	A	Jp. [°C]
I	H-	H-	-N=N-	169 (haj.)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \quad \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 \quad \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	77
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---N---C---} \end{array}$	
III	Cl-		-N=N-	145 (haj.)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
I	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \quad \\ \text{OCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	60
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---N=N---} \end{array}$	171
III	Cl-	Cl-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---N=N---} \end{array}$	*
"	"	CF ₃ -SO ₂ -	-N=N-	
"		Cl-	"	
I	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \quad \\ \text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	52
III	Cl-		$\begin{array}{c} \text{---N---N---} \\ \quad \quad \\ \text{COCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---N=N---} \end{array}$	199* (hajoten)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---N---C---} \end{array}$	*
"	"	CFCl ₂ -SO ₂ -	-N=N-	

Kaava	R	R'	A	Jp. [°C]
I	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{--N--} \quad \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{OC--N--C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	147
II	Br-	"	-O-	20 *
"	Cl-	"	"	*
III	$\text{O}_2\text{N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_2\text{--}$ $\quad \quad \text{CCl}_3$	Cl-	-N=N-	
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--N=N--} \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{--N--} \quad \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
II	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{--N--} \\ \\ \langle\bigcirc\rangle \\ \\ \text{Br} \end{array}$	235 (haj.)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
"	"	"		244 (haj.)
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2 \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
III	Cl-	$\text{O}_2\text{N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_2\text{--}$ $\quad \quad \text{CCl}_3$	$\begin{array}{c} \text{--N--} \quad \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--N--C--} \end{array}$	*
"	Cl	$\text{O}_2\text{N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO--}$ $\quad \quad \text{CCl}_3$	-N=N-	
II	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{--O--N=C--} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	160 (haj,)*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{--O--N--} \quad \text{CH--} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	*
III	CFCl ₂ -SO ₂ -	Cl-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--N=N--} \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{--N--} \quad \text{N--} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	

Kaava	R	R'	A	Jp. [$^{\circ}\text{C}$]
II	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N} - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N}=\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	198 (hajoten)*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N} - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N} - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N}=\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	196 (hajoten)*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} - \text{C} - \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	249 (hajoten)*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} - \text{C} - \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
III	Cl-	CF ₃ -SO ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N}=\text{N}- \end{array}$	*
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	
"	"	CFC ₁₂ -SO-		
"	"	"	$\text{N}=\text{N}-$	

Kaava	R	R'	Λ	Jp. [°C]
III	Cl-	CF ₃ -SO-	$\begin{array}{c} \text{---N} \text{---} \text{N---} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COCCH}_3 \end{array}$	
"	"	"	-N=N-	
"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---N=N---} \end{array}$	
"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{---C---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{---C---O-} \end{array}$	"	
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{---N---C---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{---N---C---O-} \end{array}$	"	
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---N---C---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---N---C---O-} \end{array}$	"	
"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{S} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{---N---C---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{S} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{---N---C---O-} \end{array}$	"	
"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P---O-} \end{array}$	"	
"	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P---O-} \end{array}$	"	
"	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{P---O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{P---O-} \end{array}$	"	

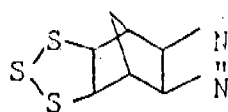
* Asemaisomeeri

Esimerkki 7

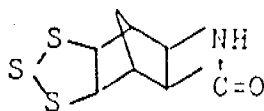
III

23,8 osaa yhdistettä III ja 18,4 osaa S₄N₄:ää kuumentaan 24 tunnin ajan 150 osassa tolueeniä 110°C:ssa. Jäähdyttämisen jälkeen haihdutetaan reaktioseos 0°C:ssa ja 5 torrin paineessa melkein kuiviin ja jäännös kiteytetään uudelleen ligroiinistä. Saanto: 18,4 osaa (55 % teoreettisesta määrästä). Jp. 210°C, hajoten.

Vastaavasti valmistettiin seuraavia yhdisteitä.

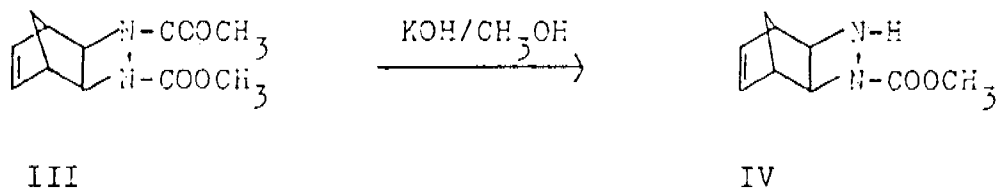


Jp. 125°C hajoten.



Esimerkki 8

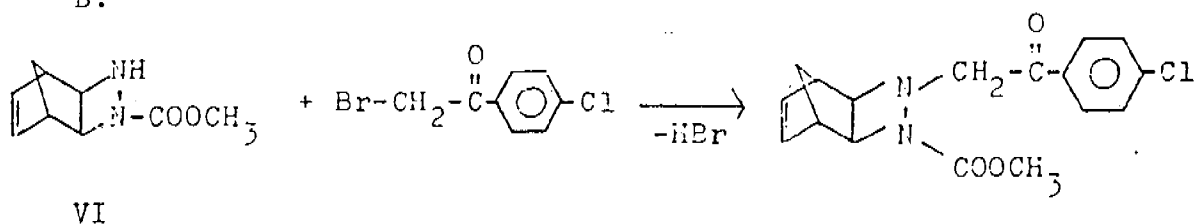
A.



60 osaan yhdistettä III ja 50 osaan metanolia tiputetaan sekoittaen 65°C:ssa liuos, jossa on 35 osaa KOH:ta 60 osassa metanolia. Reaktioseosta sekoitetaan lopuksi vielä 2 tunnin ajan 65°C:ssa. Sen jälkeen tislataan liuotin 50 mbar:ssa ja jäännös uutetaan useita kertoja yhteensä 1200 osalla eetteriä. Sen jälkeen kun eetteri on tislattu saadaan 38 osaa yhdistettä VI (85 % teoreettisesta määrästä).

(Jp. 94°C ligroiinistä)

B.



5 osaa yhdistettä VI, 7 osaa p-kloori-bromiasetofenonia ja 3 osaa soodaa sekoitetaan 150 osassa eetteriä 24 tunnin ajan 34°C:ssa. Sen jälkeen kun epäorgaaniset suolat on imusuodatettu pestään liuotin ja jäännös 50 osalla petrolieetteriä.

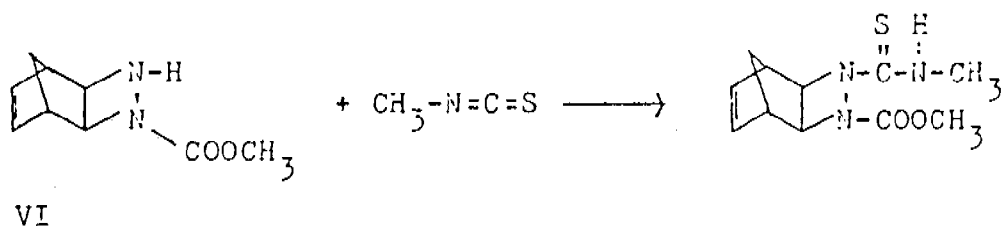
Saanto: 95, osaa (91 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 111°C (bentseeni/ligroiinistä).

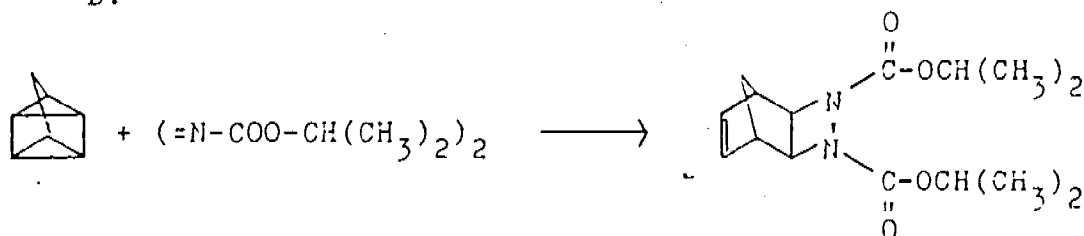
C. 17 osaa yhdistettä VI ja 8,7 osaa metyyllisinappiöljyä kuumennetaan 200 osassa bentseeniä 5 tunnin ajan 80°C :ssa. Sen jälkeen kun liuotin on tislattu pestään jäännös 100 osalla petroli-eetteriä.

