

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 954993 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **954993**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07D239/60
C07D409/12
A01N 43/54

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.04.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.10.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.10.1995**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **14.04.1994 PCT/EP1994/001156**
Internationell ansökan - International
application

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

23.04.1993 DE 4313413

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Baumann, Ernst, Dudenhofen, SAKSA, (DE)
2 • Rheinheimer, Joachim, Ludwigshafen, SAKSA, (DE)
3 • Vogelbacher, Uwe Josef, Ludwigshafen, SAKSA, (DE)
4 • Bratz, Matthias, Speyer, SAKSA, (DE)
5 • Meyer, Norbert, BRD, SAKSA, (DE)
6 • Gerber, Matthias, Limburgerhof, SAKSA, (DE)
7 • Wetshtalen, Karl-Otto, Germany, SAKSA, (DE)
8 • Walter, Helmut, Obrigheim, SAKSA, (DE)
9 • Rademacher, Wilhelm, Limburgerhof, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

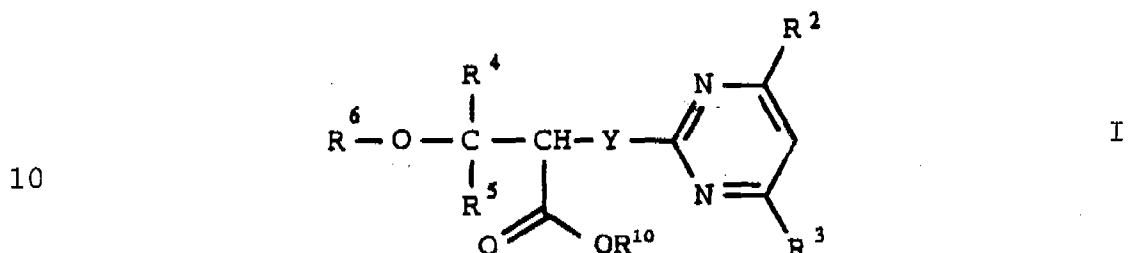
Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

3-(het)aryylioksi(tio)karboksyylihapojohdannaiset, menetelmä ja välit uotteet niiden valmistamiseksi
3-(het)aryloxi(tio)karboxylsydraderivat, förfarande och mellanprodukter för framställning av dem

**3-(het)aryylioksidikarboksyylihappojohdannaiset, niiden
käyttö ja menetelmä niiden valmistamiseksi**

Keksinnön kohteena on 3-(het)aryylioksidikarboksyylihappojohdannaiset, joilla on yleinen kaava



jossa

- 15 R^{10} on vety tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä,
 R^2 on C_1-C_4 -alkoksi,
 R^3 on C_1-C_4 -alkoksi,
 R^4 on furyyli- tai tienyyli-ryhmä, tai fenyyliryhmä,
joka voi olla substituoitu yhdellä tai useammalla
substituentilla, jotka on valittu ryhmästä halogeeni,
20 C_1-C_4 -alkyyli ja C_1-C_4 -alkoksi,
 R^5 on C_1-C_4 -alkyyli,
 R^6 on fenyyli, joka voi olla substituoitu yhdellä
tai useammalla substituentilla ryhmästä halogeeni, nitro,
hydroksi, C_1-C_4 -alkyyli, C_1-C_4 -alkoksi ja C_1-C_4 -alkyyli-
25 ja

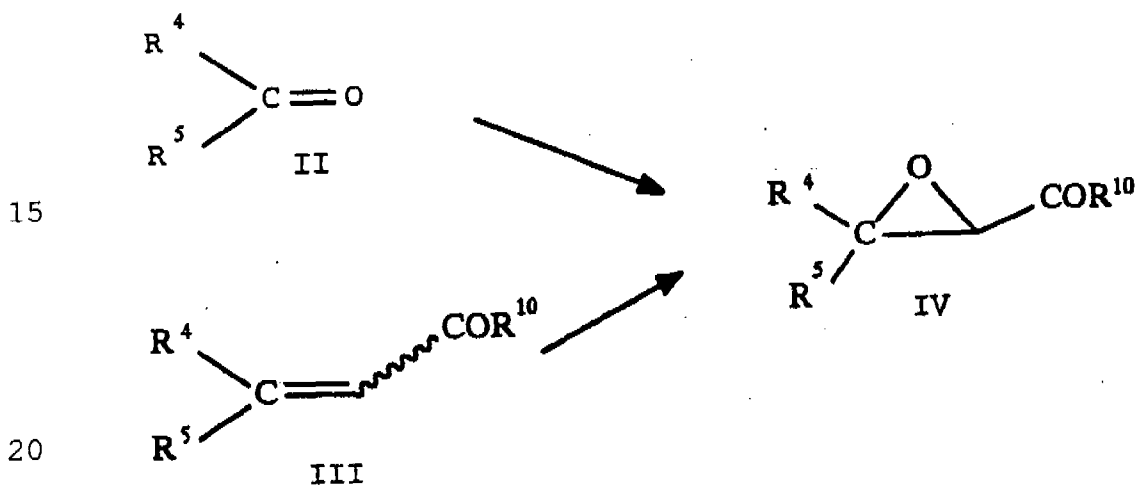
Y on rikki tai happi.

Tekniikan tasossa, esimerkiksi EP-patenttijulkai-
sussa 347 811, JP-patenttijulkaisussa 3 193 796, EP-pa-
tenttijulkaisuissa 400 741, 481 512, 517 215, julkaisussa:
30 Chem. Abs. (1993), 119, 139254e ja EP-patenttijulkaisussa
548 710 kuvataan vastaavanlaisia karboksyylihappojohdan-
naisia. Muun muassa kuvataan myös 3-alkoksijohdannaisia,
mutta ei kuitenkaan 3-(het)aryylioksi(tio)karboksyylihap-
pojohdannaisia. Tunnettujen yhdisteiden herbisidinen ja/
35 tai biosäätävä vaikutus ja selektiivisyys eivät kuiten-
kaan ole aina tyydyttäviä.

Keksinnön tehtävänä oli tämän vuoksi kehittää yhdisteitä, joilla on parempi selektiivisyys ja/tai biologinen vaikutus.

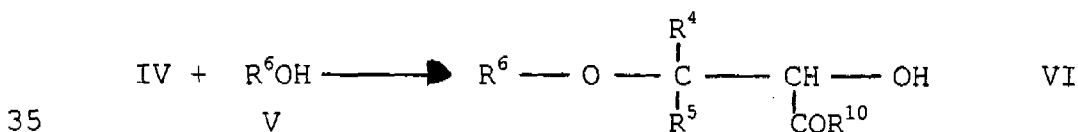
Nyt todettiin, että aluksi määritellyillä 3-(het)-aryylioksi(tio)karboksyylihappojohdannaisilla on erinomaisia herbisidisiä ja kasvien kasvua sääteleviä ominaisuuksia.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistus lähtee epoksiedeista IV, joita saadaan yleisesti tunnetulla tavalla aldehydeista tai ketoneista II



kuten esimerkiksi julkaisussa: " J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. painos, 1983, s. 862" on kuvattu, tai olefiineista III, kuten esim. julkaisussa:" ibid. s. 750" on kuvattu.

Yleisen kaavan VI mukaisia 3-(het)aryyli-oksi(tio)karboksyylihappojohdannaisia voidaan valmistaa siten, että yleisen kaavan IV mukaisten epoksidien annetaan reagoida yleisen kaavan V mukaisten (het)aryyli-oksiihdisteiden kanssa, jolloin R⁶ merkitsee samaa kuin patenttivaatimuksessa 1.



Tätä tarkoitusta varten yleisen kaavan IV mukaisia yhdisteitä kuumennetaan ylimäärän kanssa kaavan V mukaisia yhdisteitä, esim. 1,2 - 7, edullisesti 2 - 5 mooliekvivalentin kanssa yhdisteitä V 50 - 200 °C:een lämpötilaan, edullisesti 80 - 150 °C:seen. Reaktio voi myös tapahtua laimennusaineen läsnä ollessa. Tähän tarkoitukseen käytetään kaikkia, käytettyjä reagensseja kohtaan inerttejä liuottimia.

