

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 813392 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 813392

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.10.1981

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.10.1981

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.09.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

19.03.1981 US 245,424

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Eli Lilly and Company, 307 East McCarty Street, Indianapolis, Ind. 46206, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dreikorn, Barry Allen, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Kramer, Kenneth Edward, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Parannuksia N-alkyloiduissa difenyyliamiinijohdannaisissa tai niihin liittyen.

Förbättringar i och berörande N-alkylerade difenylaminderivat.

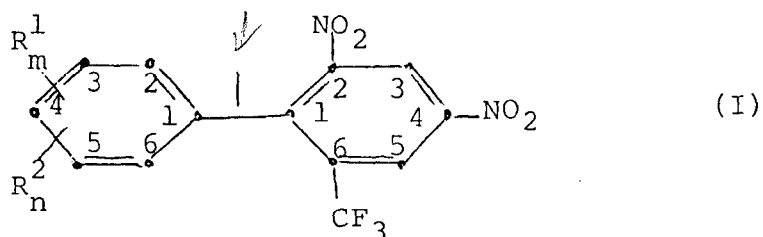
Parannuksia N-alkyloiduissa difenyyliamiinijohdannaisissa tai niihin liittyen

Tämä keksintö käsittelee tiettyjä N-alkyloituja difenyyliamiinijohdannaisia, jotka ovat käyttökelpoisia hyönteisten, hämähäkkieläinten ja ulkoisten torjunnassa.

U.S.-patenttijulkaisu nro 4 117 167 esittää samankaltaisia yhdisteitä, kuin esillä oleva keksintö, paitsi että siinä julkaisussa difenyyliamiinijärjestelmän keskimmainen typpi-atomia ei ole alkyloitu.

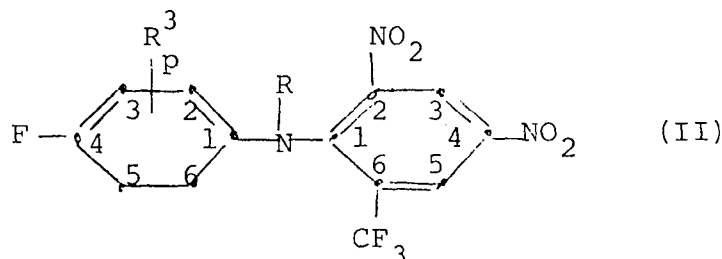
Nyt on keksitty, että tämän keskimmaisen typpi-atomin alkylointipienentää dramaattisesti tämän yhdisteluokan fytotoksisuutta ja tekee niistä siten käyttökelpoisia pestisidejä taloudellisesti tärkeillä kasvinviljelyalueilla.

Siten, keksinnön mukaisesti kaavan(I) mukaiset difenyyliamiinijohdannaiset:



jossa R = metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-ryhmä; jokainen R^1 on toisistaan riippumatta bromi-, kloori- tai fluori-atomia, R^2 on jodi-atomia, syano-, nitro- tai trifluorimetyyli-ryhmä, m on kokonaisluku välillä 0 - 5 ja n on kokonaisluku välillä 0 - 1, jolloin m:n ja n:n summa on 1 - 5, kun n on 0, ja 1-3, kun n on 1, edelleen niillä rajoituksilla, että (1) eivät useammat kuin kaksi R^1 -ryhmää esitä bromiatomia, (2) kun R^2 = jodi-atomia, jodi-atomia sijaitsee 4-asemassa, (3) kun R^2 = syano-ryhmä, syano-ryhmä sijaitsee 3-, 4- tai 5-asemassa, ja (4) kun R^2 = NO_2 , NO_2 sijaitsee 2-, 3-, 5- tai 6-asemassa, ovat käyttökelpoisia hyönteisiä, hämähäkkieläimiä ja ulkoisia torjuttaessa.

Tiettyt kaavan (I) mukaiset difenyyliamiinit ovat uusia, näillä yhdisteillä on kaava (II)



jossa R on kuten yllä, metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-ryhmä ja R^3 on joku seuraavista:

- 1) $p = 0$, 2) $p = 1$ ja $R^3 = 2\text{-F}$, 3-F , 2-Cl , tai 2-Br ,
 3) $p = 2$ ja $R^3 = 2\text{-F-6-Br}$ tai 2-F-6-Cl , tai 4) $p = 2, 3$ tai
 10 4 ja kokainen $R^3 = \text{F}$.

nois ↓

Esillä olevan keksinnön mukaiset uudet yhdisteet sisältävät seuraavat: N-metyyli-, etyyli-, tai n-propyyli-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli tai n-propyyli-2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini
 15 N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-3,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyylidifenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-2-bromi-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-2-kloori-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli- tai
 20 n-propyyli-2,3,4,6-trifluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-2,3,4-trifluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-2,4,5-trifluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-3,4,5-trifluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini, N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-2,4-difluori-6-kloori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

25

N-metyyli-, etyyli- tai n-prppyyli-2,3,4,5-tetrafluori-
2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

N-metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-2,3,4,6-tetrafluori-
2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

5 N-metyyli-, etyyli- tai n-Propyyli-2,3,4,5,6-pentafluori-
2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini.

Kaikki kaavan (I) mukaiset difenyyliamiinit ovat
käyttökelpoisia kasveja syövien hyönteisten ja hämä-
häkkieläinten torjumisessa. Sen vuoksi keksinnön eräältä
kannalta annetaan käytettäväksi menetelmä kasveja syö-
10 vän hyönteisen tai hämähäkkieläimen torjumiseksi, joka si-
sältää tehokkaan hyönteisiä tai hämähäkkieläintä torju-
van määrän kaavan (I) mukaista difenyyliamiinia sijoit-
tamisen hyönteisen tai hämähäkkieläimen sijaintipaikalle.

Kuitenkin vaikka esillä olevilla yhdisteillä on
15 kohtalainen hyönteisiä hävittävä aktiivisuus, niillä on
suurempiasteinen aktiivisuus hämähäkkieläimiä vastaan,
erikoisesti Acarinoja (punkkeja) vastaan. Sen tähden
esillä oleva keksintö edullisessa sovellutuksessaan suun-
tautuu kasveja syövön punkin torjuntamenetelmään, joka
20 sisältää punkkejä hävittävästi tehokkaan määrän esillä ole-
van keksinnön mukaista difenyyliamiinia sijoittamisen
kasville.