Saanto: 25 osaa (97 % teoreettisesta määrästä).

Jp. 116°C (etanoli/ligroiinistä).



D.

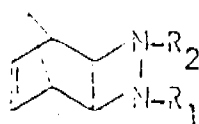


20 osaan kvadrisyklaania 100 osassa bentseeniä tipute-taan 80°C :ssa 40,5 osaa atsodikarbonihappo-di-isopropyyliesteriä. Sen jälkeen seosta kuumennetaan vielä 24 tunnin ajan 80°C :ssa ja lopuksi liuotin poistetaan tislaamalla 50 mbar:ssa.

Saanto: 58 osaa (98 % teoreettisesta määrästä)

Jp. 41°C .

Vastaavasti valmistettiin seuraavia yhdisteitä:



R_1	R_2	Jp. [$^{\circ}\text{C}$]
H-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \\ \text{---C---N---CH}_3 \end{array}$	163
$\text{---CH}_2\text{---CCCCCH}_3$	---CCCCCH_3	76
$\text{---SO}_2\text{---C}_6\text{H}_5$	"	130
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---Cl} \end{array}$	"	128
$\begin{array}{c} \text{O} \text{ H} \\ \parallel \quad \\ \text{---C---N---C}_6\text{H}_5 \end{array}$	"	141
$\begin{array}{c} \text{S} \text{ H} \\ \parallel \quad \\ \text{---C---N---C}_6\text{H}_5 \end{array}$	"	164 (Z)
$\begin{array}{c} \text{O} \text{ H} \\ \parallel \quad \\ \text{---C---N---CH}_3 \end{array}$	"	128
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	"	Kp. 100/1 mbar
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \\ \text{---C---S---CH}_2\text{---C---CCl}_2 \end{array}$	"	73
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---S---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5 \end{array}$	"	75
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \text{ H} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{---C---(CH}_2)_7\text{---C=C---(CH}_2)_7\text{---CH}_3 \end{array}$	"	-10
	"	135
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---C---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---C---} \end{array}$	98
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---O---C---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---O---C---} \end{array}$	12

Esimerkissä 8. ja taulukossa esitettyjä yhdisteitä voidaan käyttää lähtötuotteina vaikutusaine-syntheseille (vrt taulukot esimerkeissä 1,2,4,5,6 ja 7).

Uusilla vaikuttavilla aineilla on voimakas biologinen vaikutus kasveihin, so. ne vaikuttavat kasvien kasvuun, olkoon se sitten pituuskasvun estyminen, tai kasvien sisältämien aineiden konsentraation muuttuminen tai torjuttavien kasvien tuhoaminen hyötykasvien samanaikaisesti säästyessä.

Käyttö tapahtuu esimerkiksi suoraan ruiskutettavina liuoksina, jauheina, suspensioina tai dispersioina, emulsioina, öljydispersioina, tahnoina, pölytysaineina, siroteaineina, granulaatteina ruiskuttamalla, sumuttamalla, pölyttämällä, sirottelemalla tai kaatamalla. Käyttömuodot ovat kokonaan rippuvaisia käyttötaroituksista.

Suoraan ruiskutettavien liuosten, emulsioiden, tahnojen ja öljydispersioiden valmistuksessa tulevat kysymykseen mineraaliöljyfraktiot, joilla on keskimääräinen - korkea kiehumispiste, kuten kerosiini tai dieselöljy, edelleen hiilitervaöljyt jne., sekä kasvi- tai eläinkunnasta peräisin olevat öljyt, alifaattiset, sykliset ja aromaattiset hiilivedyt, esim. bentseeni, tolueeni, syklooli, parafiini, tetrahydronaftaliini, alkyloidut naftaliinit tai niiden johdannaiset, esim. metanoli, etanoli, propanoli, butanoli, kloroformi, hiilitetrakloridi, sykloheksanoli, sykloheksanoni, klooribentseeni, isoforoni, voimakkaasti pooliset liuottimet, esim. dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, N-metyylipyrrolidoni ja vesi.

Vesipitoisia käyttövalmisteita voidaan valmistaa emulsiokonsentraateista, tahnoista tai kostutettavissa olevista jauheista (ruiskutusjauheista), öljydispersioista lisäämällä vettä. Emulsioiden, tahnojen tai öljydispersioiden valmistamiseksi voidaan aineet homogenisoida sellaisenaan tai öljyyn tai liuottimeen liuotettuna, kostutus-, kiinnitys-, dispergointi- tai emulgointiaineiden avulla vedessä. Mutta vaikuttavasta aineesta voidaan myös valmistaa kostutus-, kiinnitys-, dispergointi- tai emulgointiaineita ja mahdollisesti liuottimista tai öljystä koostuvia konsentraatteja, jotka soveltuvat vedellä laimentamiseen.

Ulkopinta-aktiivisista aineista mainittakoon:

Ligniinisulfonihapon alkali-, maa-alkali- ja ammoniumsuolat,

naftaliinisulfonihapot, fenolisulfonihapot, alkyyliaryylisulfonaatit, alkyylisulfaatit, alkyylisulfonaatit, dibutyylinaftaliinisulfonihapon alkali- ja maa-alkalisuolat, lauryylieetterisulfaatti, rasva-alkoholisulfaatit, rasvahappoiset alkali- ja maa-alkalisuolat, sulfatoitujen heksadekanolien, heptadekanolien, oktadekanolien suolat, sulfatoidun rasva-alkoholiglykolieetterin suolat, sulfonoidun naftaliinin ja naftaliinijohdannaisten kondensaatiotuotteet formaldehydin kanssa, naftaliinin tai naftaliinisulfonihappojen kondensaatiotuotteet fenolin ja formaldehydin kanssa, polyoksietyleenioktyylifenolieetteri, etoksiloitu iso-oktyylifenoli-, oktyylifenoli-, nonyyllifenoli, alkyylifenolipolyglykolieetteri, tributyyllifenyylipolyglykolieetteri, alkyyliaryyli-polyeetterialkoholit, isotridekyylialkoholi, rasva-alkoholietyleenioksidi-kondensaatit, etoksiloitu risiiniöljy, polyoksietyleenialkyylieetteri, etoksiloitu polyoksipropyleeni, lauryylialkoholipolyglykolieetteriasetaali, sorbiittiesteri, ligniini, sulfiittijätelipeät ja metyylliselluloosa.

Jauheita, sirote- ja pölytysaineita voidaan valmistaa sekoittamalla tai jauhamalla vaikuttavat aineet yhdessä kiinteän kantaja-aineen kanssa.

Granulaatteja, esim. peite-, impregnointi- ja homogeenigranulaatteja voidaan valmistaa sitomalla vaikuttavat aineet kiinteisiin kantaja-aineisiin. Kiinteitä kantaja-aineita ovat esim. mineraalimaat kuten silikageeli, piihapot, kieselgeelit, silikaatit, talkki, kaoliini, attaclay, kalkkikivi, kalkki, liitu, talkki, punaruskea-keltainen savimaa, lössi, savi, dolomiitti, piimaa, kalsium- ja magnesiumsulfaatti, magnesiumoksidi, jauhetut muovit, lannoitteet, kuten esim. ammoniumsulfaatti, ammoniumfosfaatti, ammoniumnitraatti, virtsa-aineet ja kasvistuotteet, kuten viljanjauhot, puunkuoren puun- ja pähkinäkuorenjauhot, selluloosajauhe ja muut kiinteät kantaja-aineet.

Valmisteet sisältävät 0,1 - 95 paino-% vaikuttavaa ainetta, edullisesti 0,5 - 90 paino-%.