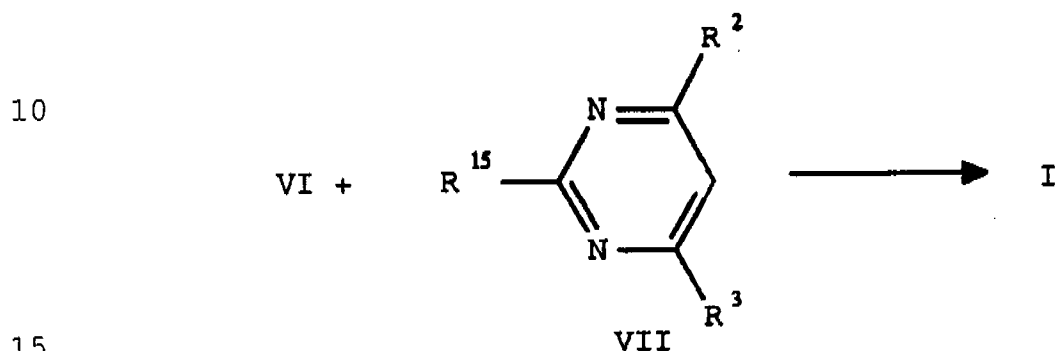
Esimerkkinä tällaisista liuottimista tai laimennusaineista ovat vesi, alifaattiset, alisykliset ja aromaattiset hiilivedyt, jotka voivat kulloinkin olla mahdollisesti kloorattuja, kuten esimerkiksi heksaani, sykloheksaani, petrolieetteri, ligroiini, bentseeni, tolueeni, ksyloli, metyleenikloridi, kloroformi, hiilitetrakloridi, etyleenikloridi ja trikloorietyleeni, eetterit, kuten esim. di-isopropyylieetteri, dibutyylieetteri, propyleenioksidit, dioksaani ja tetrahydrofuraani, ketonit, kuten esim. asetonit, metyylietyyliketonit, metyyli-isopropyyliketonit ja metyyli-isobutyryliketonit, nitriilit, kuten esim. asetoniitriili ja propionitriili, alkoholit, kuten esim. metanoli, etanoli, isopropanoli, butanoli ja etyleeniglykoli, esterit, kuten esim. etyyliasetaatit ja amyyliaasetaatit, happoamidit, kuten esim. dimetyyliformamidi ja dimetyyliasetamidi, sulfoksidit ja sulfonit, kuten esim. dimetyylisulfoksidi ja sulfolaani ja emäkset, kuten esim. pyridiini.

Jos käytetään liuotinta, niin tällöin reaktio tapahtuu 0 °C:n ja liuottimen tai liuotinseoksen kiehumispisteen välisellä lämpötila-alueella.

Reaktiokatalysaattorin läsnä olo voi olla edullista. Katalysaattoreina tulevat tällöin kyseeseen hapot ja Lewishapot. Esimerkkeinä näistä mainittakoon muun muassa rikkihappo, suolahappo, trifluorietikkahappo, booritrifluoridi-eetteraatit ja titaani(IV)-alkolaatit.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä, joissa Y on happi ja muilla substituentteilla on yleisessä kaavassa I ilmoi-

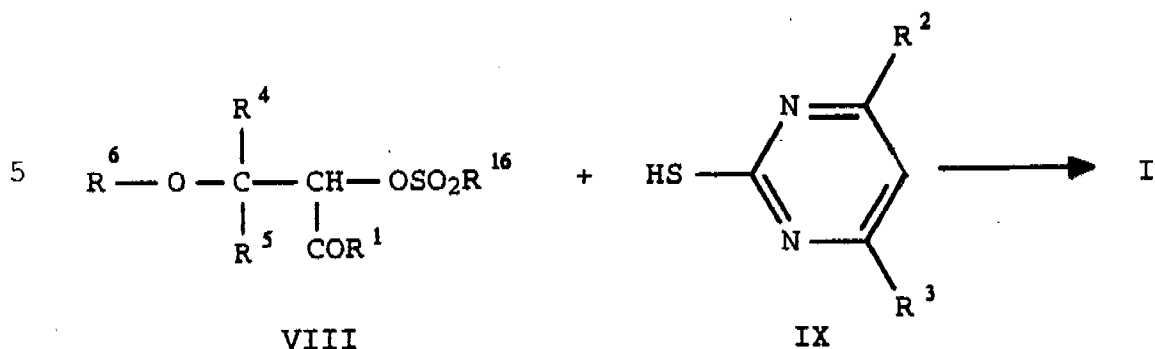
tettu merkitys, voidaan valmistaa esimerkiksi siten, että yleisen kaavan VI mukaisten 3-(het)aryylioksi-karboksylihappojohdannaisten, joissa substituentteilla on ilmoitettu merkitys, annetaan reagoida yleisen kaavan VII mukaisten yhdisteiden kanssa, joissa R^{15} on halogeeni tai $R^{16}-SO_2$, jolloin R^{16} on C_{1-4} -alkyyli, C_{1-4} -halogeenialkyyli tai fenyyli.



Reaktio tapahtuu jossakin edellä mainitussa inertissä laimennusaineessa sopivaa emästä lisäten huoneenlämpötilan ja liuottimen kiehumispisteen välisessä lämpötilassa.

20 Emäksenä voidaan käyttää alkali- tai maa-alkalimetallihydridiä, kuten natriumhydridiä, kaliumhydridiä tai kalsiumhydridiä, karbonaattia, kuten natrium- tai kaliumkarbonaattia, metallihydroksidia, kuten natrium- tai kaliumhydroksidia tai metalliorgaanista yhdistettä, kuten butyylilitiumia tai alkaliamidia, kuten litiumdi-isopropyyliamidia.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä, joissa Y on rikki ja muilla substituentteilla on yleisessä kaavassa I ilmoitettu merkitys, voidaan valmistaa esimerkiksi siten, että yleisen kaavan VIII mukaisten 3-(het)aryylioksi-karboksylihappojohdannaisten, joita saadaan tunnetulla tavalla yleisen kaavan VI mukaisista yhdisteistä ja joissa substituentteilla on edellä ilmoitettu merkitys, annetaan reagoida yleisen kaavan IX mukaisten yhdisteiden kanssa, joissa R^2 :lla ja R^3 :lla on yleisessä kaavassa I ilmoitettu merkitys.



10

Reaktio tapahtuu edullisesti jossakin edellä mainitussa inertissä laimennusaineessa sopivaa emästä lisäten huoneenlämpötilan ja liuottimen kiehumispisteen välisessä lämpötilassa.

15

Emäksenä voidaan käyttää edellä mainittujen ohella myös orgaanisia emäksiä, kuten trietyyliamiinia, pyridiiniä, imidatsolia tai diatsabisykloundekeenä.

20

Kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan myös valmistaa siten, että lähdetään vastaavista karboksyylihapoista, so. kaavan I mukaisista yhdisteistä, joissa R^1 on hydroksyyli, ja nämä muutetaan ensiksi tavanomaisella tavalla aktivoituviksi muodoksi, kuten halogenidiksi, anhydridiksi tai imidatsolidiksi ja tämän annetaan sitten reagoida vastaavan hydroksyyliyhdisteen HOR^{10} kanssa. Tämä reaktio voidaan suorittaa tavanomaisissa liuottimissa ja se vaatii usein emäksen lisäystä, jolloin kyseeseen tulevat edellä mainitut emäkset. Nämä molemmat vaiheet voidaan myös yksinkertaistaa esimerkiksi siten, että karboksyylihapon annetaan vaikuttaa hydroksyyliyhdisteeseen vettä lohkaisevan aineen, kuten karbodiimidin läsnä ollessa.

30

35

Tämän lisäksi kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa myös siten, että lähdetään vastaavien karboksyylihappojen suoloista, so. kaavan I mukaisista yhdisteistä, joissa R^1 on OM, jolloin M voi olla alkalimetallikationi tai maa-alkalimetallikationin ekvivalentti. Näiden

suolojen voidaan antaa reagoida useiden kaavan R^1-A mukaisten yhdisteiden kanssa, jolloin A on tavanomainen nukleofuginen poistuva ryhmä, esimerkiksi halogeeni, kuten kloori, bromi, jodi tai mahdollisesti halogeenilla, alkyylillä tai halogeenialkyylillä substituoitu aryyli- tai alkyylisulfonyyli, kuten tolueenisulfonyyli tai metyyli- sulfonyyli tai jokin muu ekvivalenttinen poistuva ryhmä. Kaavan R^1-A mukaiset yhdisteet, jotka sisältävät reaktiokykyisen substituentin A, ovat tunnettuja tai helposti saatavissa yleisen asiantuntemuksen mukaisesti. Tämä reaktio voidaan suorittaa tavanomaisissa liuottimissa ja se vaatii jälleen useimmiten emäksen lisäystä, jolloin kyseeseen tulevat edellä mainitut emäkset.

Biologisen vaikutuksen suhteen pidetään erityisen edullisina yleisen kaavan I mukaisia 3-(het)aryylioksi- karboksyylihappojohdannaisia, joissa R^2 ja R^3 merkitsevät metoksia. Edelleen edullisina pidetään kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa R^2 ja R^3 merkitsevät metoksia, Y merkitsee happea ja R^5 on C_{1-4} -alkyyli.

R^4 on erityisen edullisesti C_{1-4} -alkyyli, mahdollisesti substituoitu fenyyli tai furyyli tai tienyyli.