Edustaviin punkkilajeihin, joihin esillä olevaa
keksintöä voidaan käyttää, kuuluvat seuraavassa taulu-
25 kossa luetellut.

Heimo Tieteellinen nimi

ACARIDAE

Aleurobius farinae

Rhizoglyphus echinopus

Rhizoglyphus elongatus

Rhizoglyphus rhizophagus

Rhizoglyphus sagittatae

Rhizoglyphus tarsalis

ERIOPHYIDAE

	<u>Abacarus</u> <u>hystrix</u>
	<u>Aceria</u> <u>brachytarsus</u>
	<u>Aceria</u> <u>essigi</u>
	<u>Aceria</u> <u>ficus</u>
	<u>Aceria</u> <u>fraxinivorus</u>
5	<u>Aceria</u> <u>granati</u>
	<u>Aceria</u> <u>parapopuli</u>
	<u>Aceria</u> <u>sheldoni</u>
	<u>Aceria</u> <u>tulipae</u>
	<u>Aculus</u> <u>schlechtendali</u>
10	<u>Eriophyes</u> <u>convolvens</u>
	<u>Eriophyes</u> <u>insidiosus</u>
	<u>Eriophyes</u> <u>malifoliae</u>
	<u>Eriophyes</u> <u>padi</u>
15	<u>Eriophyes</u> <u>pruni</u>
	<u>Eriophyes</u> <u>pyri</u>
	<u>Eriophyes</u> <u>ramosus</u>
	<u>Eriophyes</u> <u>ribis</u>
20	<u>Eriophyes</u> <u>vitis</u>
	<u>Phyllocoptes</u> <u>gracilis</u>
	<u>Phyllocoptruta</u> <u>oleivora</u>
	<u>Phytoptus</u> <u>avellanae</u>
	<u>Phytoptus</u> <u>ribis</u>
25	<u>Trisetacus</u> <u>pini</u>
	<u>Vasates</u> <u>amygdalina</u>
	<u>Vasates</u> <u>cornutus</u>
	<u>Vasates</u> <u>eurynotus</u>
30	<u>Vasates</u> <u>schlechtendali</u>

EUPODIDAE

Linopodes spp.

PENTHALEIDAE

Halotydeus destrutor5 Penthaleus major

PYEMOTIDAE

Siteroptes cerealium

10

TARSONEMIDAE

Steneotarsonemus pallidus

TENUIPALPIDAE

Brevipalpus californicus

15

Brevipalpus obovatusBrevipalpus lewisiTenuipalpes granatiTenuipalpes pacificus

TETRANYCHIDAE

Bryobia arborea

20

Bryobia rubrioculusEotetranychus coryliEotetranychus lewisiEotetranychus sexmaculatus

25

Eotetranychus weldoniEotetranychus willamettiEutetranychus banksiMediolata mali

30

Oligonychus ilicisOligonychus pratensisOligonychus ununguis

- Panonychus citri
Panonychus ulmi
- Paratetranychus modestus
Paratetranychus pratensis
 5 Paratetranychus viridis
Petrobia decepta
Schizotetranychus celarius
Schizotetranychus pratensis
- 10 Tetranychus canadensis
Tetranychus cinnabarinus
Tetranychus mcdanieli
- Tetranychus pacificus
- 15 Tetranychus schoenei
Tetranychus telarius
- Tetranychus urticae
- 20 Tetranychus turkestani
Tetranychus desertorum

Kaavan (I) mukaiset difenyyliamiinit muokataan yleensä yhden tai useamman ei-fytotoksisen kantaja-ai-
 25 neen apuaineen kuten veden, orgaanisten liuottimien, pinta-aktiivisten aineitten, inerttinen, hienojakoisten kiinteitten aineitten, ponnekaasujen (kuten aeroso-
 lissa), tarttumisapuaineen, joka varmistaa käsittelevän valmisteen tarttumisen lehvistöön, ja vastaavien
 30 kanssa. Pinta-aktiivisen aineen käyttö on yleensä edullinen. Tällaiset valmisteet sisältävät yleensä 0,1 - 95% difenyyliamiinia.

Kaavan (I) mukaiset difenyyliamiinijohdannaiset valmistetaan mukavasti väkevien seosten muotoon, jotka laimennetaan ennen käyttöä, esimerkiksi lisäämällä vettä tai muuta sopivaa laimenninta dispersion emulsion tai vastaavan tekemiseksi. Tyypillisiä väkeviä valmisteita, jotka ovat kiinteän aineen muodossa, ovat 5 kostuvat jauheet. Kostuvat jauheet sisältävät hienojakoista hyvin sekoitettua inertin kantaja-aineen tai täyteaineen, difenyyliamiinijohdannaisen ja sopivan pinta-aktiivisen aineen seosta. Yleisesti käytetään inertteihin 10 kantaja-aineisiin, jotka ovat maanviljelyksellisesti hyväksyttäviä, kuuluvat piimaat, erilaiset savet kuten attapulgiittisavet ja kaoliinisavet tai kvartsi. Pinta-aktiivisia aineita on yleensä läsnä noin 0,5 - noin 15 prosenttia kostuvan jauheen painosta, jolloin difenyyliamiinijohdannaisista on edullisesti läsnä noin 10 - noin 15 60 prosenttia painosta. Mitä tahansa useista tunnetuista pinta-aktiivisista aineista voidaan käyttää kostuvissa jauhevalmisteissa mukaan lukien kaikki sulfonoidut ligniinit, kondensoidut naftaleenisulfonaatit, alkyylibentseenisulfonaatit, alkyylisulfaattit samoin kuin 20 ionittomat pinta-aktiiviset aineet kuten fenolien etyleenioksidiaadduktit. Näin muodostuneet kostuvat jauheet laimennetaan yleensä vedellä tai vastaavalla ennen käyttöä. Tällainen valmiste käytetään sitten suihkeena 25 tai vastaavana tavanomaisessa suihkuttimessa ja muussa maanviljelyskemiallisessa levityslaitteessa.