Seoksiin tai yksittäisiin vaikuttaviin aineisiin voidaan sekoittaa eri tyyppisiä öljyjä, herbisidejä, fungisidejä, sukkulamatomyrkkijä, hyönteismyrkkijä, bakteereja tappavia aineita, hivenaineita, lannoitteita, vaahdonestoaineita (esim. silikoneja) tai

kasvua sääteleviä aineita.

Eri tapauksissa voi keksinnönmukaisten aineiden sekoittaminen tai yhdistäminen muiden kasvua säätelevien vaikuttavien aineiden kanssa osoittautua edulliseksi, kuten mm. erilaisen kemiallisen rakenteen omaavien etyleeniämuodostavien aineiden kanssa (esim. fosfonihappojohdannaisten ja silaanien, etyylihydratsiinien kanssa) oniumyhdisteiden kanssa (esim. trimetyyliammoniumhydraatsonium- ja sulfoniumsuolojen kanssa, morfolinium-, piperidinium- ja pyridatsiniumyhdisteiden johdannaisten kanssa). Mielenkiintoisia ovat myös muut kasvua säätelevät aineet, mm. trifluorimetyylisulfonamido-p-asetotoluididien ryhmästä, maleiinihappohydratsidi, abskissiinihappojohdannaiset, klooratut fenoksirasvahapot, joilla on vastaavanlainen vaikutus kuin auksiinilla, sekä korkeampiarvoiset alkoholit ja rasvahappoesterit, joilla on spesifinen vaikutus kasvusolukon kudosisiin.

Keksinnönmukaisten aineiden käyttömäärä voi vaihdella. Käytetty määrä riippuu pääasiallisesti halutun tehon voimakkuudesta.

Käyttömäärä on yleensä 0,1 - 15 tai enemmän, edullisesti 0,2-6 kg vaikuttavaa ainetta/ha.

Ne vaikuttavat eri tavalla maanpinnan ylä- tai alapuolella kasvavien kasvien osien kasvuun ja jos käytetään tavallisia käyttökonsentraatioita on niiden lämmينverisiin kohdistuva toksisuus vähäinen.

Uudet aineet vaikuttavat kasvienkehityksen fysiologisiin toimintoihin ja niitä voidaan käyttää erilaisiin tarkoituksiin. Näiden vaikuttavien aineiden erilaiset vaikutukset ovat yleensä riippuvaisia käytön ajankohdasta, -ottaen huomioon siemenen tai kasvin kehitysaste-, sekä myös käytetyistä konsentraatioista.

Uusilla aineilla vaikutetaan vegetatiiviseen ja generatiiviseen kasvienkasvuun, sekä käytettäessä vastaavaa konsentraatiota myös itämiskykyyn.

Vegetatiiviseen kehitykseen kohdistuva vaikutus käsittää erityisesti kasvukorkeuden alenemisen, mikä saa aikaan sen, että lukuisat kasvit, erityisesti vilja, pysyvät paremmin pystyssä ja ne eivät myöskään mene niin helposti lakoon. Samanaikaisesti parantuu korsittuminen, mikä johtaa tähkäviljan suurempaan lukumäärään kutakin pinta-alayksikköä kohden.

Ruohon kohdalla alentunut kasvukorkeus saa aikaan tiheämmän, kestävämmän ruohopeitteen ja säästää ennenkaikkea useilta ruohonleikkauksilta. Tämä on taloudellisesti hyvin edullista koristenurmikoille, mutta myös katujen varrella ja puistoissa oleville nurmikentille. Tämän lisäksi on huomioitava, että rinnakkain kasvukorkeuden alenemisen kanssa tapahtuu klorofyllipitoisuuden lisääntymistä, minkä johdosta käsiteltyt ruohokentät, mutta myös muut kasvit saavat selvästi tummemman vihreän värin.

Vaikutus vegetatiiviseen kasvuun saa aikaan lukuisten kasvien, kuten esim. puuvillan ja soijan kohdalla kukkien ja hedelmien lukumäärän voimakkaan lisääntymisen.

Erityisesti on tähdennettävä sitä yllättävää ilmiötä, että keksinnön mukaisilla aineilla käsittely edistää juurien kasvua. Tämä johtaa veden ja ravintoaineiden menestyksellisempään hyväksikäyttöön kasvien käsittelyn johdosta; tällä tavoin ei kohoteta ainoastaan kuivuuden kestävyyttä vaan myös kylmän kestävyyttä (hallan kestävyyttä).

Monipuolisia ja laajoja ovat myös käyttömahdollisuudet hedelmä- ja koristekasviviljelmillä, sekä avomaa-viljelyksillä, mukaanluettuna asianmukainen vaikutus kasvillisuuteen kesantopelloilla, sekä lentokentillä ja harjoituskentillä.

Aineita voidaan samoin käyttää menestyksellisesti, jos halutaan vaikuttaa kukinta- ja kypsymistapahtumiin sekä myös erityisten kasvien kasvatuserämenetelmien yhteydessä.

Uudet aineet voivat myös vaikuttaa positiivisesti tärkeiden, kasvien sisältämien aineiden kuten sokerin ja proteiinien konsentraatioon.

Vaikutuksen laajuus ja voimakkuus ovat riippuvaisia erilaisista tekijöistä, erityisesti käyttöajasta-ottaen huomioon kasvin kehitysvaihe - ja käyttökonsentraatioista. Nämä tekijät ovat kuitenkin erilaisia aina kasvilajin ja toivotun tehon mukaisesti. Niinpä esim. nurmikoita käsitellään koko kasvuperiodin ajan; koristekasveja, joiden kohdalla tulee kohottaa kukinnan voimakkuutta ja kukkien lukumäärää, käsitellään sen sijaan ennen kukkaistutusten kehittymistä; kasveja, joiden hedelmiä käytetään tai hyväksikäytetään, käsitellään hyvissä ajoin ennen sadonkorjuuta. Tässä kuvatus yhdisteluokan erilaisilla johdannaisilla on herbisidisiä ominaisuuksia. Ne soveltuvat sen johdosta ei-toivotun kasvien kasvun poistamiseen ja tukahduttamiseen.

Esimerkki 9

Muutamien polysyklisten, typpipitoisten yhdisteiden vaikutus vehnän ja ohran pituuskasvuun.

Molempia kesviljalajeja - vehnää ("Opal") ja ohraa (laji "Union")-kasvatettiin talvella puolen vuoden ajan kasvihuoneolosuhteissa muovimaljoissa, joiden läpimitta oli 11,5 cm, turpeessa, jossa oli riittävästi ravintoaineita.

Maan käsittelyä varten (ennen orastamista tapahtuva käsittely) kaadettiin vaikuttavat aineet vesipitoisina valmisteina kahtena käyttömääränä kylvön jälkeen maan pintaan.

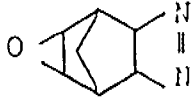
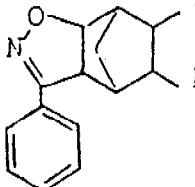
Lentien käsittely tapahtui ruiskuttamalla kasvit kasvukorkeuden ollessa 11 cm, vaikuttavien aineiden vesipitoisilla valmisteilla kahtena käyttömääränä.

Käsittelyllä aikaansaatu kasvukorkeuden lyheneminen määritettiin mittaamalla kasvien pituus kokeen lopussa 30 päivän kasvuajan päätyttyä ja kasvukorkeutta verrattiin käsittelemättömien kasvien kasvukorkeuteen.

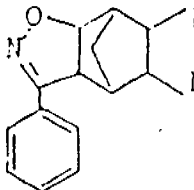
Tällöin voitiin osoittaa tutkittavien aineiden lyhentävä vaikutus. Vertausaineena käytettiin tunnettua vaikuttavaa ainetta N,N,N-trimetyyli-N- β -kloorietyyliammoniumkloridia (CCC, saksalainen patentti 12 94 734).

Yksittäiset tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa.

Vaikutus kesävehnän pituuskasvuun
Maaperän käsittely.