Esimerkkejä edullisina pidetyistä yhdisteistä on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko

R ¹⁰	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³
CH ₃	Fenyyli	CH ₃	Fenyyli	OCH ₃	OCH ₃
H	Fenyyli	CH ₃	Fenyyli	OCH ₃	OCH ₃
H	Fenyyli	CH ₃	Fenyyli	OCH ₃	OCH ₃
H	Fenyyli	i-propyyli	Fenyyli	OCH ₃	OCH ₃
H	CH ₃	CH ₃	Fenyyli	OCH ₃	OCH ₃
H	2-tienyyli	CH ₃	Fenyyli	OCH ₃	OCH ₃
CH ₃	2-fluorifenyyli	Etyyli	Fenyyli	OCH ₃	OCH ₃

Kaavan I mukaiset yhdisteet tai niitä sisältävät herbisidiset aineet sekä niiden ympäristön suhteen sopivat suolat, esimerkiksi alkalimetallien ja maa-alkalimetallien suolat voivat vaikuttaa viljelyksillä, kuten vehnä-, riisi-, maissi-, soija- ja puuvillaviljelyksillä vahingollisiin kasveihin erittäin hyvin, vahingoittamatta samalla viljelykasveja. Teho, joka esiintyy ennen kaikkea myös alhaisilla käyttömäärillä. Niitä voidaan käyttää esimerkiksi suoraan ruiskutettavina vesipitoisina liuoksina, jauheina, suspensioina, myös suuriprosenttisina, vesipitoisina, öljymäisinä tai muunlaisina suspensioina tai dispersioina, emulsioina, öljydispersioina, tahnoina, pölytteinä, siroteina tai rakeina, ruiskuttamalla, sumuttamalla, pölyttämällä, sirottamalla tai kaatamalla. Käyttömuodot määräytyvät käyttötarkoituksen mukaisesti; niiden tulee jokaisessa tapauksessa taata myös keksinnön mukaisten vaikuttavien aineiden mitä hienoin jakautuminen.

Kaavan I mukaiset yhdisteet soveltuvat yleisesti suoraan ruiskutettavien liuosten, emulsioiden, tahnojen tai öljydispersioiden valmistukseen. Inertteinä lisäaineina tulevat kyseeseen m.m. maaöljyfraktiot, joiden kiehumispiste on keskisuuri tai korkea, kuten kerosiini tai dieselöljy, edelleen kivihiilitervaöljyt sekä kasvi- tai eläinkunnasta peräisin olevat öljyt, alifaattiset, sykliiset ja aromaattiset hiilivedyt, esim. tolueeni, ksyloli, parafiini, tetrahydronaftaliini, alkyloidut naftaliinit tai niiden johdannaiset, metanoli, etanoli, propanoli, butanoli, sykloheksanoli, sykloheksanoni, klooribentseeni, isoforoni tai voimaakkasti pooliset liuotimet, kuten N,N-dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, N-metyylipyrrolidoni tai vesi.

Vesipitoisia käyttömuotoja voidaan valmistaa emulsiokonsentraateista, dispersioista, tahnoista, kostutettavista jauheista tai veteen dispergoitavista rakeista vettä lisäämällä. Emulsioiden, tahnojen tai öljydispersioiden

valmistamiseksi voidaan substraatit homogenoida veteen sellaisenaan tai öljyyn tai liuottimeen liuotettuna, kostutus-, kiinnitys-, dispergointi- tai emulgointiaineiden avulla. Mutta voidaan myös valmistaa vaikuttavasta aineesta, 5 ta, kostutus-, kiinnitys-, dispergointi- tai emulgointiaineesta ja mahdollisesti liuottimesta tai öljystä koostuvia konsetraatteja, jotka soveltuvat veden kanssa laimentamiseen.

Pinta-aktiivisina aineina tulevat kyseeseen aro- 10 maattisten sulfonihappojen, esim. ligniini-, fenoli-, naftaliini- ja dibutyylinaftaliinisulfonihapon sekä rasvahappojen alkali-, maa-alkali-, ammoniumsuolat, alkyyli- ja alkyyliaryylisulfonaatit, alkyyli-, lauryylieetteri- ja rasva-alkoholisulfaatit, sekä sulfatoitujen heksa-, hepta- 15 ja oktadekanolien sekä rasva-alhologlykolieetterien suolat, sulfonoidun naftaliinin ja sen johdannaisten kondensaatiotuotteet formaldehydin kanssa, naftaliinin tai naftaliinisulfonihappojen kondensaatiotuotteet fenolin ja formaldehydin kanssa, polyoksi-etyleenioktyylifenolieetterit, 20 etoksiloitu iso-oktyyli-, oktyyli- tai nonyylifenoli, alkyylifenoli-, tributyylifenyylipolyglykolieetteri, alkyyliaryylipolyeetterialkoholit, isotridekyylialkoholi, rasva-alkolietyylienoksidikondesaatit, etoksiloitu risiiniöljy, polyoksietyleenialkyylieetteri tai polyoksipropyleeni, 25 lauryylialkoholipolyglykolieetteriasetaatti, sorbitoliesteri, ligniini-sulfiittijätelipeät tai metyyliiselloosa.

Jauheita, sirotteita ja pölytteitä voidaan valmistaa sekoittamalla tai jauhamalla vaikuttavat aineet yhdessä 30 sä kiinteän kantaja-aineen kanssa.

Rakeita, esim. päällystys-, impregnointi- ja homogointirakeita voidaan valmistaa sitomalla vaikuttavat aineet kiinteisiin kantaja-aineisiin. Kiinteitä kantaja-aineita ovat mineraalimaat, kuten piihapot, silikageelit, 35 silikaatit, talkki, kaoliini, kalkkikivi, kalkki, liitu,

bolus, lössi, savi, dolomiitti, piimaa, kalsium- ja magnesiumsulfaatti, magnesiumoksidi, jauhetut polymeerit, lannoitteet, kuten ammoniumsulfaatti, ammoniumfosfaatti, ammoniumnitraatti, ureat ja kasvistuotteet, kuten viljajauhhot, puunkuori-, puu- ja pähkinäkuorijauhhot, selluloosajauhe tai muut kiinteät kantaja-aineet.

Valmisteet sisältävät yleensä 0,01 - 95 painoprosenttia, edullisesti 0,5 - 90 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta. Vaikuttavia aineita käytetään tällöin puhtausasteen ollessa 90 - 100 %, edullisesti 95 - 100 % (NMR-spektrin mukaan).

Esimerkkejä valmisteista ovat:

I. 20 paino-osaa yhdistettä nro 2.2 liuotetaan seokseen, joka koostuu 80 paino-osasta alkyloitua bentseeniä, 10 paino-osasta liitännäistuotetta, jossa on 8 - 10 moolia etyleenioksidia liittyneenä 1 mooliin öljyhappo-n-monoetanoliamidia, 5 paino-osasta dodekyylibentseenisulfonylhapon 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 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta.

II. 20 paino-osaa yhdistettä nro 2.2 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 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta.

III. 20 paino-osaa vaikuttavaa ainetta nro 2.2 liuotetaan seokseen, joka koostuu 25 paino-osasta sykloheksanonia, 65 paino-osasta mineraaliöljyfraktiota, jonka

kiehumispiste on 210 - 280 °C ja 10 paino-osasta liittännäistuotetta, jossa on 40 moolia etyleenioksidia liittyneenä 1 mooliin risiiniöljyä. Kaatamalla ja jakamalla liuos hienoksi 100 000 paino-osaan vettä, 5 saadaan vesipitoinen dispersio, joka sisältää 0,02 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta.

IV. 20 paino-osaa vaikuttavaa ainetta nro 2.2 sekoitetaan hyvin 3 paino-osan kanssa di-isobutyylinaftaliini- α -sulfonihapon natriumsuolaa, 17 paino-osan kanssa sulfiitti-jätelipeästä peräisin olevan ligniinisulfonihapon natriumsuolaa ja 60 paino-osan kanssa jauhemaista piihappogeeliä ja jauhetaan vasaramyllyssä. Jakamalla seos hienoksi 20 000 paino-osaan vettä, saadaan ruiskuteliuos, joka sisältää 0,1 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta. 10

V. 3 paino-osaa vaikuttavaa ainetta nro 2.2 sekoitetaan hyvin 97 paino-osan kanssa hienojakoista kaoliinia. Tällä tavalla saadaan pölyte, joka sisältää 3 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta. 15

VI. 20 paino-osaa vaikuttavaa ainetta nro 2.2 sekoitetaan perusteellisesti 2 paino-osan kanssa dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa, 8 paino-osan kanssa rasva-alkoholi-polyglykolieetteriä, 2 paino-osan kanssa fenoli-urea-formaldehydi-kondensatin natriumsuolaa ja 68 paino-osan kanssa parafiinista mineraaliöljyä. Saadaan 25 stabiili öljymäinen dispersio.

Herbisidisten aineiden tai vaikuttavien aineiden käyttö voi tapahtua käyttäen ennen orastamista tai orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää. Jos tietyt viljelykasvit sietävät vaikuttavia aineita huonommin, niin tällöin voidaan käyttää levitystekniikkaa, jossa herbisidiset aineet ruiskutetaan ruiskutuslaitteiden avulla siten, että herkkien viljelykasvien lehdet eivät mahdollisuuksien mukaan joudu kosketuksiin herbisidisten aineiden kanssa, kun taas vaikuttavat aineet pääsevät vaikuttamaan alla kasva- 30

vien ei-toivottujen kasvien lehtiin tai paljaaseen maan-
pintaan (post-directed, lay-by).