Toinen yleisesti difenyyliamiinijohdannaisen yhteydessä käytetty valmistetyyppiä ovat emulgoituvat väkevöitteet. Tällaiset valmisteet muodostuvat difenyyliamiinista sekoitettuna kantaja-aineeseen kuten veteen- 30 sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen ja emulgointiaineeseen määrässä 0,5 - 15 prosenttia emulgoituvan väkevöitteen painosta. Veteen sekoittuvia apuliuottimia voidaan käyttää sekoittumattoman liuottimen yhteydessä 35 difenyyliamiinin liukoisuuden parantamiseksi. Yleisesti käytettyihin liuottimiin kuuluvat tolueeni, ksyleeni, kloori- tolueeni, bentseeni, metyyli-isobutyryliketoni,

sykloheksanoni, bensiinijakeet ja vastaavat. Vesi-suspensiot, jotka käyttävät vettä laimentimena, ovat myös mahdollisia. Käyttäkelpoisiin emulgaattoreihin kuuluvat yleiset pinta-aktiiviset aineet ja pinta-aktiivisten aineitten seokset, esimerkiksi alkyyli- ja aryyliasulfonaatit, etoksyloidut alkyyylifenolit, etoksiloidut, alkyylieetterit, nonoksinolit. oksisorbiinit, allinolit, allinaatit ja muut ionittomat ja anioniset pinta-aktiiviset aineet. Pinta-aktiivinen aine voi muodostaa 0,5 - 10 prosenttia suspension painosta. Tällaiset emulgoituvat väkevöitteet samoin kuin kostuvat jauhevalmisteet laimennetaan ennen käyttöä, esimerkiksi lisäämällä sopiva määrä vettä sellaisen seoksen tuottamiseksi, jossa aktiivisella aineosalla on haluttu väkevyys.

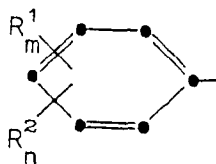
Varsinainen hyönteisten ja punkkien olopaikoille käytettävän yhdisteen määrä ei ole kriittinen ja sen alan asiantuntija voi helposti määrittää seuraavien esimerkkien valossa. Yleensä yhdisteen väkevyyden välillä 10 ppm - 5000 ppm odotetaan tuottavan hyvän torjunnan, Monien yhdisteiden ollessa kysymyksessä riittävät väkevyydet 100 - 1500 ppm. Peltoviljelmille kuten soijapavuille ja puuvillalle on kahden edullisimman yhdisteen (määriteltä alla) sopiva käyttömäärä noin 0,56 - 1,68 kg/ha, käytetty tyypillisesti 470 l/ha ruiskutteena, joka sisältää 1200 - 3600 ppm yhdistettä.

Paikka, johon yhdistettä levitetään, voi olla mikä tahansa paikka, jossa esiintyy kasveja syöviä hyönteisiä tai hämähäkkejä, esimerkiksi kasviviljelmät, hedelmä- ja pähkinäpuut, viiniköynnökset ka koriste-kasvit. Koska monet punkkilajit ovat tietyille isännälle ominaisia, edellä esitetty punkkilajiluettelo toimii myös esimerkkinä niiden puitteiden laajuudesta, joissa esillä olevia yhdisteitä voidaan käyttää.

Punkinmunien ainutlaatuisen myrkyllistä vaikutusta vastustavan kyvyn vuoksi voivat toistuvat käsittelyt olla tarpeen vasta muodostuneitten touk-
kien torjumiseksi, mikä on todettu muillakin tunne-
tuilla punkin torjunta-aineilla.

- 5 Hyönteisten ja hämähäkkien torjunta-aineissa yleensä ja punkin torjunta-aineissa erikoisesti tietyt esillä olevat difenyyliamiinit ovat edulliset. Edullisia yhdisteitä ovat ne, joissa R on metyyli- tai etyyli-ryhmä ja erikoisesti ne, joissa R = metyyli-ryhmä.
- 10 Edullisia substituentteja kaavan

15

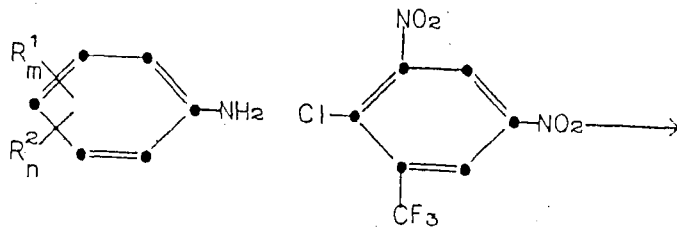


20

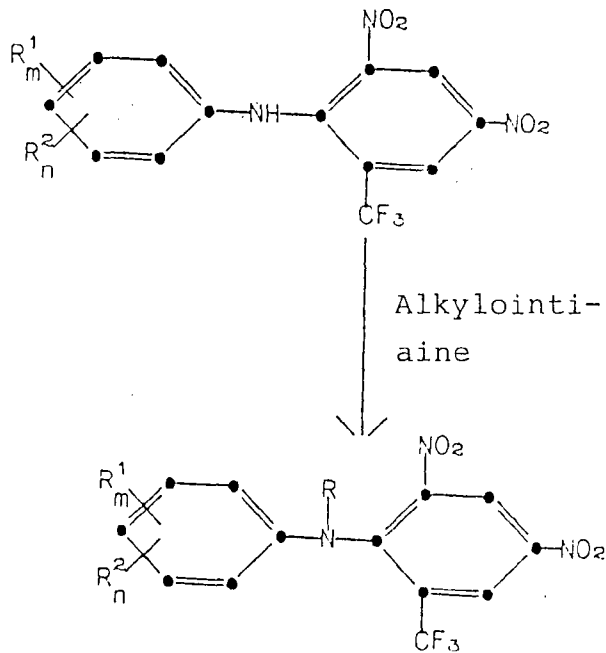
mukaisessa renkaassa ovat 3-(trifluorimetyyli)-, 4-fluori-, 4-bromi-, 4-kloori-, 2,4-difluori-, 2-kloori-4-fluori- ja 2-bromi-4-fluori-ryhmät. Edullisimmat yhdisteet näyttävät olevan N-metyyli-3-(trifluorimetyyli)-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini ja N-metyyli-2,4-difluori-, 4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini ja näistä kahdesta erikoisesti jälkimmäinen.