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	30,0	100
CCC	3	21,5	71,7
(tunnettu)	12	19,5	65,0
	3	21,5	71,7
	12	12,5	41,7
	3	20,0	66,7
	12	14,0	46,7

Vaikutus kesäohran pituuskasvuun
A. Maaperän käsittely.

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvinpituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	32,2	100
CCC	3	27,5	85,1
tunnettu	12	24,5	75,9
	3	25,0	77,4
	12	14,0	43,3
	3	24,5	75,9
	12	16,0	49,5

Esimerkki 10

Muutamien polysyklisen, typpipitoisten yhdisteiden vaikutus vehnän ja ohran pituuskasvuun.

Kesävehnää (laji "Opal") ja kesäohraa (laji "Union") kasvatettiin kasvihuoneolosuhteissa muovimaljoissa, joiden läpimitta oli 11,5 cm turpeessa, jossa oli riittävästi ravintoaineita.

Vaikuttavat aineet kaadettiin maaperän käsittelyä varten (ennen orastamista tapahtuva käsittely) vesipitoisina valmisteina kahtena käyttömääränä kylvön jälkeen aineen ulkopinnalle.

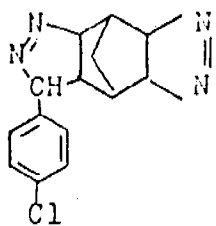
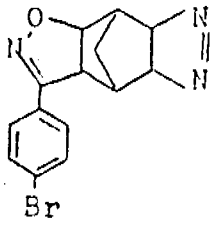
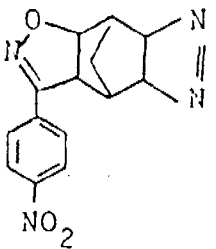
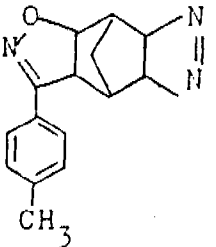
Lehtien käsittelyä varten ruiskutettiin testikasvit kasvukorkeuden ollessa 10 cm, vaikuttavien aineiden vesipitoisilla valmisteilla kahtena käyttömääränä.

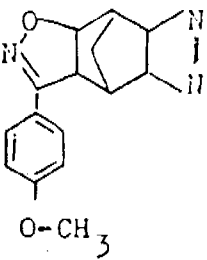
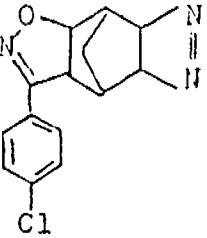
Kokeen päätyttyä mitattiin kasvien pituudet. Saadut arvot osoittavat tutkittujen vaikuttavien aineiden lyhentävän vaikutuksen. Vertausaineena käytettiin tunnettua vaikuttavaa ainetta β -kloorietyyli-fosfonihappoa (Ethephon, saksalainen patentti 16 67 968).

Yksittäiset tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa.

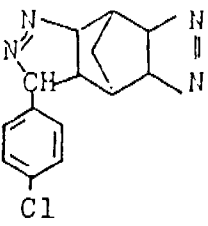
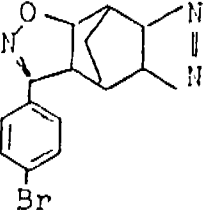
Vaikutus kesävehnän pituuskasvuun

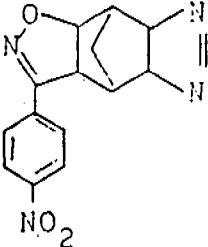
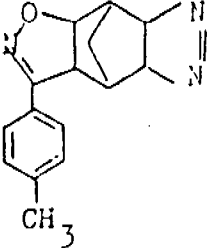
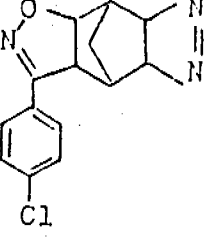
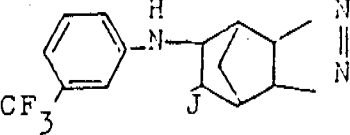
A maaperän käsittely

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	32,0	100
Ethephon	3	29,0	90,6
tunnettu	12	25,0	78,1
	3	17,0	53,1
	12	14,0	43,8
	3	26,5	82,8
	12	25,5	79,7
	3	25,5	79,7
	12	22,0	68,8
	3	23,5	73,4
	12	22,0	68,8

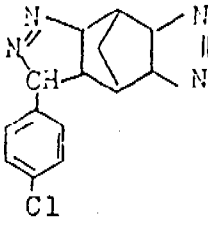
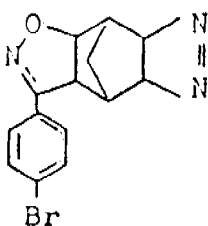
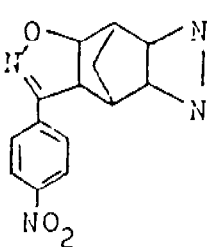
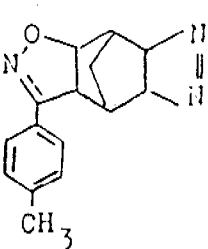
Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
	3	27,0	84,4
	12	24,5	76,6
	3	16,0	50,0
	12	15,0	46,9

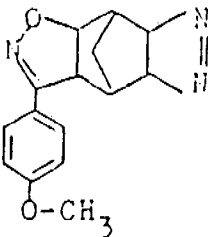
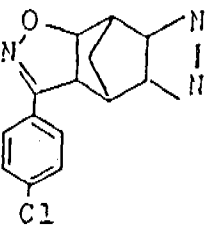
Vaikutus kesävehnän pituuskasvuun
B lehtien käsittely

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	32,8	100
Ethephon tunnettu	1,5	30,0	91,5
	6,0	25,0	76,2
	1,5	23,5	71,6
	6,0	22,0	67,1
	1,5	29,0	88,4
	6,0	27,5	83,8

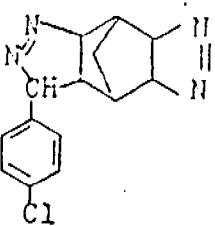
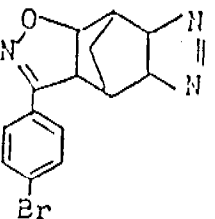
Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
	1,5	29,0	88,4
	6,0	27,0	82,3
	1,5	29,5	89,9
	6,0	27,5	83,3
	1,5	29,0	88,4
	6,0	27,0	82,3
	1,5	27,5	83,3
	6,0	25,5	77,7

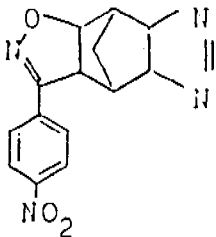
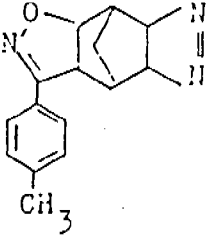
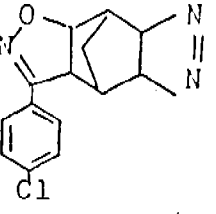
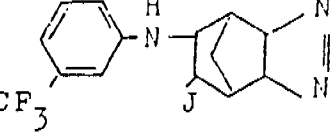
Vaikutus kesäohran pituuskasvuun
A maaperän käsittely

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	34,3	100
Etnephon	3	32,0	93,3
tunnettu	12	27,5	80,2
	3	22,0	64,1
	12	20,0	58,3
	3	28,0	81,6
	12	26,0	75,8
	3	27,0	78,7
	12	24,0	70,0
	3	25,0	72,9
	12	21,0	61,2

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
	3	30,0	87,5
	12	29,0	84,5
	3	26,0	75,8
	12	24,0	70,0

Vaikutus kesäohran pituuskasvuun
B lehtien käsittely

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvinpituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	22,0	100
Ethephon tunnettu	1,5	27,0	96,4
	6,0	24,5	87,5
	1,5	22,0	78,6
	6,0	19,5	69,6
	1,5	25,5	91,1
	6,0	25,0	89,3

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvinpituus cm	%
	1,5	25,0	89,3
	6,0	24,5	87,5
	1,5	25,5	91,1
	6,0	25,0	89,3
	1,5	26,0	92,9
	6,0	24,5	87,5
	1,5	25,0	89,3
	6,0	24,0	85,7

Esimrkki 11

Muutamien polysyklisten, typpipitoisten yhdisteiden vaikutus vehnän, ohraan ja rukiin pituuskasvuun.