Vaikuttavien aineiden käyttömäärät ovat kulloinkin
aina torjuntakohteesta, vuodenajasta, kohdekasveista ja
5 kasvuvaiheesta riippuen 0,001 - 5 kg/ha, edullisesti
0,01 - 2 kg/ha aktiivista ainetta (a.S).

Ottaen huomioon käyttömenetelmien monipuolisuus
voidaan keksinnönmukaisia yhdisteitä tai niitä sisältäviä
aineita käyttää vielä lukuisissa viljelykasveissa ei-toi-
10 vottujen kasvien poistamiseksi. Kyseeseen tulevat esimer-
kiksi seuraavat viljelykset:

Allium cepa, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *As-
paragus officinalis*, *Beta vulgaris* spp. *altissima*, *Beta
vulgaris* spp. *rapa*, *Brassica napus* var. *napus*, *Brassica*
15 *napus* var. *napobrassica*, *Brassica rapa* var. *silvestris*,
Camellia sinensis, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoien-
sis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea*
canephora, *Coffea liberica*), *Coffea arabica* (*Coffea cane-
phora*, *Coffea liberica*), *Cucumis sativus*, *Cynodon dacty-*
20 *lon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fracaria vesca*,
Glycine max, *Gossypium hirsutum* (*Gossypium arboreum*, *Gos-
sypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Gossypium hir-*
sutum (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium*
vitifolium), *Gossypium hirsutum* (*Gossypium arboreum*, *Gos-*
25 *sypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus an-*
nuus, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupus*,
Ipomoea batatas, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usi-*
tatissimum, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus* spp., *Manihot*
esculenta, *Medicago sativa*, *Musa* spp., *Nicotiana tabacum*
30 (*N. rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus luna-*
tus, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus* spp., *Pisum*
sativum, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*,
Ribes sylvestre, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*,
Secale cereale, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (*S.*
35 *vulgare*), *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum*

aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

Kaavan I mukaiset yhdisteet voivat vaikuttaa käytännöllisesti katsoen kaikkiin kasvin kehitysvaiheisiin eri tavalla ja tämän vuoksi niitä käytetään kasvunsäätteinä. Kasvien kasvunsääteiden vaikutuksen monipuolisuus riippuu ennen kaikkea

- a) kasvilajista,
- b) käyttöajankohdasta, huomioon ottaen kasvin kehitysvaihe sekä vuodenajasta,
- c) käyttöpaikasta ja -menetelmästä (esim. siementen peittäminen, maaperän käsittely, lehtien käsittely tai runkoruiskutus puilla),
- d) säähän liittyvistä tekijöistä, esim. lämpötilasta, sademäärästä, tämän lisäksi myös päivän pituudesta ja valon voimakkuudesta,
- e) maaperän laadusta (lannoitus mukaan lukien),
- f) valmisteesta tai vaikuttavan aineen käyttömuodosta ja lopuksi
- g) aktiivisen aineen käyttöväkevyydestä.

Kaavan I mukaisten kasvien kasvunsääteiden eri käyttömahdollisuuksista kasvien viljelyssä, maataloudessa ja puutarhanhoidossa, mainitaan seuraavassa muutamia.

- A. Keksinnön mukaisesti käytettävillä yhdisteillä voidaan estää voimakkaasti kasvien vegetatiivista kasvua, mikä ilmenee erityisesti pituuskasvun vähenemisenä.

Käsiteltyjen kasvien kasvu on näin ollen jyvää; tämän lisäksi on havaittavissa lehtien tummaksi värjäytymistä.

- B. Edulliseksi osoittautuu käytännössä heinien sekä lakoontumiselle alttiiden viljelmien, kuten viljan, maisin, auringonkukan ja soijan kasvun alentunut intensiteetti. Tällöin aikaansaatu korren lyheneminen ja korrenvahvistuminen vähentävät tai poistavat kasvien "lakoontumi-

sen" vaaraa epäedullisissa sääolosuhteissa ennen sadonkorjuuta.

Tärkeätä on myös kasvunsääteiden käyttö pituuskasvun estämiseksi ja puuvillan kypsyamisajankohdan ajalliseksi muuttamiseksi. Tällä mahdollistetaan tämän tärkeän viljelykasvin täydellisesti koneellistettu korjuu.

Hedelmäpuiden ja muiden puiden kohdalla voidaan kasvunsääteillä säästää leikkauskustannuksissa. Tämän lisäksi hedelmäpuiden vuorottelu voidaan saada aikaan kasvunsääteillä.

Kasvunsääteitä käyttämällä voidaan myös lisätä tai estää kasvien sivulle haarautumista. Sillä on etunsa, jos esim. tupakkakasvien kohdalla pitää estää sivuversojen (kituversojen) muodostuminen lehtien kasvun hyväksi.

Kasvunsääteillä voidaan esimerkiksi talvirapsin kohdalla parantaa myös huomattavasti hallankestävyyttä. Tällöin estetään toisaalta pituuskasvu ja liian rehevän (ja siten erityisen hallanaran) lehti- tai kasvimassan kehittyminen. Toisaalta nuoret rapsikasvit pidetään kylvön jälkeen ja ennen talvipakkasten alkamista huolimatta suotuisista kasvuolosuhteista vegetatiivisessa kehitysvaiheessa. Siten eliminoidaan myös hallanvaara sellaisista kasveista, joilla on taipumusta kukinnan ennenaikaiseen vähentämiseen ja generatiiviseen vaiheeseen siirtymiseen. Myös muiden viljelmien, esim. talviviljan kohdalla on edullista, jos kasvusto suojataan hyvin käsittelemällä keksinnönmukaisilla yhdisteillä syksyllä, mutta ei anneta kasvaa liian reheväksi talvella. Täten voidaan ehkäistä hallanarkuus ja -suhteellisen vähäisen lehti- tai kasvimassan vuoksi - eri sairauksien (esim. sienitaudin) esiintyminen.

B. Kasvunsääteillä voidaan saada aikaan useampia satoja sekä kasvien osista että myös kasvien sisältämistä aineista. Niinpä on esimerkiksi mahdollista saada aikaan suurempia määriä nappuja, silmuja, kukkia, lehtiä, hedel-

miä, siemenjyviä, juuria ja mukuloita, sekä tämän lisäksi on mahdollista lisätä sokeripitoisuutta sokerijuurikkais-
sa, sokeriruo'ossa sekä sitrushedelmissä, kohottaa viljan
tai soijan proteiinipitoisuutta tai stimuloida kumipuita
5 maitiaisnestevirtauksen kiihdyttämiseksi.

Tällöin kaavan I mukaiset yhdisteet voivat lisätä satoja vaikuttamalla kasvien aineenvaihduntaan tai edistä-
mällä tai estämällä vegetatiivista ja/tai generatiivista kasvua.

10 C. Kasvien kasvunsääteillä voidaan lopuksi saavut-
taa sekä kehitysvaiheiden lyheneminen tai pidentyminen
että myös korjattujen kasvienosien kypsymisen nopeutuminen
tai hidastuminen ennen sadonkorjuuta tai sen jälkeen.

Taloudellista mielenkiintoa herättää esimerkiksi
15 sadonkorjuun helpottuminen, mikä on mahdollista siten,
että keskitetään ajallisesti hedelmien pudottamista tai
vähennetään sitrushedelmien, oliivien tai muiden siemen-,
kivi- ja kuorihedelmälajien puuhun tarttuvuutta. Sama me-
kanismi, mikä tarkoittaa, että edistetään kasvin hedelmä-
20 tai lehti- ja taimiosan välisen irtoavan kudoksen muodos-
tumista, on myös oleellinen hyötykasvien, kuten esimerkik-
si puuvillan hyvin kontrolloidulle lehtien pudottamiselle.

D. Kasvunsääteillä voidaan edelleen vähentää kasvien vedenkulutusta. Keksinnönmukaisia aineita käyttä-
25 mällä kastelukertoja voidaan vähentää ja täten hoito on
kustannuksiltaan edullisempaa, koska mm.

aukkojen avautumislääjyys pienenee,
muodostuu paksumpi epidermi eli kasveja peittävä
päällysketto ja kutikula eli vahakerros,
30 maaperän läpi juurtuminen paranee ja
tiiviimpi kasvu vaikuttaa edullisesti kasvuston
pienilmastoon eli mikroilmastoon.

Kaavan I mukaiset yhdisteet soveltuvat hyvin viljelykasvien, kuten ohran, rapsin ja vehnän korren-
35 lyhentämiseen.

Keksinnön mukaisesti käytettävät kaavan I mukaiset vaikuttavat aineet voidaan lisätä viljelykasveihin sekä siemenestä alkaen (siementen peittäusaineena) että myös maaperän kautta, so. juurien läpi sekä - erityisen edullisesti - ruiskuttamalla lehden kautta.