25

Keksinnön mukaiset difenyyliamiinit voidaan valmistaa tunnetuilla tavoilla (ks. U.S.patenttijulkaisu nro 4 187 318). Yleensä yhdisteet valmistetaan jollain seuraavista reaktioteistä: I kondensointi, jota seuraa alkylointi:



5



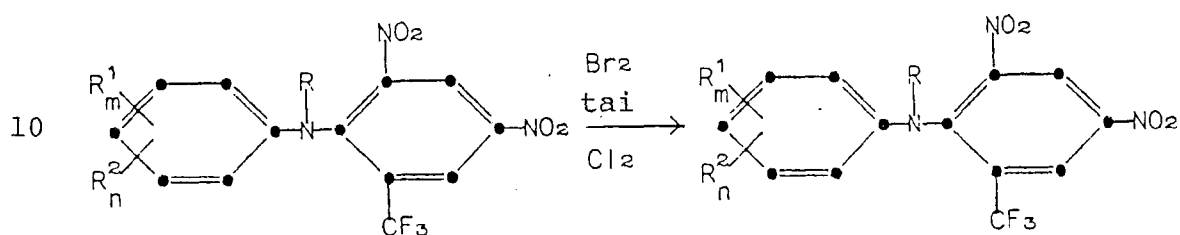
10

15

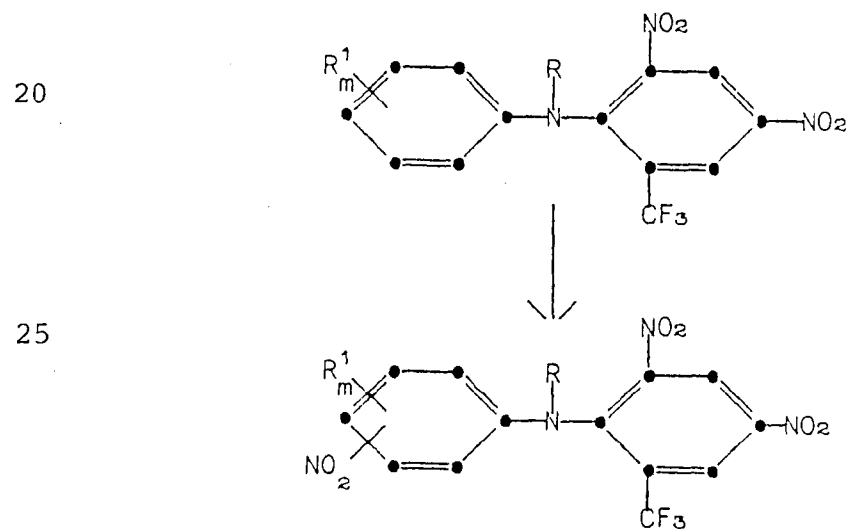
20 Aniliinijohdannaisen ja halogeenifenyyliyhdisteen
välinen reaktio on yksinkertainen aminointi, joka voi-
daan suorittaa käyttämällä alan asiantuntijan hyvin
tuntemia menetelmiä. Hapon poistajaa, kuten epäorgaa-
nista emästä, tertiääristä amiinia tai ylimäärää ani-
25 liinijohdannaista tarvitaan reaktioseoksessa. Yleensä
kondensoiti saadaan mukavimmin aikaan käyttämällä
dimetyyliformamidia liuottimena lämpötilassa noin
-10°C ja käyttämällä hapon poistajana natriumhydridiä.
NH-tuote alkyloidaan sitten generoimalla ainoni hei-
30 kolla emäksellä, edullisesti natriumkarbonaatilla,
jota seuraa reaktio sopivan alkylointiaineen kanssa,
edullisesti dialkyylisulfaatin, kuten dimetyylisul-
faatti tai alkyylihalogeidi kuten metyylijodidi.

Alkylointilämpötila on edullisesti alueella 20 - 120°C. Sopiviin inertteihin orgaanisiin alkylointiliuottimiin kuuluvat asetoni, dimetyyliformamidi ja tetrahydrofuraani.

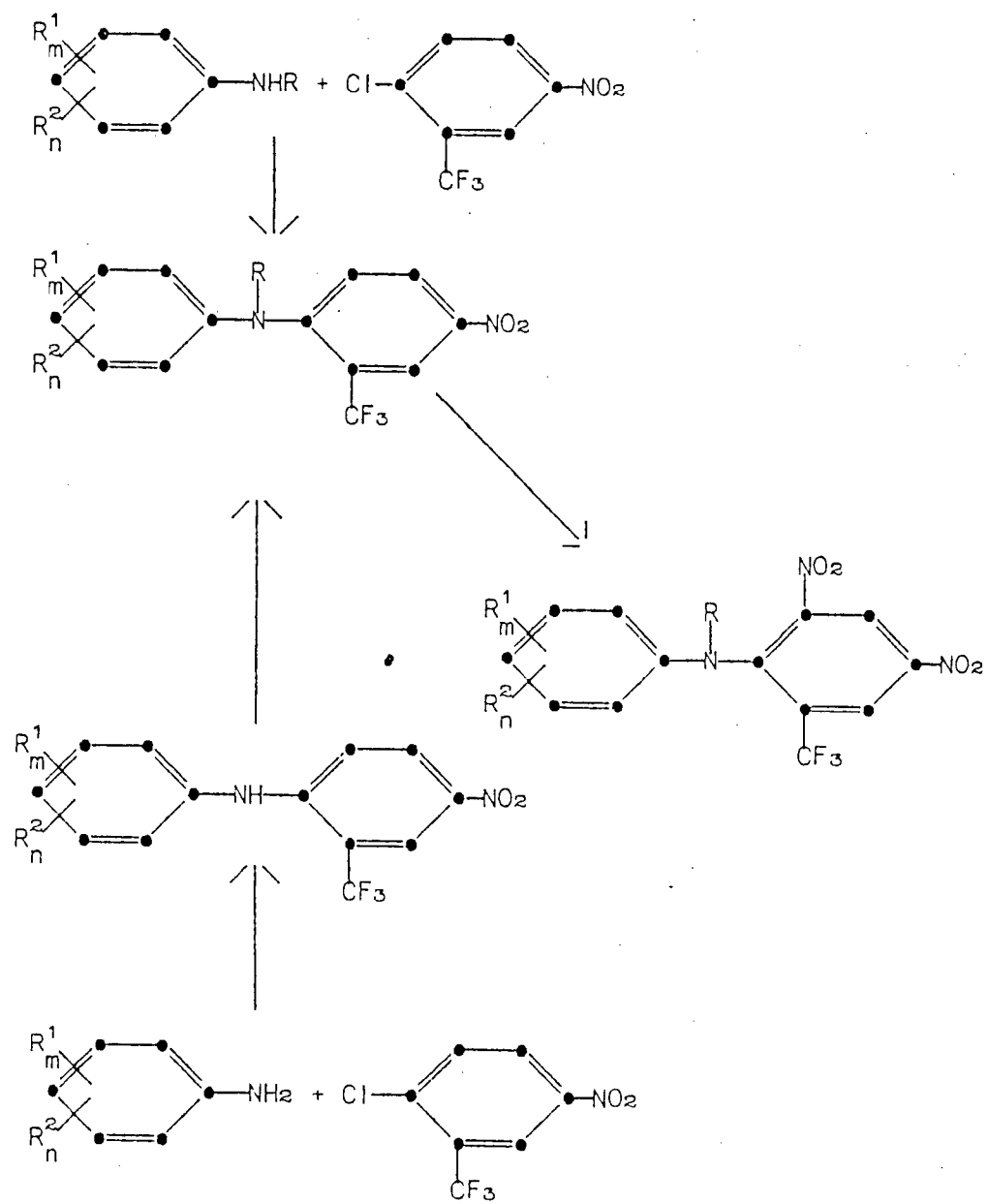
II. N-alkyylidifenyyliamiinin halogenointi
(yhdisteille, joissa yksi tai useampia R^1 on bromi- tai klooriatomi):