Testikasveja - kesävehnää (laji "Opal"), kesäohraa ("Union") ja kesäruista ("Petkuser") - viljeltiin kasvihuoneolosuhteissa muovimaljoissa, joiden läpimitta oli 11,5 cm. Viljelyaineena käytettiin turvetta, jossa oli riittävästi ravintoaineita.

Kylvön jälkeen tapahtui maaperänkäsittely (ennen orastamista tapahtuva käsittely). Sitä varten kaadettiin vaikuttavat aineet vesipitoisina valmisteina neljänä käyttömääränä aineen ulkopinnalle.

Lehtienkäsittely suoritettiin ruiskuttamalla kasvit - kasvu-korkeuden ollessa 11 cm - vaikuttavien aineiden vesipitoisilla valmisteilla kolmena käyttömääränä.

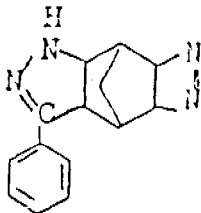
Kokeen lopussa osoitettiin havaittu, tutkittavien aineiden lyhentävä vaikutus mittaamalla kasvien pituus.

Vertausaineena käytettiin tunnettua vaikuttavaa ainetta N,N,N-trimetyyli-N- β -kloorietyyliammoniumkloridia (CCC, saksalainen patentti 12 94 734).

Yksittäiset tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa.

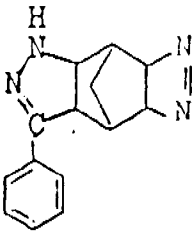
Vaikutus kesävehnän pituuskasvuun

Lehtien käsittely

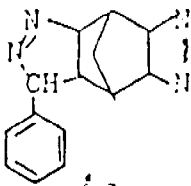
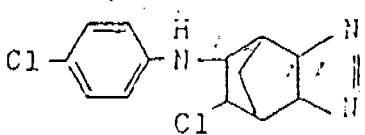
Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	30,8	100
CCC	0,75	27,5	89,3
tunnettu	1,50	26,0	84,4
	3,00	25,0	81,2
	0,75	26,5	86,0
	1,50	25,5	82,8
	3,00	24,0	77,9

Vaikutus kesäohran pituuskasvuun

A maaperän käsittely

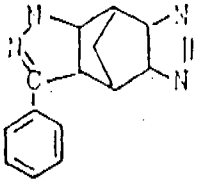
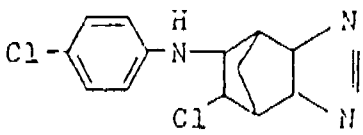
Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
	-	32,8	100
	0,75	29,5	89,9
	1,50	29,5	89,9
	3,00	27,5	83,8
	6,00	26,0	79,3
	0,75	32,0	97,6
	1,50	23,0	85,4
	3,00	27,0	82,3
	6,00	23,0	70,1

B lentien käsittely

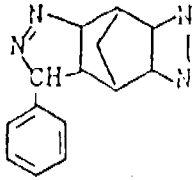
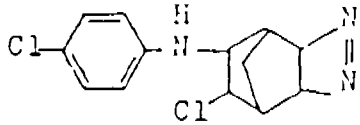
Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	27,8	100
CCC	0,75	27,5	98,4
tunnettu	1,50	27,0	97,1
	3,00	27,0	97,1
	0,75	23,5	84,5
	1,50	23,0	82,7
	3,00	21,5	77,3
	0,75	26,0	93,5
	1,50	25,5	91,7
	3,00	23,5	84,5

Vaikutus kesärukiin pituuskasvuun

A maaperän käsittely

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	32,3	100
CCC	0,75	31,5	97,5
tunnettu	1,50	30,5	94,4
	3,00	30,0	92,9
	6,00	28,5	88,2
	0,75	30,0	92,9
	1,50	26,5	82,0
	3,00	25,0	77,4
	6,00	23,0	71,2
	0,75	28,0	86,7
	1,50	27,0	83,5
	3,00	25,0	77,4
	6,00	23,0	71,2

B lehtien käsittely

Vaikuttava aine	Käyttömäärä kg/ha	Kasvin pituus	
		cm	%
Kontrolli (käsittelemätön)	-	28,5	100
CCC	0,75	27,0	94,7
tunnettu	1,50	25,5	89,5
	3,00	25,5	89,5
	0,75	23,0	80,7
	1,50	20,5	71,9
	3,00	20,5	71,9
	0,75	25,5	89,5
	1,50	24,5	86,0
	3,00	24,5	86,0

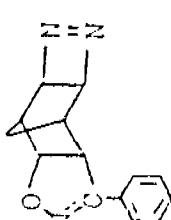
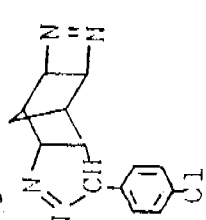
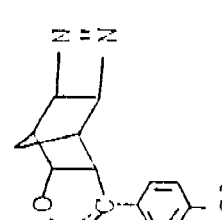
Esimerkki 12

Vaikutus ruohoon tai nurmikkoon

Kokeessa, joka suoritettiin suurilla astioilla, kylvettiin savimaahan ruohoa käyttäen seuraavaa standardi-sekoitusta: *Agrostis tenuis* 10 %, *Cynosurus cristatus* 10 %, *Festuca rubra* 15 %, *Lolium perenne* 35 % ja *Poa pratensis* 30 %. Lannoitus suoritettiin käyttäen 1,5 g N:ää ammonnitraattina ja 1 g P_2O_5 :tä sekundäärisenä kaliumfosfaattina. Kahden suoritettun niiton jälkeen ruiskutettiin vaikuttavia aineita eri suuruisissa käyttömäärissä kasvukorkeuden ollessa 4 cm tavanomaisella tavalla. 19 päivän kuluttua käsittelystä määritettiin kasvukorkeus ja viherrehun määrä. Päin vastoin kuin kontrollissa reagoivat käsitellyt kasvit erittäin voimakkaalla lyhenemisellä ja vastaavasti vähentyneellä viherrehun tuotannolla.

Seuraavasta taulukosta käy myös ilmi tutkittujen aineiden hyvä kesto vaikutus.

Vaikutus pituuskasvuun ja viherrehun määrään ruohon kohdalla

Vaikuttava aine	Käyttö- määrä kg/ha	1. niitto			2. niitto				
		Kasvukorkeus cm	suhteel- linen	tuorepaino g	suhteellinen	Kasvukorkeus cm	suhteellinen	tuorepaino g	suhteellinen
Kontrolli	-	21,8	100	134,2	100	20,0	100	90,6	100
	3,0	20,0	91,7	116,3	86,7	19,0	95,0	94,8	104,6
	6,0	17,0	78,0	101,1	75,3	16,5	82,5	85,2	94,0
	3,0	20,0	91,7	125,1	93,2	19,0	95,0	89,9	99,2
	6,0	18,0	82,6	119,0	88,7	19,0	95,0	92,2	101,8
	3,0	21,0	96,3	117,7	87,7	18,5	92,5	75,3	83,1
	6,0	18,5	84,9	114,0	84,9	17,0	85,0	72,1	79,6

Esimerkki 13

Kasvua säätelevän tai herbisidisen vaikutuksen määrittämiseksi suoritettut kokeet.