Vaikuttavan aineen käyttömäärä ei ole kasvien hyvän siedettävyyden vuoksi kriittinen. Optimaalinen käyttömäärä vaihtelee kulloinkin aina torjuntakohteen, vuodenajan, kohdekasvien ja kasvuvaiheiden mukaan.

Siementen käsittelyssä tarvitaan yleensä vaikuttavia aineita 0,001 - 50 g, edullisesti 0,01 - 10 g/kg siemeniä kohti.

Lehti- ja maaperäkäsittelyssä pidetään yleensä riittävänä 0,001 - 10 kg/ha, edullisesti 0,01 - 3 kg/ha, erityisesti 0,01 - 0,5 kg/ha.

Vaikutusspektrin laajentamiseksi ja synergistisen vaikutuksen saavuttamiseksi voidaan kaavan I mukaisiin yhdisteisiin sekoittaa useita muiden herbisidien tai kasvua säätelevien vaikutusaineryhmien edustajia ja ne voidaan levittää yhdessä. Sekoituspartnereina tulevat esimerkiksi kyseeseen diatsiinit, 4H-3,1-bentsoksatsiini johdannaiset, bentsoitiadiatsinonit, 2,6-dinitroaniliinit, N-fenyylikarbamaatit, tiolikarbamaatit, halogeenikarboksylihapot, triatsiinit, amidit, ureat, difenyylietterit, triatsinonit, urasiilit, bentsofuraanijohdannaiset, sykloheksaani-1,3-dionijohdannaiset, jotka sisältävät 2-asemassa esim. karboksi- tai karbiminoryhmän, kinoliinikarboksylihapojohdannaiset, imidatsolinonit, sulfonamidit, sulfonyyliureat, aryylioksi- tai heteroaryylioksi-fenoksi-propionihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit ja muut.

Tämän lisäksi voi olla hyödyllistä levittää kaavan I mukaiset yhdisteet yksinään tai yhdistelmänä muiden herbisidien kanssa sekä myös yhdessä sekoitettuna muiden kasvinsuojeluaineiden kanssa, esimerkiksi tuholaisten torjuntaan tai kasvitauteja aiheuttavien sienien tai bakteerien

torjuntaan soveltuvien aineiden kanssa. Mielenkiintoista on edelleen sekoittuvuus mineraalisuolaliuosten kanssa, joita käytetään ravinto- ja hivenaineiden puutostilojen poistamiseen. Voidaan myös lisätä ei-fytotoksisia öljyjä ja öljykonsentraatteja.

Valmistusesimerkit

Yleisen kaavan VI mukaisten yhdisteiden synteesi

Esimerkki 1

3-fenoksi-3-fenyyli-2-

10 hydroksivoihappometyyliesteri

28,2 g (0,3 mol) fenolia ja 19,2 g (0,1 mol) 3-fenyyli-2,3-epoksivoihappometyyliesteriä kuumennetaan yhdessä 6 tunnin ajan 100 °C:ssa. Sen jälkeen, kun ylimäärä fenolia on tislattu erilleen korkeavakuuissa ja jäännös on puhdistettu kromatografisesti silikageelillä käyttäen heksaani/etikkaesteriseoksia, saadaan 17,9 g heikosti keltaista öljyä.

Saanto: 62,5 %.

Esimerkki 2

20 3-(4-bromifenyyli)oksi-3-fenyyli-2-hydroksivoihappometyyliesteri

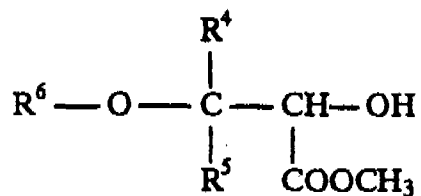
51,9 g (0,3 mol) 4-bromifenolia ja 19,2 g (0,1 mol) 3-fenyyli-2,3-epoksivoihappometyyliesteriä sekoitetaan 8 tuntia 100 °C:ssa ja 12 tuntia huoneenlämpötilassa. Sen jälkeen, kun ylimäärä fenolia on tislattu erilleen, jäännös puhdistetaan välähdyskromatografian avulla (silikageeli, n-heksaani-etikkaesteri 9:1). Saadaan 7,2 g valkoista kiinteätä ainetta.

30 Saanto: 20 %

Sp.: 133 - 135 °C

Vastaavasti valmistettiin taulukossa 1 mainittuja yhdisteitä:

Taulukko 1

Kaavan VIa mukaiset välituotteet, joissa R¹ on CH₃

	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Sp. [°C]
1.1	Fenyyli	Fenyyli	Metyyli	Öljy
1.2	4-bromifenyyli	Fenyyli	Metyyli	130-133
1.3	Fenyyli	Metyyli	Metyyli	
1.4	Fenyyli	Fenyyli	i-pro-pyyli	
1.5	2-fluorifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	
1.6	3-fluorifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	Öljy
1.7	4-fluorifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	Öljy
1.8	4-kloorifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	
1.9	4-nitrofenyyli	Fenyyli	Metyyli	
1.10	4-metyylife- nyyli	Fenyyli	Metyyli	Öljy
1.11	Fenyyli	2-fluorife- nyyli	Metyyli	
1.12	Fenyyli	3-metoksi- fenyyli	Metyyli	
1.13	Fenyyli	4-i-propyy- lifenyli	Metyyli	
1.14	Fenyyli	2-metyyli- fenyyli	Metyyli	
1.15	Fenyyli	3-nitrofe- nyyli	Metyyli	
1.16	Fenyyli	4-bromife- nyyli	Metyyli	
1.17	Fenyyli	2-furyyli	Metyyli	

	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Sp. [°C]
1.18	Fenyyli	2-tienyyli	Metyyli	Öljy
1.19	Fenyyli	3-furyyli	Metyyli	
1.20	Fenyyli	3-tienyyli	Metyyli	
1.21	3-metyyllife- nyyli	Fenyyli	Metyyli	Öljy
1.22	2-metyyllife- nyyli	Fenyyli	Metyyli	Öljy
1.23	4-i-propyyli- fenyyli	Fenyyli	Metyyli	Öljy
1.24	Fenyyli	4-kloorife- nyyli	Metyyli	Öljy

Yleisen kaavan I mukaisten yhdisteiden synteesi:

Esimerkki 3

**3-fenoksi-3-fenyyli-2-(4,6-dimetoksi-pyrimidin-2-
yyli)oksi-voihappo-metyyliesteri**

4,4 g (15,4 mmol) 3-fenoksi-3-fenyyli-2-hydroksi-
vohappometyyliesteriä (yhdiste 1.1) liuotetaan 40 ml:aan
dimetyylliformamidia ja tähän lisätään 0,46 g (18,4 mmol)
natriumhydridiä. Sekoitetaan 1 tunti ja sitten tähän lisä-
tään 3,4 g (15,4 mmol) 4,6-dimetoksi-2-metyyllisulfonyyli-
pyrimidiiniä. Sen jälkeen, kun on sekoitettu 24 tuntia
huoneenlämpötilassa, hydrolysoidaan varovasti 10 ml:lla
vettä, pH saatetaan etikkahapolla arvoon 5 ja liuotin tisl-
lataan korkeavakuumissa. Jäännös liuotetaan 100 ml:aan
etikkaesteriä, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaa-
tilla ja liuotin tislataan. Jäännökseen lisätään 10 ml
metyyli-t-butyylieetteriä ja muodostunut sakka imusuodate-
taan. Kuivaamisen jälkeen jäljelle jää 1,6 g valkoista
jauhetta.

Saanto: 24,5 %

Sp.: 143 - 145 °C.

Esimerkki 4**3-fenoksi-3-fenyyli-2-(4,6-dimetoksyrimidin-2-yyli)oksivoihappo**

1,3 g 3-fenoksi-3-fenyyli-2-(4,6-dimetoksyrimidin-2-yyli)oksivoihappometyyliesteriä (esimerkki 3) liuotetaan 20 ml:aan MeOH:ta ja 40 ml:aan tetrahydrofuraania ja tähän lisätään 3,7 g 10-%:ista NaOH-liuosta. Sekoitetaan 6 tuntia 60 °C:ssa ja 12 tuntia huoneenlämpötilassa, liuotin tislataan korkeavakuuissa ja jäännös liuotetaan 100 ml:aan vettä. Reagoimaton esteri uutetaan etikkaesterillä. Tämän jälkeen vesifaasin pH saatetaan laimennetulla suolahapolla arvoon 1 - 2 ja uutetaan etikkaesterillä. Sen jälkeen kun on kuivattu magnesiumsulfaatilla ja liuotin on tislattu, jää jäljelle 1,0 g valkoista jauhetta.

Saanto: 79,7 %

Sp.: 50 - 55 °C.