15 III. N-alkyylidifenyyliamiinin nitraus (jossa R^2 on NO_2):



IV. 2-desnitroklooribentseenin ja N-alkyyliani-
liinin tai aniliinin kondensointi, jota seuraa alkylointi,
35 jota seuraa nitraus 2'-asemassa (polyhalogeenisubstituoi-
duille yhdisteille kuten 2,4,6-trihalogeeni-, tetrahalo-
geeni- ja pentahalogeenisubstituoidut yhdisteet):



Seuraavat esimerkit kuvaavat esillä olevaan keksinnön mukaisesti käytettävien yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki 1

4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

5 4-fluorianiliinia (10,0 g; 0,09 moolia) yhdistettiin 100 ml:aan vedetöntä etanolia. 1-kloori-2,4-dinitro-6-(trifluorimetyyli)bentseeniä (12,2 g; 0,045 moolia) lisättiin saatuun liuokseen ja saatua reaktioseosta palautusjäähdytettiin yli yön (noin 20 tuntia) typpi-ilma-
10 kehässä. TLC osoitti, että reaktio oli päättynyt. Jäähdytyksessä muodostui sakka. Se erotettiin suodattamalla ja kiteytettiin uudelleen 75 ml:sta etanolia. Tuote tunnistettiin NMR:llä, IR:llä ja alkyaineanalyysillä, joka osoitti

15 Analyysi:

Laskettu $C_{13}H_7F_4N_3O_4$:lle C, 45.23; H, 2,04; N, 12,17.

Saatu: C, 45,29; H, 2,16; N, 12,21.

Kokonaissaanto (kaksi erää) oli 11,9 g (76,7%). Tuote sulii 135-136°C:ssa.

20 Esimerkki 2

N-metyyli-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

25 4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiinia (6,0 g; 0,017 moolia), asetonia (50 ml), natriumkarbonaattia (16,4 g) ja dimetyylisulfaattia (16,4 ml) yhdistettiin. Saatua reaktioseosta palautusjäähdytettiin 24 tunnin ajan. TLC osoitti tuotteen sekä lähtöaineen.

30 Reaktioseosta käsiteltiin sitten seuraavasti. Vettä (100 ml) lisättiin ja reaktioseosta lämmitettiin vielä tunnin ajan. Lisää vettä (200 ml) lisättiin ja seoksen annettiin jäähtyä ja seistä yli viikonlopun (noin 72 tunnin ajan). Vesikerros kaadettiin sitten pois.

Öljymäinen jäännös kuivattiin liuottamalla se metyleeni-
kloridiin, käsittelemällä liuos vedettömällä natrium-
sulfaatilla, suodattamalla ja poistamalla metyleeniklo-
ridi. Saatu aine puhdistettiin johtamalla se silika-
geelipylvään läpi käyttäen eluenttina tolueenia. Tuote-
5 fraktio otettiin talteen ja haihtuva aine poistettiin.
Tuotteen tunnistus varmistettiin NMR:llä, IR:llä ja
alkuaineanalyysillä, joka ositti

Analyysi:

Laskettu: $C_{14}H_9F_4N_3O_4$:lle C, 46,81; H, 2,53; N, 11,70.

10 Saatu: C, 47,00; H, 2,50; N, 11,71.

Tuote sulii 77-78°C:ssa ja saanto oli 4,53 g (72,5 %).

Esimerkki 3

2' 15 N-metyyli -2,4-difluori-~~4~~,4'-dinitro-6'-(trifluori-
metyyli)difenyyliamiini

2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)
difenyyliamiinia (2,6 g; 0,0072 moolia), asetonia (18 ml),
natriumkarbonaattia (6,8 g) ja dimetyylisulfaattia (6,9 ml)
sekoitettiin. Reaktioseosta palautusjäähdytettiin 4 tunnin
20 ajan, TCL osoitti, että reaktio oli käytännössä päättynyt.
Vettä (50 ml) lisättiin ja reaktioseosta lämmitettiin
tunnin ajan. Edelleen vettä (100 ml) lisättiin ja reak-
tioseoksen annettiin seistä yli yön (noin 20 tunnin ajan)
huoneen lämpötilassa. Vesikerros ei onnistunut ja tuote
25 puhdistettiin käyttäen silikageelipylvästä käyttäen tolu-
eena eluenttina. Tuotteen tunnistuksen vahvisti NMR ja
alkuaineanalyysi, joka osoitti seuraavaa:

Analyysi

Laskettu: $C_{14}H_8F_5N_3O_4$:lle C, 44,58; H, 2,14; N, 11,14.