Uusien yhdisteiden vaikutuksen määrittämiseen käytettiin kasvi-huonekokeita, jotka suoritettiin seuraavan menetelmän mukaisesti: muoviset kukkaruukut, joiden sisältö oli 300 cm³ täytettiin savi-pitoisella hiekalla ja asetettiin sinne testikasvit lajien mukaan. Tällöin on kysymys siementen kylvöstä, vegetatiivisesti lisääntyvien lajien istuttamisesta tai ruukkukasvien valmistamisesta (esim. köynnsökasvi). Käyttäen ennen orastamista tapahtuvaa menetelmää levitettiin vaikuttavat aineet välittömästi kylvön jälkeen-veteen suspensoituna tai emulgoituna -hienoksi jakavien suuttimien avulla maanpinnalle. Ruukussa olevia viiniköynnöksiä käsiteltiin kaatamalla niiden päälle vastaavasti laimennettua liuosta. Orastamisen jälkeen tapahtuvassa käsittelyssä ruiskutettiin aineet, samoin kuten edellä esitettiin, vedessä testikasvien lehdille, jolloin ruiskutus osui myös vielä vapaaseen maanpintaan. Joissakin erikoistapauksissa levitettiin kiinteässä muodossa olevat vaikuttavat aineet vasta DMF:ään (dimetyyli-formamidiin) liuotettuna ja kokonaisliuosmäärän ollessa 400 l/ha vettä. Orastamisen jälkeen tapahtuvassa käsittelyssä kasvatettiin kasveja aina kasvumuodon mukaan koeastioissa, kunnes ne olivat 3-10 cm korkeita ja käsiteltiin niitä sen jälkeen. Ruo-hojen ollessa kysymyksessä niitettiin välillä kylvön jälkeen muodostunut ensimmäinen kasvusto ja vasta 2-3 päivän kuluttua niitosta käsiteltiin uutta kasvustoa. Testikasvien läpötilavaatimuksia noudatettiin sikäli, että ne asetettiin kasvihuoneen viileämpiin tai lämpimämpiin osiin. Koeperiodi oli 4-6 viikkoa. Tänä aikana kasveja hoidettiin ja arvioitiin niiden reaktio yksittäisten käsittelyjen suhteen.

Tutkittavien aineiden käyttömäärät ovat kg/ha aktiivista ainetta riippumatta käyttömenetelmästä tai käytetystä vesimäärästä.

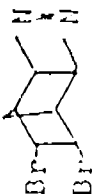
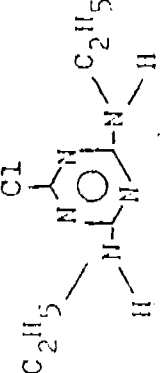
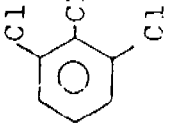
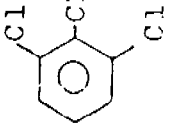
Tulkinnessa käytettiin skaalaa 0 - 100. Tällöin merkitsi 0 normaalia kulkua tai ei ollenkaan vahingoittumista tai ei estymistä, 100 merkitsi että kasvit eivät olleet ollenkaan orastaneet tai ne olivat täydellisesti kuolleet. Vaikutus kasvuun on eriteltävä tällöin haluttujen muutosten, jotka esiintyvät ilman mainittavia epäedullisia kasvimyrkkyllisiä ilmiöitä (esim. puhtaasti kasvusäätelävät vaikutukset) ja sellaisten muutosten välillä, joilla on kasvimyrkkyllinen herbisidinen karakteri.

Tulokset käyvät ilmi taulukoista. Ne esittävät yhdisteitä, joilla on erinomainen kasvusäätelevä ominaisuus ja aineita, joita voidaan käyttää herbisideinä.

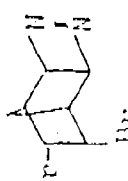
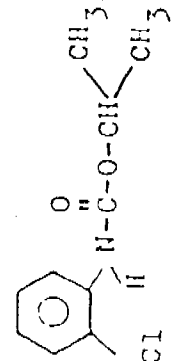
Kasvilajien lista.

<u>Latinalainen nimi</u>	<u>Saksalainen nimi</u>	<u>Englantilainen nimi</u>
<i>Alopecurus myosuroides</i>	Pellon puntarpää	Blackgrass
<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudaheinä	Bermudagrass
<i>Cyperus esculentus</i>	Maamanteli	Yellos nutsedge
<i>Datura stramonium</i>	Hulluruoho (yleinen)	Jimson weed
<i>Digitaria sanguinalis</i>	Verihirssi	Hairy crabgrass
<i>Echinochloa crus galli</i>	Kanahirssi	Barnyardgrass
<i>Euphorbia</i> spp. meist <i>E. geniculata</i>	Fyräkkilajit	Spurge family
<i>Eleusine indica</i>	-	Goosegrass
<i>Galium aparin</i>	Kierumatara	Catchweed bedstraw
<i>Ipomoea</i> spp. meist <i>I. lacunosa</i>		Morningglory
<i>Matricaria chamomilla</i>	Kamomilla saurio	Wild chamomile
<i>Panicum virgatum</i>	Hirssi	Switchgrass
<i>Poa annua</i>	Yksivuotinen kylänurmikko	Annual bluegrass
<i>Setaria faberii</i>	Telahirssi	Giant foxtail
<i>Sinapis alba</i>	Kelta-valko-sinappi	White mustard
<i>Solanum nigrum</i>	Mustakoiso- schatten	Black nightshade
<i>Sorghum halepense</i>	-	Johnsongrass
<i>Stellaria media</i>	Pihatähtimö	Chickweed

Taulukko - Ruukussa olevien viljelyviiniköynnösten sietokyky uusia yhdisteitä kohtaan kasvihuoneessa käytettäessä kaatomenetelmää

Yhdisteet	ka/ha	Versojen kasvun reaktio om	Ruukussa oleva viiniköynnös lehtivauriot
	4,0 8,0	14,7 13,3	ei mitään
	4,0 8,0	17,3 10,3	Lehtivihreän häviämisestä johtuvaa vaalenemista, kuoliota
 tunnettu	4,0 8,0	15,3 15,7	Lievää lehtivihreän häviämistä
 tunnettu			
käsittelenäton kontrolli		15,3	ei mitään

Taulukko - Torjuttavien kasvien poistaminen ja ehkäiseminen käytettäessä ennen orastamista ja orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää (VA, NA) kasvihuoneessa.

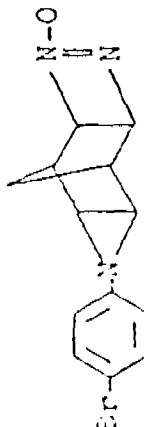
Yhdiste	kg/ha	Testikasvit ja vahingoittaminen %:ssa				
		Cyper. esc.	Echin. c.g.	Lam. spp.	Setar. spp.	Solan. nig.
	2,0 VA	20	50	95	100	95
	4,0 VA	55	80	95	100	95
	8,0 VA	70	90	95	100	95
	2,0 VA	0	88	72	40	85
	4,0 VA	0	90	90	100	85
	8,0 VA	0	95	95	100	90

tunnettu

0 = ei vahingoittumista

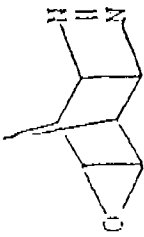
100 = kasvit kuolleet

Taulukko - Kasvun estyminen käytettäessä uusia yhdisteitä ja ennen orastamista tapahtuvaa menetelmää kasvihuoneessa

Yhdiste	kg/ha	Kasvun estyminen %:ssa orastamisen jälkeen	
	0,5 1,0 2,0 4,0	50 60 60 70	Kauttaaltaan hyvin lyhyeksi kasvaneet tiiviit, tummanvihreät kasvit
tunnettu	0,5 1,0 2,0 4,0	0 10 10 10	
$\left[\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \right] \text{Cl}^-$			

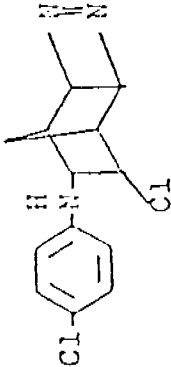
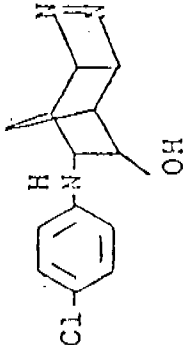
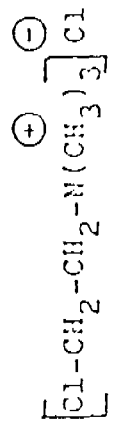
0 = ei estymistä 100 = ei kasvua