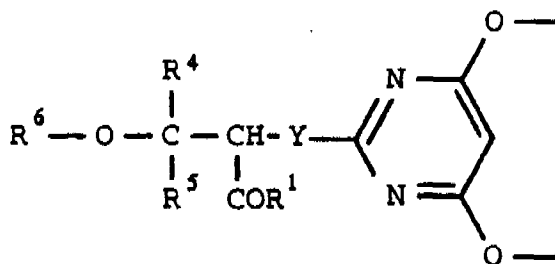
Esimerkki 5**3-fenoksi-3-fenyyli-2-[(4,6-dimetoksyrimidin-2-yyli)tio]vohappometyyliesteri**

7,2 g (25 mmol) 3-fenoksi-3-fenyyli-2-hydroksivohappometyyliesteriä (yhdiste 1.1) liuotetaan 50 ml:aan dikloorimetaania, tähän lisätään 3 g (30 mmol) trietyyliamiinia ja sekoittaen tiputetaan 3,2 g (28 mmol) metaanisulfonihappokloridia. Sekoitetaan 2 tuntia huoneenlämpötilassa, pestään vedellä, kuivataan magnesiumsulfaatilla ja haihdutetaan vakuuissa. Jäännös liuotetaan 100 ml:aan DMF:ää ja 0 °C:ssa tämä tiputetaan suspensioon, jossa on 12,9 g (75 mmol) 4,6-dimetoksyrimidiini-2-tiolia ja 8,4 g (100 mmol) natriumvetykarbonaattia 100 ml:ssa DMF:ää. Sen jälkeen, kun on sekoitettu 2 tuntia huoneenlämpötilassa ja edelleen 2 tuntia 60 °C:ssa, kaadetaan 1 litraan jäävettä ja muodostunut sakka imusuodatetaan. Kuivaamisen jälkeen jäljelle jää 4,2 g valkoista jauhetta.

Saanto: 38 %.

Vastaavasti, kuten edellä olevissa esimerkeissä, valmistettiin taulukossa 2 mainittuja yhdisteitä.

Taulukko 2



Esim. nro	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Sp. [°C]
2.1	Fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	O	100-103
2.2	Fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	O	50-55
2.3	Fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	S	
2.4	Fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	S	
2.5	Fenyyli	Fenyyli	i-pro-pyyli	OCH ₃	O	
2.6	Fenyyli	Fenyyli	i-pro-pyyli	OH	O	
2.7	Fenyyli	Metyyli	Metyyli	OCH ₃	O	
2.8	Fenyyli	Metyyli	Metyyli	OH	O	
2.9	4-bromi-fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	O	130-135
2.10	4-bromi-fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	O	155-160
2.11	2-fluo-rifenyy-li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	O	128-134
2.12	2-fluo-rifenyy-li	Fenyyli	Metyyli	OH	O	170-171
2.13	3-fluo-rifenyy-li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	O	85-90
2.14	3-fluo-rifenyy-li	Fenyyli	Metyyli	OH	O	167-169

Esim. nro	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Sp. [¹³ C]
2.15	4-fluo- rifeny- li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	115- 116
2.16	4-fluo- rifeny- li	Fenyyli	Metyyli	OH	0	122- 125
2.17	4-kloo- rifeny- li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	Öljy
2.18	4-kloo- rifeny- li	Fenyyli	Metyyli	OH	0	94-98
2.19	4-metyy- lifeny- li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	100- 114
2.20	4-metyy- lifeny- li	Fenyyli	Metyyli	OH	0	Öljy
2.21	4-nitro- fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	
2.22	4-nitro- fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	0	
2.23	Fenyyli	2-fluo- rife- nyyli	Metyyli	OCH ₃	0	130- 132
2.24	Fenyyli	2-fluo- rife- nyyli	Metyyli	OH	0	194- 195
2.25	Fenyyli	3-me- toksi- fenyy- li	Metyyli	OCH ₃	0	Öljy
2.26	Fenyyli	3-me- toksi- fenyy- li	Metyyli	OH	0	Öljy
2.27	Fenyyli	4-i- propyy- life- nyyli	Metyyli	OCH ₃	0	
2.28	Fenyyli	4-i- propyy- life- nyyli	Metyyli	OH	0	

5

10

5

10

15

Esim. nro	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Sp. [°C]
2.29	Fenyyli	4-bro- mife- nyyli	Metyyli	OCH ₃	0	129- 131
2.30	Fenyyli	4-bro- mife- nyyli	Metyyli	OH	0	Öljy
2.31	Fenyyli	2-fu- ryyli	Metyyli	OCH ₃	0	
2.32	Fenyyli	2-fu- ryyli	Metyyli	OH	0	
2.33	Fenyyli	3-fu- ryyli	Metyyli	OCH ₃	0	
2.34	Fenyyli	3-fu- ryyli	Metyyli	OH	0	
2.35	Fenyyli	2-tie- nyyli	Metyyli	OCH ₃	0	
2.36	Fenyyli	2-tie- nyyli	Metyyli	OH	0	
2.37	Fenyyli	3-tie- nyyli	Metyyli	OCH ₃	0	
2.38	Fenyyli	3-tie- nyyli	Metyyli	OH	0	
2.39	3-metty- lifenny- li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	155
2.40	3-metty- lifenny- li	Fenyyli	Metyyli	OH	0	100- 101
2.41	4-i-pro- pyylife- nyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	130- 131
2.42	4-i-pro- pyylife- nyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	0	230
2.43	Fenyyli	4-kloo- rife- nyyli	Metyyli	OCH ₃	0	143- 144
2.44	Fenyyli	4-kloo- rife- nyyli	Metyyli	OH	0	90-92

Esim. nro	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Sp. [°C]
2.45	Fenyyli	2-me- tyyli- fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	179- 180
2.46	Fenyyli	2-me- tyyli- fenyyli	Metyyli	OH	0	
2.47	2-metyy- lifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	95- 114
2.48	2-metyy- lifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	OH	0	80-85
2.49	Fenyyli	4-me- tyyli- fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	110- 112
2.50	Fenyyli	4-me- tyyli- fenyyli	Metyyli	OH	0	156- 157
2.51	Fenyyli	3-me- tyyli- fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	Öljy
2.52	Fenyyli	3-me- tyyli- fenyyli	Metyyli	OH	0	158- 160
2.53	4-metok- sifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	157- 158
2.54	4-metok- sifenyy- li	Fenyyli	Metyyli	OH	0	106- 107
2.55	Fenyyli	4-fluo- rife- nyyli	Metyyli	OCH ₃	0	160- 165
2.56	Fenyyli	4-fluo- rife- nyyli	Metyyli	OH	0	99- 100
2.57	4-metyy- litiofe- nyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	160- 163
2.58	4-metyy- litiofe- nyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	0	248- 250

5

10

Esim. nro	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Sp. [°C]
2.59	4-t-but- yylylife- nyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	106- 110
2.60	4-t-but- yylylife- nyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	0	250
2.61	Fenyyli	Fenyyli	Etyyli	OCH ₃	0	115- 117
2.62	Fenyyli	Fenyyli	Etyyli	OH	0	84-85
2.63	4-ase- toksi- fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OCH ₃	0	157- 159
2.64	4-hyd- roksi- fenyyli	Fenyyli	Metyyli	OH	0	80-90

Käyttöesimerkit:

a) Herbisidinen vaikutus

10 Kaavan I mukaisten 3-(het)aryylioksi(tio)karboksyyli-
lihappojohdannaisten herbisidinen vaikutus osoitettiin
seuraavilla kasvihuonekokeilla:

15 Viljelyastioina käytettiin muovisia kukkaruukkuja,
joissa oli savipitoista hiekkaa, joka sisälsi noin 3,0 %
humusta substraattina. Testikasvien siemenet kylvetään
aina lajien mukaaan erikseen.

20 Ennen orastamista tapahtuvassa käsittelyssä veteen
suspendoidut tai emulgoidut vaikuttavat aineet levitettiin
suoraan kylvön jälkeen hienoksi jakavien suuttimien avul-
la. Astiat kasteltiin kevyesti itämisen ja kasvun edistä-
miseksi ja tämän jälkeen peitettiin läpinäkyvillä muovi-
suojuksilla, kunnes kasvit olivat kasvaneet. Tämä peittä-
minen saa aikaan testikasvien yhdenmukaisen itämisen, mi-
käli vaikuttavat aineet eivät vaikuttaneet haitallisesti
25 siihen.

Orastamisen jälkeen tapahtuvassa käsittelyssä tes-
tikasvien annetaan kasvaa aina kasvumuodon mukaan ensiksi
3 - 15 cm:n kasvukorkeuteen ja vasta sitten käsitellään

veteen suspendoiduilla tai emulgoiduilla vaikuttavilla aineilla. Tätä varten testikasvit joko kylvetään suoraan ja kasvatetaan samoissa astioissa tai ne kasvatetaan ensiksi itiökasveina erikseen ja siirretään koeastioihin
 5 joitakin päiviä ennen käsittelyä. Orastamisen jälkeen tapahtuvassa käsittelyssä käyttömäärä on 0,5 tai 0,25 kg/ha aktiivista ainetta.

Kasveja pidettiin aina lajien mukaan 10 - 25 °C:n tai 20 - 35 °C:n välisissä lämpötiloissa. Koeperiodi kes-
 10 tää 2 - 4 viikkoa. Tänä aikana kasveja hoidettiin ja arviointiin niiden reaktio yksittäisten käsittelyjen suhteen.