30 Saatu: C, 44,34; H, 2,36; N, 11,16.

Tuote sulii 108-109°C:ssa ja saanto oli 0,82 g (30,2 %).

Esimerkki 4

64 N-metyyli-2,4-trifluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluori-
metyyli)difenyyliamiini

35 2,4,6-trifluori-2',4'-dinitro-6'-(triflyorimetyyli)
difenyyliamiinia (5,0 g; 0,0131 moolia), asetonia 50 ml),

natriumkarbonaattia (13,0 g) ja dimetyylisulfaattia (13 ml) sekoitettiin ja palautusjäähdytettiin 24 tunnin ajan. TLC osoitti, että läsnä oli vielä reagoimatonta lähtöainetta. Reaktioseosta palautusjäähdytettiin silloin vielä 24 tunnin ajana sekoittaen, Vettä (200 ml) lisättiin, reaktioseosta lämmitettiin edelleen tunnin ajan ja vielä 200 ml vettä lisättiin. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä ja se jätettiin seisomaan huoneen lämpötilaan noin 20 tunniksi. Vesiseos kaadettiin sitten pois öljyltä. Öljy liuotettiin metyleenikloridiin, sitä käsiteltiin vedettömällä natriumsulfaatilla ja se suodatettiin ja haihtuvat aineosat poistettiin.

Tuote kiteytettiin uudelleen etanolista. Sen tunnistus vahvistettiin NMR"llä ja alkuaineanalyysillä, joka osoitti seuraavaa:

15 Analyysi:

Laskettu: $C_{14}H_7F_6N_3O_4$:lle C, 42,55; H, 1,79;

Saatu: C, 42,30; H, 2,00;

N, 10,45.

Tuote sulii 106-108°C:ssä ja saanto oli 1,50 g (29%).

20 Esimerkki 5

N-metyyli-2-bromi-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

N-metyyli-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiinia (2,0 g; 0,0056 moolia), etikkahappoa (30 ml), ja bromia (1 ml) sekoitettiin. Reaktioseoksen annettiin seistä yli yön (noin 20 tunnin ajan) huoneen lämpötilassa, TCL osoitti, ettei reaktiota ollut tapahtunut. Lisättiin edelleen bromia (1 ml) ja reaktioseosta palautusjäähdytettiin tunnin ajan. TLC osoitti edelleen, ettei reaktiota ollut tapahtunut. Bromia lisättiin edelleen (1 ml) ja reaktioseosta palautusjäähdytettiin edelleen 3 tunnin ajan, jonka ajan kuluttua TCL osoitti reaktion tapahtuneen. Reaktioseoksen annet-

tiin sitten seistä yli viikonlopun (noin 72 tunnin ajan) huoneen lämpötilassa.

Vettä lisättiin tipoittain reaktiokolvin täyttämiseksi (250 ml tilavuus); tuote saostui ja se erotettiin suodattamalla ja kiteytettiin uudelleen etanolista.

- 5 Tuote sulii 160-161,5°C:ssa. Sen tunnistuksen vahvisti NMR ja alkuaineanalyysi, joka osoitti seuraavaa:

Analyyysi:

Laskettu: $C_{14}H_8BrF_4N_3O_4$:lle C, 38,38; H, 1,84; N, 9,56.

Saatu: C, 38,12; H, 2,05 N, 9,60.

Esimerkki 6

- 10 N-metyyli-2-nitro-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

N-metyyli-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiinia (3,0 g; 0,0084 moolia) liuotettiin 50 ml:aan trifluorietikkahappoa. Tähän liuokseen

- 15 lisättiin tiputussuppilon avulla 0,60 g (0,0075 moolia) ammoniumnitraattia liuotettuna 15 ml:aan trifluorietikkahappoa. Reaktioseos jätettiin seisomaan yöksi (noin 20 tuntia) huoneen lämpötilaan. Sitten lisättiin vettä, kunnes reaktiokolvi (250 ml tilavuus) oli täynnä. Tuote
- 20 saostui ja erotettiin suodattamalla ja kiteytettiin uudelleen etanolista. Tuote sulii 130,5 - 132°C:ssa. Sen tunnistuksen vahvisti NMR ja alkuaineanalyysi, joka osoitti seuraavaa:

Analyyysi:

- 25 Laskettu: $C_{14}H_8F_4N_4O_6$:lle C, 41,60; H, 1,99; N, 13,86.

Saanto: C, 41,59; H, 1,77; N, 13,71.

7 ψ N-etyyli-2,4-dinitro-6-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

2,4-dinitro-6-(trifluorimetyyli)difenyyliamiinia

- 30 (14,4 g; 0,044 moolia), asetonia (435 ml), natriumkarbonaattia (57,8 g) ja etyylijodidia (32 ml) yhdistettiin ja

palautusjäähdytettiin kaikkiaan 4 päivän ajan. Reaktiota seurattiin TLC:llä, Ensimmäisen päivän jälkeen lisättiin vielä 10 ml etyylijodidia. Toisen päivän jälkeen lisättiin vielä 10 ml etyylijodidia ja 16 g natriumkarbonaattia. Kolmannen päivän jälkeen lisättiin vielä
 5 10 ml etyylijodidia ja 15 g kaliumkarbonaattia.

Palautusjäähdytysajan lopussa reaktioseoksen annettiin jäähtyä, sakka poistettiin ja hävitettiin ja suodos haihdutettiin. Jäännös erotettiin fraktioihin HPLC:llä. Tuotefraktion tunnistus vahvistettiin
 10 NMR:llä.