Taulukko - Vaikutus eri kasvien versojen kasvuun käytettäessä orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää kasvihuoneessa

Yhdiste	kg/ha	Verson pituus seuraavien kasvien kohdalla:		
		Arachys hypogaea	Oryza sativa	Poa pratensis
	1,0	10	16	x
	2,0	10	16	2 x
	4,0	10	16	2 x
				2
Kontrolli (käsittelemätön)		14	22	4
$\begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ tunnettu	1,0	12	22	4
	2,0	5	22	4
	4,0	5	22	4
tunnettu				
$\left[\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \right] \text{Cl}$	1,0	16	20	4
	2,0	16	20	4
	4,0	16	20	3

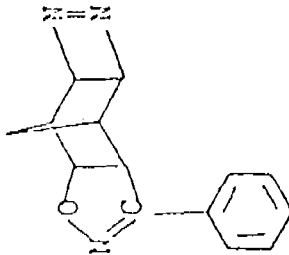
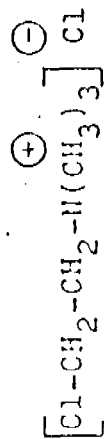
x tiettyä lehtien kärkeä

Taulukko - Vaikutus eri kasvien versojen kasvuun käytettäessä orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää kasvihuoneessa

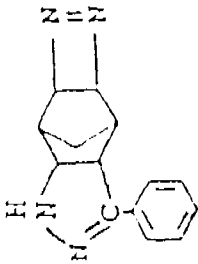
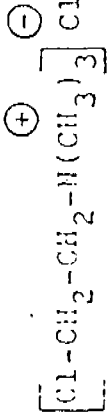
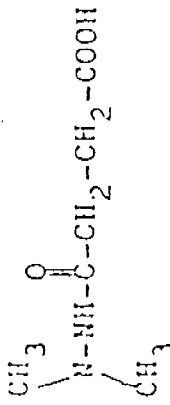
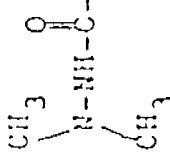
Rakennekaava	kg/ha	Verson pituus:			Hordeum vulgare	Poa pratensis
		Cynodon dactylon	Euphorbia geniculata			
	0,5	-	9		12,5	-
	1,0	5	9		12	-
	2,0	5	9		12	-
	0,5	-	-		16	-
	1,0	6	-		15	13
	2,0	6	-		14	13
 tunnettu	0,5	-	12,5		14	-
	1,0	7	13		14	20
	2,0	7	13		14	19
Käsittelynäön kontrolli	-	8	14		19	20

+ Siemenestä

Taulukko - Versojen kasvun estäminen kasvu säätelevillä aineilla käyttäen ennen orastamista - ja orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää kasvihuoneessa

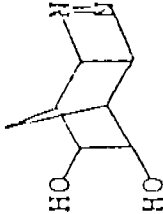
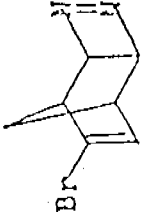
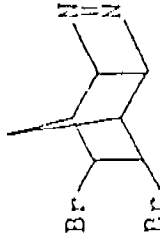
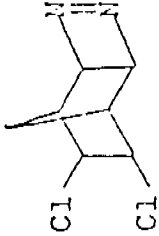
Rakenne	kg/ha	Testikasvit ja versojen kasvun estyminen %:ssa
		Euphorbia geniculata Medicago sativa
	0,5 VA	33
	1,0 VA	40
	2,0 NA	30
	4,0 NA	30
		20
		20
	0,5 VA	0
	1,0 VA	0
	2,0 NA	0
	4,0 NA	10
		0
		0
tunnettu		

Taulukko - Kasvua säätelevien aineiden vaikutus kasvien kasvuun kasvihuoneessa käytettäessä ennen orastamista (VA) ja orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää (NA).

Rakennekaava	kg/ha	Testikasvit ja versojen kasvun estyminen %:ssa					
		Arachys hypos.	Glycine max	Euphorbia genic.	Cynodon ^x dactyl.	Tritic. aestiv. vulg.	Poa prat.
	1,0 VA	10	10	10	10	30	60
	2,0 VA	10	25	30	10	30	60
	1,0 NA	20	-	-	13	10	60
	2,0 NA	30	-	-	25	20	60
	1,0 VA	0	0	0	0	20	0
	2,0 VA	0	0	0	0	20	0
	1,0 NA	0	0	0	0	30	0
	2,0 NA	0	0	0	0	30	0
	1,0 VA	50	0	0	-	-	-
	2,0 VA	50	0	0	-	-	-
	1,0 NA	30	-	-	20	-	-
	2,0 NA	30	-	-	20	-	-
 CH₃ CH₃ CH₃							

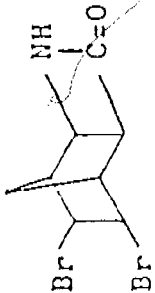
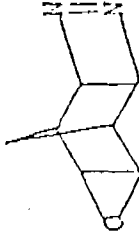
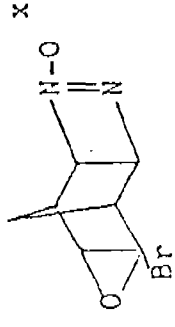
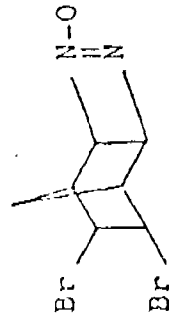
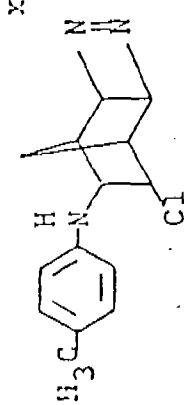
x siemenestä

Taulukko - Uusien yhdisteiden herbisidinen vaikutus kasviuoneessa käytettäessä ennen orastamista - (VA) ja orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää (NA)

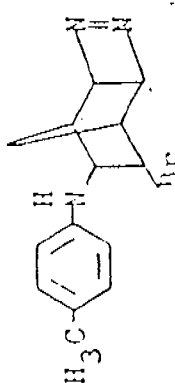
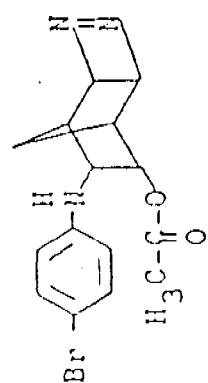
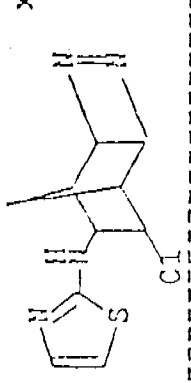
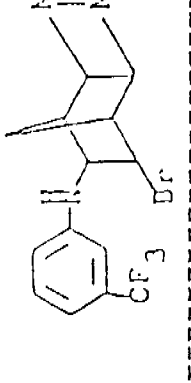
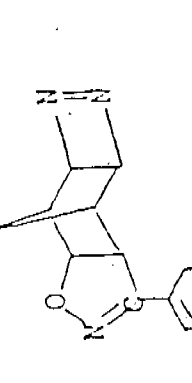
Yhdisteet	X	kg/ha	Testikasvit ja vahingoittuminen %:ssa					
			Lolium mult.	Sinapis alba	Menta piper. spp.	Viola tric.	Cynodon dact. (siemen)	Euph. gen.
	x	3,0 VA	90	80	-	-	-	-
		3,0 NA	95	-	100	100	95	-
		3,0 NA	-	100	-	-	-	-
		3,0 VA	40	70	-	-	-	-
		3,0 NA	100	100	-	-	-	-
		1,0 VA	-	-	-	-	100	90
		3,0 VA	100	100	-	-	-	-
		3,0 NA	60	80	-	-	-	-
		1,0 VA	-	-	-	-	90	70
		2,0 VA	-	-	-	-	100	95

x Dimetyyliformamidiin (DMF) liuottaminen ennen levitystä

Taulukko - Uusien yhdisteiden herbisidien vaikutus kasvihuoneessa käytettäessä ennen orastamista - (VA) tai orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää (NA)