Arviointi tapahtui arviointiasteikon 0 - 100 mukaan. Tällöin 100 merkitsee, että kasvit eivät ole ollen-
 kaan aloittaneet kasvua tai ainakin maanpäällisten versojen osat ovat täydellisesti tuhoutuneet ja 0 merkitsee,
 15 että minkäänlaista vioittumista ei ole tapahtunut tai normaalia kasvun kulkua.

Kasvihuoneissa käytetyt kasvit koostuvat seuraavista lajeista:

20	Latinalainen nimi	Englantilainen nimi
	Amaranthus retroflexus	redroot pigweed
	Polygonum persicaria	redshank
	Solanum nigrum	black nightshade
	Saksalainen nimi	Suomalainen nimi
25	Zuruckgekrummter Fuchsswanz	revonhäntä
	Flohknöterich	hanhentatar
	Schwarzer Nachtschatten	musta koiso

Käytttäten 0,5 ja 0,25 kg/ha aktiivista ainetta
 30 orastamisen jälkeen tapahtuvassa menetelmässä voidaan esimerkillä nro 2.2 torjua erittäin hyvin leveälehtisiä ei-toivottuja kasveja.

b) Biosäätelävä vaikutus

Kaavan I mukaisten 3-(het)aryylioksi(tio)karboksyyli-
 35 lihappojohdannaisien kasvua säätelevä vaikutus määritetään

pituusmittauksella, jolloin testikasvien kasvatus ja käsittely suoritettiin edellä kuvatulla tavalla. Kokeiden tulkinta tapahtui siten, että käsiteltyjen kasvien kasvukorkeutta verrattiin käsittelemättömien kasvien kasvukorkeuteen.

Kokeiden tulokset ovat yhteenkoottuina seuraavissa taulukoissa 3 - 7.

Taulukko 3

Kesävehnä "Ralli", orastamisen jälkeen tapahtuva lehtienkäsittely

Esimerkki nro	Annos kg/ha	Suhteelliset kasvu- korkeudet
käsittelemätön	-	100
15 2,17	0,1	88
2,19	0,1	94
2,64	0,1	89
2,59	0,5	76
2,55	0,5	82
20 2,50	0,5	89
2,62	0,5	78
2,60	0,5	83
2,61	0,5	81
2,56	0,5	77
25		

Taulukko 4

Kesävehnä "Ralli", orastamisen jälkeen tapahtuva
lehtienkäsittely

Esimerkki nro		Annos kg/ha	Suhteelliset
5	kasvu-		korkeudet
	käsittelemätön	-	100
	2,26	1,5	85
		0,75	92
10		0,375	98
		0,1875	100
		1,5	70
		0,75	79
		0,375	91
15		0,1875	-
	2,54	1,5	49
		0,75	64
		0,375	70
		0,1875	94
20	2,58	1,5	64
		0,75	76
		0,375	76
		0,1875	94
	2,57	1,5	67
25		0,75	67
		0,375	79
		0,1875	85
30	Esimerkki nro	Annos kg/ha	Suhteelliset kasvu- korkeudet
	2,59	1,5	40
		0,75	40
		0,375	79
		0,1875	88
35	2,62	1,5	73
		0,75	73
		0,375	79
		0,1875	92
40	2,60	1,5	85
		0,75	89
		0,375	95
		0,1875	100

Taulukko 5

Kesäohra "Alexis", orastamisen jälkeen tapahtuva
lehtienkäsittely

	Esimerkki nro	Annos kg/ha	Suhteelliset kasvu- korkeudet
5	käsittelemätön	-	100
	2,26	0,75	83
		0,375	86
		0,1875	96
10		0,0937	96
	2,30	1,5	63
		0,75	70
		0,375	83
		0,1875	-
15	2,54	1,5	43
		0,75	53
		0,375	66
		0,1875	86
	2,58	1,5	76
20		0,75	80
		0,375	100
		0,1875	-
	2,57	1,5	60
		0,75	86
25		0,375	86
		0,1875	86
	2,59	1,5	70
		0,75	80
		0,375	90
30		0,1875	93
	2,62	1,5	73
		0,75	83
		0,375	83
		0,1875	87
35	2,42	0,5	84
		0,25	89
		0,125	95
		0,0625	-
	2,59	0,5	86
40		0,25	95
		0,125	95
		0,0625	95

Taulukko 6

Kesärapsi "Petranova", orastamisen jälkeen tapah-
tuva lehtienkäsittely

	Esimerkki nro	Annos kg/ha	Suhteelliset kasvu- korkeudet
5	käsittelemätön	-	100
	2,17	0,1	74
	2,19	0,1	77
	2,39	0,1	77
10	2,63	0,1	92
	2,64	0,1	90
	2,51	0,5	69
	2,23	0,5	69
	2,43	0,5	66
15	2,53	0,5	69
	2,44	0,5	69
	2,57	0,5	83
	2,55	0,5	60
	2,50	0,5	72
20	2,62	0,5	81
	2,60	0,5	72
	2,61	0,5	96
	2,56	0,5	87

Taulukko 5

Kesäohra "Alexis", orastamisen jälkeen tapahtuva
lehtienkäsittely

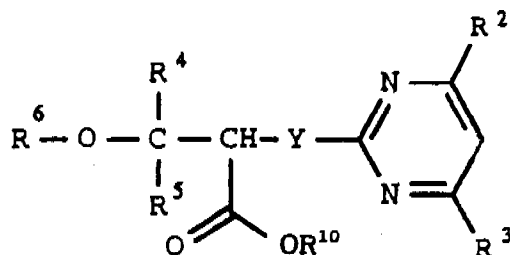
	Esimerkki nro	Annos kg/ha	Suhteelliset kasvu- korkeudet
5	käsittelemätön	-	100
	2,26	0,75	57
		0,375	66
		0,1875	66
10		0,0937	66
	2,30	1,5	-
		0,75	-
		0,375	58
15		0,1875	64
	2,54	1,5	79
		0,75	79
		0,375	90
20		0,1875	90
	2,58	1,5	85
		0,75	-
		0,375	85
25		0,1875	85
	2,42	0,5	55
		0,25	55
		0,125	68
30		0,0625	68
	2,59	0,5	79
		0,25	79
		0,125	84
		0,0625	84

Patenttivaatimukset

1. 3-(het)aryylioksikarboksyylihappojohdannaiset,
t u n n e t t u siitä, että niillä on yleinen kaava I

5

10



I

jossa

15

20

25

R¹⁰ on vety tai C₁₋₄-alkyyli-ryhmä,

R² on C₁₋₄-alkoksi,

R³ on C₁₋₄-alkoksi,

R⁴ on furyyli- tai tienyyli-ryhmä, tai fenyyliryhmä, joka voi olla substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla, jotka on valittu ryhmästä halogeeni, C₁₋₄-alkyyli ja C₁₋₄-alkoksi,

R⁵ on C₁₋₄-alkyyli,

R⁶ on fenyyli, joka voi olla substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla ryhmästä halogeeni, nitro, hydroksi, C₁₋₄-alkyyli, C₁₋₄-alkoksi ja C₁₋₄-alkyyli-¹⁰tiio, ja

Y on rikki tai happi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että Y merkitsee happea ja R² ja R³ merkitsevät metoksia.

30

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että Y merkitsee happea, R² ja R³ merkitsevät metoksia ja R⁵ on metyyli.

4. Herbisidinen aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaista yhdistettä (I) ja tavanomaisia inerttejä lisäaineita.

35

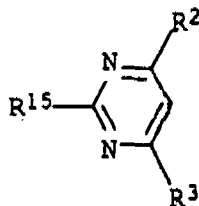
5 ~~elintilaan.~~

10

8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten 3-
15 (het)aryylioksi(~~tio~~)-karboksyylihappojohdannaisten
valmistamiseksi, joissa Y on happi, t u n n e t t u
siitä, että 3-(het)aryylioksi(~~tio~~)-karboksyylihappojohdan-
naisten, joilla on yleinen kaava VI



30

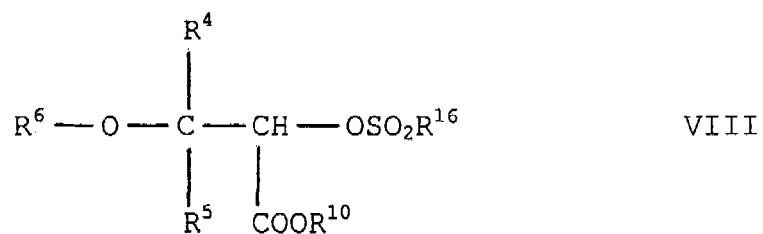


VII

10350

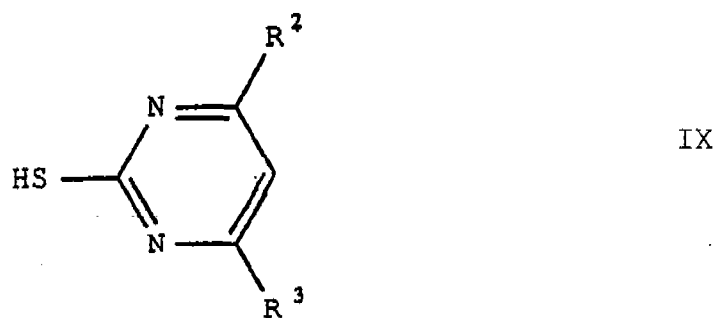
siitä, että 3-(het)aryylioksi(tio)-karboksyylihappojohdannaisten, joilla on yleinen kaava VIII