Esimerkki 8

N-etyyli-2,4,6-trikloori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

N-etyyli-2,4-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyli-
 15 amiinia (1,2 g; 0,0034 moolia) liuotettiin 100 ml:aan etikkahappoa. Klooria johdettiin kahden tunnin ajan reaktioseoksen palautusjäähdyttäen. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä ja etikkahappo poistettiin haihduttamalla. Jäännös vesiliuoksella. Metyleenikloridiliuos
 20 kuivattiin sitten vedettömällä natriumkarbonaatilla, suodatettiin ja haihtuvat aineet poistettiin. Jäännös oli tahmea kiinteä aine. Sen tunnistuksen varmisti NMR, joka osoitti seuraavat huiput; 8,66 ppm (dubletti, joka osoitti 3'-protonia); 8,44 ppm (debletti, joka osoitti
 25 5'-protonia); 7,32 ppm (singletti, joka osoitti 3,5-protoneita); 3,94 ppm (kvartettti, joka osoitti α -protoneita) ja 1,20 ppm (tripletti, joka osoitti β -protoneita).

Esimerkki 9

N-metyyli-2,3,4,5,6-pentakloori-4'-nitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

30 Natriumhydridiä (5,0 g 57 % öljydispersiota) ja 50 ml DMF (molekyyliseuloilla kuivattu) yhdistettiin ja saatu suspensio jäähdytettiin ja sitä pidettiin -10°C ja 0°C välillä.

Typeä johdettiin reaktioseokselle reaktion
 kuluessa. 10 minuutin kuluessa lisättiin liuos, joka
 sisälsi N-metyyli-2,3,4,5,6-pentakloorianiliinia
 (10,0 g; 0,036 moolia) 50 ml:ssa DMF. Reaktioseoksen
 annettiin seistä tunnin ajan. Sitten lisättiin liuos,
 5 joka sisälsi 2-kloori-5-nitrobentsotrifluoridia (8,1 g;
 0,036 moolia) 50 ml:ssa DMF, 15 minuutin kuluessa ja
 reaktioseoksen annettiin seistä huoneen lämpötilassa
 kuuden tunnin ajan.

Sitten reaktioseos kaadettiin jäälle ja tila-
 10 vuus säädettiin 1,8 l:ksi vedellä. Muodostui öljy: se
 muutettiin eetterillä, kuivattiin ja eetteri poistettiin.
 Jäännösöljy kiteytettiin uudelleen heksaanista, sp.
 152-154°C. Sen tunnistus vahvistettiin NMR:llä ja alku-
 aineanalyysillä, joka osoitti seuraavaa:

15 Analyysi:

Laskettu $C_{14}H_6Cl_5F_3N_2O_2$:lle C, 35,89; H, 1,29;

Saatu: C 36,16; H, 1,35;

N, 6,02.

Esimerkki 10

20 N-metyyli-2,3,4,5,6-pentakloori-2',4'-dinitro-6'-
 (trifluorimetyyli)-difenyylamiini

N-metyyli-2,3,4,5,6-pentakloori-4'-nitro-6'-(tri-
 fluorimetyyli)-difenyylamiinia (1,85 g; 0,0039 moolia)
 suspendoitiin 40 ml:aan trifluorietikkahappoa. Tähän sus-
 25 pensioon lisättiin tiputussuppilon avulla 0,37 g (0,0044
 moolia) ammoniumnitraattia 12 ml:ssa trifluorietikka-
 happoa. Reaktioseoksen annettiin lämmitä välille 45-50°C.
 kahden tunnin ajaksi, sitten lisättiin 100 ml vettä ja
 reaktioseoksen annettiin seistä yli yön (noin 20 tuntia)
 30 huoneen lämpötilassa. Vesi kaadettiin pois, jolloin jäl-
 jelle jäi öljymäinen jäännös, joka kiteytettiin uudel-
 leen etanolista, sp. 159-161°C. Sen tunnistuksen vahvisti
 NMR ja alkuaineanalyysi, joka osoitti:

Analyysi:

Laskettu: $C_{14}H_5Cl_5F_3N_3O_4$: lle C, 32,75; H, 0,98;

Saanto: oli 0,74 g (37.0%)

Esimerkki 11

N-metyyli-2,4-dibromi-2',4'-dinitro-6''-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

2,4-dinitro-6-(trifluorimetyyli)difenyyliamiinia (11 g; 0,034 moolia), natriumkarbonaattia (14 g), dimetyylisulfaattia (6 ml) ja dioksaania (kokonaistilavuuteen 45 ml) sekoitettiin ja palautusjäähdytettiin 24 tunnin ajan. T:C osoitti, että reaktio oli tapahtunut noin 60%; sesti. Lisättiin edelleen dimetyylisulfaattia (12 ml) ja natriumkarbonaattia (10 g) ja reaktiota jatkettiin vielä 2 tunnin ajan. Sitten reaktioseos kaadettiin veteen ja sitä sekoitettiin 4 tunnin ajan. Neste kaadettiin pois päältä ja jäännös otettiin metyleenikloridiin, erotettiin vedestä ja suodatettiin. Saatuun liuokseen, joka sisälsi 2,4-dinitro-6-(trifluorimetyyli)-N-metyylidifenyyliamiinia, lisättiin ylimäärin bromia ja reaktioseoksen annettiin seistä tunnin ajan, se pestiin vedellä ja batriumkarbonaattiliuoksella, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin. Saatu jäännös kiteytettiin uudelleen etanolista, sp. 110°C. Saanto oli 11 g (64,8 %). Tuotteen tunnistus vahvistettiin NMR:llä ja alkuaineanalyysillä, joka osoitti

Analyysi:

Laskettu: $C_{14}H_8Br_2F_3N_3O_4$:lle C, 33,70; H, 1,62;
N, 8,42.

Saatu: C, 33,95; H, 1.86;
N, 8,32.

Esimerkki 12

N-n-propyyli-4-fluori-2',4'-dinitro-6''-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini

Otsikkoyhdiste voidaan valmistaa käyttämällä yllä kuvatun laisia menetelmiä.

Seuraavassa taulukossa esitetyt difenyyliamiini-johdannaiset valmistettiin samalla tavalla.