Yhdisteet	kg/ha	Testikasvit ja vahingoittuminen %:ssa				
		Lolium mult.	Galium apar.	Ipom. spp.	Mentha piper.	Cynodon dact. alba (siemen)
	3,0 NA	95	70	95	40	-
	3,0 VA	95	-	-	-	90
	3,0 NA	100	60	100	100	-
	3,0 NA	-	30	100	40	-
	3,0 VA	80	-	-	-	80
	3,0 NA	85	40	60	95	-
	3,0 VA	80	-	-	-	100
	3,0 NA	100	75	100	100	-

x Dimetyyliformamidiin liuottaminen ennen levitystä

Yhdisteet	kg/ha	Lolium mult.	Galium apar.	Ipom. spp.	Mentha piper.	Cynodon dact. (sinen)	Sinapis alba
	x 3,0 VA	95	-	-	-	2 kg/ha	100
	3,0 NA	100	80	100	100	100	-
	x 3,0 VA	80	-	-	-	-	100
	3,0 NA	100	65	85	95	-	-
	x 3,0 NA	100	80	80	100	-	-
	x 3,0 VA	100	-	-	-	-	95
	3,0 NA	100	90	100	95	-	-
	x 3,0 VA	100	-	-	-	2 kg/ha	90
	3,0 NA	100	95	100	75	100	-

x, Dinetyyliformamidiin liuottaminen ennen levitystä

Esimerkki 14

20 paino-osaa vaikuttavaa ainetta 1. sekoitetaan hyvin 3 paino-osassa di-isobutyylinaftaliini-sulfonihapon natriumsuolaa, 17 paino-osassa jätelipeästä peräisin olevan ligniinisulfonihapon natriumsuolaa ja 60 paino-osassa jauhemaista piihappogeeliä, ja jauhetaan vasaramyllyssä. Jakamalla seos hienoksi 20 000 paino-osaan vettä saadaan ruiskutusliuos, joka sisältää 0,1 paino-% vaikuttavaa ainetta.

Esimerkki 15

3 paino-osaa yhdistettä 2. sekoitetaan perusteellisesti 97 paino-osan kanssa hienojakoista kaoliinia. Tällä tavoin saadaan pölytysaine, joka sisältää 3 paino-% vaikuttavaa ainetta.

Esimerkki 16

30 paino-osaa yhdistettä 2. sekoitetaan perusteellisesti seoksen kanssa, joka koostuu 92 paino-osasta jauhemaista piihappogeeliä ja 8 paino-osasta parafiiniöljyä, joka ruiskutettiin tämän piihappogeelin ulkopinnalle. Tällä tavalla saadaan vaikuttavan aineen valmistemuoto hyvällä kiinnittyvyydellä.

Esimerkki 17

40 paino-osaa vaikuttavaa ainetta. sekoitetaan perusteellisesti 10 osan kanssa fenolisulfonihappo-virtsaa-aine-formaldehydi-kondensaatin natriumsuolaa, 2 osan silikageeliä ja 48 osan vettä kanssa. Saadaan stabiili vesipitoinen dispersio. Laimentamalla 100 000 paino-osalla vettä saadaan vesipitoinen dispersio, joka sisältää 0,04 paino-% vaikuttavaa ainetta.

Esimerkki 18

20 osaa vaikuttavaa ainetta 1. sekoitetaan perusteellisesti 2 osan kanssa dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa, 8 osan kanssa rasva-alkoholipolyglykolieetteriä, 2 osan kanssa fenolisulfonihappo-virtsaa-aine-formaldehydi-kondensaatin natriumsuolaa ja 68 osan kanssa parafiinipitoista mineraaliöljyä. Saadaan stabiili öljymäinen dispersio.

Esimerkki 19

Sekoitetaan 90 paino-osaa yhdistettä 1. 10 paino-osan kanssa N-metyyli- α -pyrrolidonia ja saadaan liuos, joka soveltuu käytettäväksi pienen pienien tippojen muodossa.

Esimerkki 20

20 paino-osaa yhdistettä 2. liuotetaan seokseen, joka koostuu 80 paino-osasta ksylolia, 10 paino-osasta liitännäistuotetta, jossa on 8-10 moolia etyleenioksidia liittyneenä mooliin öljyhappo-N-monoetanoliamidia, 5 paino-osasta dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa ja 5 paino-osasta liitännäistuotetta, jossa on 40 moolia etyleenioksidia liittyneenä 1 mooliin risiiniöljyä. Kaatamalla ja jakamalla liuos hienoksi 100 000 paino-osaan vettä saadaan vesipitoinen dispersio, joka sisältää 0,02 paino-% vaikuttavaa ainetta.

Esimerkki 21

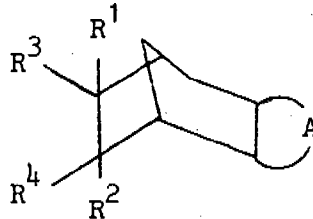
20 paino-osaa yhdistettä 1. liuotetaan seokseen, joka koostuu 40 paino-osasta sykloheksanonia, 30 paino-osasta isobutanolia, 20 paino-osasta liitännäistuotetta, jossa on 7 moolia etyleenioksidia liittyneenä 1 mooliin iso-oktyylifenolia ja 10 paino-osasta liitännäistuotetta, jossa on 40 moolia etyleenioksidia liittyneenä 1 mooliin risiiniöljyä. Kaatamalla ja jakamalla liuos hienoksi 100 000 paino-osaan vettä saadaan vesipitoinen dispersio, joka sisältää 0,02 paino-% vaikuttavaa ainetta.

Esimerkki 22

20 paino-osaa yhdistettä 1. liuotetaan seokseen, joka koostuu 25 paino-osasta sykloheksanolia, 65 paino-osasta mineraaliöljyfraktiota, jonka kiehumispiste on $210 - 280^{\circ}\text{C}$ ja 10 paino-osasta liitännäistuotetta, jossa on 40 moolia etyleenioksidia liittyneenä 1 mooliin risiiniöljyä. Kaatamalla ja jakamalla liuos hienoksi 100 000 paino-osaan vettä saadaan vesipitoinen dispersio, joka sisältää 0,02 paino-% vaikuttavaa ainetta.

Patenttivaatimus:

Kasvien kasvuun vaikuttava yhdiste, t u n n e t t u' siitä, että sillä on kaava



jossa R^1 on vety, R^2 on vety tai bromi, tai R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä lisäsidoksen, R^3 on halogeeni, hydroksyyli tai tähde $-\text{OCOCH}_3$, R^4 on halogeeni tai hydroksyyli tai tähde $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, jossa fenyyli-ryhmä voi olla substituoitu trifluorimetyyllillä, halogeenilla tai metyyllillä, tai R^4 on tähde $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$, tai R^3 ja R^4 ovat yhdessä $-\text{O}-$ tai $-\text{O}-\text{N}=\text{C}-$, jossa fenyyli-ryhmä voi olla substituoitu halogeenilla,

nitro-, metyyli- tai metoksiryhmällä, tai R^3 ja R^4 merkitsevät tähdettä $-\text{N}=\text{N}-\text{CH}-$,
 C_6H_5

$-\text{NH}-\text{N}=\text{C}-$ tai $=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, joissa fenyyli-ryhmä voi olla substituoitu halogeenilla,
 C_6H_5

A on $-\text{N}=\text{N}-$ tai $-\text{N}=\text{N}-$ tai $-\text{NH}-\text{CO}-$.

L. 11

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland 62305 107D 487/02

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland 2615878 107D 487/04

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 3953444 107D 237/26

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

*Journal of the American chemical
Society 91(1969) s. 5768-9 96(1974) s. 370-8*

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

Olli Parhikainen

Allekirjoitus