5



10 jossa substituentteilla on patenttivaatimuksessa 8 ilmoitettu merkitys, annetaan reagoida yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen kaava IX,

15

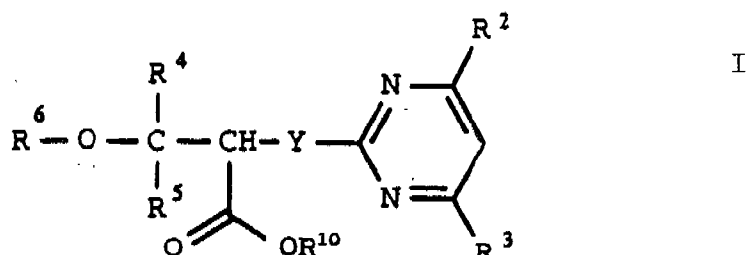


20

jossa substituentteilla on patenttivaatimuksessa 1 ilmoitettu merkitys.

Patentkrav

1. 3-(het)aryloxikarboxylsyraderivat, k ä n n e -
t e c k n a d e därav, att de har formeln I



där

R^{10} är väte eller en C_{1-4} -alkylgrupp,

R^2 är $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxi,

R^3 är $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxi,

R^4 är en furyl- eller tienylgrupp, eller en
fenylgrupp, som kan vara substituerad med en eller flera
substituenter, som är valda från gruppen halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -
alkyl och $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxi,

R^5 är $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl,

R^6 är fenyl, som kan vara substituerad med en
eller flera substituenter valda från gruppen halogen,
nitro, hydroxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxi och $\text{C}_1\text{-C}_4$ -
alkyltio, och

Y är svavel eller syre.

2. Förening enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att Y betecknar syre och R^2 och R^3
betecknar metoxi.

3. Förening enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att Y betecknar syre, R^2 och R^3
betecknar metoxi och R^5 är metyl.

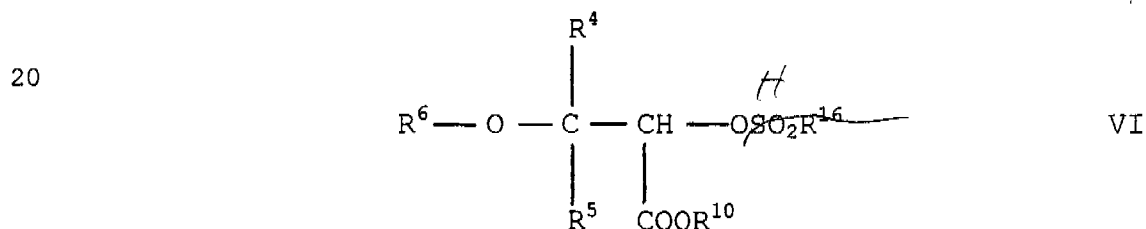
4. Herbicidiskt medel, k ä n n e t e c k n a t
därav, att det innehåller en förening (I) enligt något av
patentkraven 1 - 3 och sedvanliga inerta tillsatsmedel.

5. Förfarande för bekämpning av icke-önskat tillväxt av växter, k ä n n e t e c k n a t därav, att man låter en herbicidiskt verkande mängd av en förening (I) enligt patentkrav 1 verka på växter eller deras miljö.

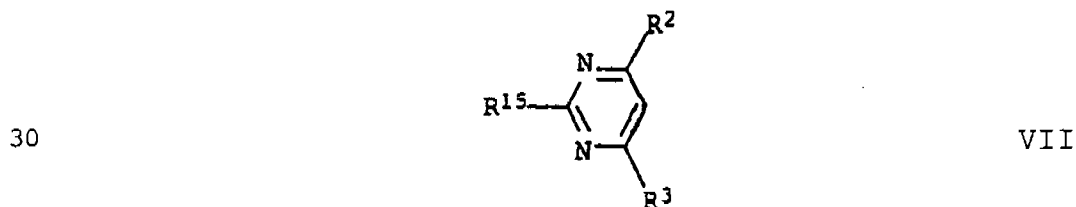
5 6. Medel som verkar på tillväxt av växter, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller en förening (I) enligt patentkrav 1 och sedvanliga inerta tillsatsmedel.

7. Förfarande för regulering av tillväxt av växter, k ä n n e t e c k n a t därav, att man låter en bioregulatoriskt verkande mängd av en förening (I) enligt patentkrav 1 verka på växter eller deras miljö.

8. Förfarande för framställning av 3-(het)aryloxi(tio)karboxylsydraderivat enligt patentkrav 1, där Y är syre, k ä n n e t e c k n a t därav, att 3-(het)aryloxi(tio)karboxylsydraderivat, som har den allmänna formeln VI



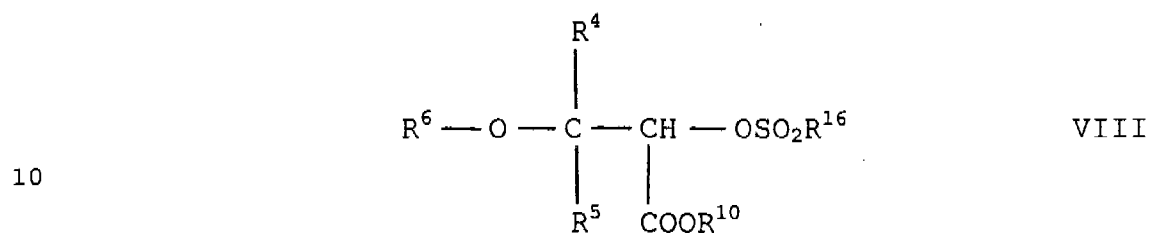
25 där R^{10} , R^4 , R^5 och R^6 betecknar samma som i patentkrav 1, omsätts med föreningar, som har den allmänna formeln VII,



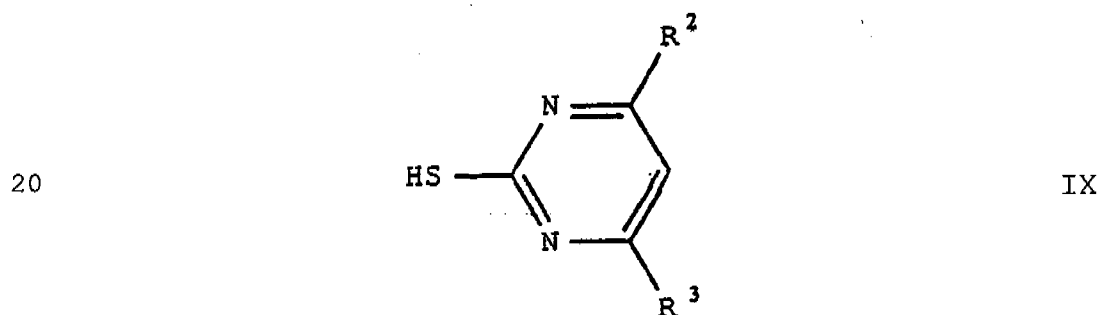
där R^{15} är halogen eller $\text{R}^{16}\text{SO}_2-$, där R^{16} är C_{1-4} -alkyl, C_{1-4} -halogenalkyl eller fenyl, i ett inert lösningsmedel under tillsättning av en bas.

35

9. Förfarande för framställning av 3-(het)-
 aryloxi(tio)karboxylsyraderivat enligt patentkrav 1, där Y
 är svavel, k ä n n e t e c k n a t därav, att 3-
 (het)aryloxi(tio)karboxylsyraderivat, som har den allmänna
 5 formeln VIII



där substituenterna betecknar samma som i patentkrav 8,
 15 omsätts med föreningar, som har den allmänna formeln IX,



där substituenterna betecknar samma som i patentkrav 1.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Viitejulkaisut:

- 1) EP-A1- 347 811,
- 2) EP-A1- 481 512,
- 3) EP-A1- 517 215,
- 4) EP-A1- 98 892,
- 5) EP-A2- 415 384,
- 6) Chemical Abstracts, vol. 119 (1993), 139254e / JP 04-356470,
- 7) J. Med. Chem., vol. 35 (1992), s. 3246-3253,
- 8) Aust. J. Chem., vol. 45 (1992), s. 1833-1843,
- 9) Chem. Pharm. Bull., vol. 40 (1992), s. 2055-2061 ja
- 10) Chromatographia, vol. 35 (1993), s. 305-310

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

29.10.2003

TVK

Allekirjoitus