Esimerkki numero	R	R_m^1 ja R_n^2	Sulamispiste ($^{\circ}\text{C}$) Alkuaineanalyysi	Prosentti saanto
13	CH_3	3-F	Laskettu: $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_4$: lie Saatu: C, 46.81; H, 2.53; N, 11.70. C, 47.09; H, 2.80; N, 11.90.	57.6
14	CH_3	2-F	83-84°	67.6
15	CH_3	2,5-di F	109-110°	26.5
16	CH_3	3,4-di F	91-93°	74.6
17	CH_3	2,6-di F	95°	28.4
18	CH_3	2,3,5,6-tetra F	94-95°	50.7
19	CH_3	penta F	114.5-115°	22.5
20	CH_3	4-Cl	156-157°	65.8
21	CH_3	3-Cl	Laskettu: $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_4$: lie Saatu: C, 44.76; H, 2.41; N, 11.18. C, 44.71; H, 2.21; N, 11.18.	70.3
22	CH_3	2-Cl	140-141°	36.1
23	CH_3	2,4,6-tri Cl	120-121.5°	34.6
24	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	2,4,6-tri Cl	Laskettu: $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$: lie Saatu: C, 40.66; H, 2.35; Cl, 22.5; N, 8.89. C, 40.66; H, 2.22; Cl, 22.45; N, 8.71.	-(ei määritettiin)

Esimerkki numero..	R	R _m ¹	R _n ²	Sulamispiste (°C): Alkuaineanalyysi	Prosentti saanto
25	CH ₃	4-Br		167-168°	95,2
26	C ₂ H ₅	4-Br		Laskettu: C ₁₅ H ₁₁ BrF ₃ N ₃ O ₄ :lle Saatu: C, 41.50; H, 2.55; N, 9.68. C, 41.27; H, 2.63; N, 9.45.	8,6
27	CH ₃	3-Br		87-89°	39,0
28	C ₂ H ₅	2,4-di Br		131-132°C.	67,9
29	CH ₃	4-I		163-164°	65,2
30	CH ₃	4-CF ₃		134-137°	91,8
31	CH ₃	3-CF ₃		108-109°	48,9
32	CH ₃	2-Cl-5-CF ₃		Laskettu: C ₁₅ H ₈ ClF ₆ N ₃ O ₄ :lle Saatu: C, 40.61; H, 1.82; N, 9.47. C, 40.84; H, 1.72; N, 9.45.	12,4
33	CH ₃	4-CN		146-149°	86,6
34	C ₂ H ₅	4-CN		53-55°	8,3
35	C ₂ H ₅	2,6-di Cl-4-CN		118-120°	21,0
36	C ₂ H ₅	2,4-di F		75-76°	3,6
37	CH ₃	3,5-di Cl		107,5-108°	73,2
38	CH ₃	2,4,6-tri Cl-3-F		137-139°	13,6
39	CH ₃	2,4-di Br-6-Cl		139-141°	78,7

Esimerkki numero	R	R_m^1 ja R_n^2	Sulamispiste ($^{\circ}\text{C}$) tai alkuaineanalyysi	Prosentti saanto
40	CH_3	3-CN	109,5-110°	56,8
41	CH_3	2,6-di Br-4-F	161,5-163°	50,4
42	CH_3	2- NO_2 -4-Cl	177,5-178,5°	49,2
43	CH_3	2- CF_3	148-149°	3,7
44	CH_3	2,6-di Cl-4- CF_3	98,5-99°	68,5
45	CH_3	2,4-di F-6- NO_2	102-103°	46,1
46	CH_3	2-Br-4-Cl	131-133°	23,8
47	CH_3	2,6-di Br-4-Cl	164,5-165,5°	69,1
48	CH_3	2,6-di Cl-4-F	132-134°	38,6
49	CH_3	3- NO_2	112-113°	65,2
50	CH_3	3,4-di Cl	107-109°	49,4
51	CH_3	2,4-di Cl	97-99°	14,4
52	CH_3	3,4-di Br	151-152°	68,1
53	CH_3	2-Br-4-F-6-Cl	151-152°	68,5
54	CH_3	2,4-di F-6-Br	144-145°	48,8
55	CH_3	2,4-di F-6-Cl	123-124°	57,0
56	CH_3	2-Cl-4-F	130-131°	71,5

Ei esimerkkiä

Esimerkki 57 Punkki-hyönteiskoe

- 5 Lukuisia esillä olevassa keksinnössä käytettäviä yhdisteitä arvosteltiin neljän hyönteis- ja punkkilajin torjunnassa alla esitetyllä koejärjestelyllä.

Epilachna varivestis Mulsant & Spodoptera eridania Cramer

- 10 Runsaansti virheitä papuja kasvatettiin siemenestä 4-6 päivän vanhoiksi kasveiksi. Sitten ne ruiskutettiin valmisteella, joka sisälsi kokeiltavaa yhdistettä väkevyydessä 1000 ppm tai vähemmän; ruiskutus suoritettiin lehtiin ylle ja alle, noin 8-10 ml kasvia kohti. Kasvien annettiin sitten kuivua ja lehdet poistettiin.

- 15 Jotkut lehdet sijoitettiin 100 x 20 mm muovisille petrimaljoille, jotka sisälsivät Epilachna varivestis Mulsant, lahko Coleoptera, heimo Coccinellidae kuoriaisen 2. vaiheen toukkia, kaksi lehteä (noin 39 cm² lehtipintaa) ja viisi toukkaa petrimaljaa kohti. Käsittely toistettiin kahdesti. Pieni selluloosatyyyny lisättiin kuhunkin maljaan lehtien kuihtumisen estämiseksi.

- 20 Muita käsiteltyjä lehtiä sijoitettiin 100 x 20 mm muovisiin petrimaljoihin, jotka sisälsivät Spodoptera eridania Cramer, lahko Lepidoptera, heimo Noctuidae, Perhosen 3, vaiheen toukkia.

- 25 Liuotinvertailua ja käsitlemätöntä vertailua käytettiin myös, samoin kuin vertailuvakiota kullekin lajille.
- Molemmille lajeille kuolleisuuslaskut tehtiin neljä päivää toukkien käsittelyille lehdille sijoittamisen jälkeen käyttäen seuraavaa asteikkoa.

Kuolleiden toukkien
todellinen lukumäärä

Arvostelu

0	0
1-2	1
3-4	2
5	3

- 5 Joissakin kokeissa toukkien käyttämän ravinnon määrä arvosteltiin myös seuraavalla asteikolla:

Ravinto

Arvostelu

----	0
1-50 % lehdistä	1
10 50-99 % lehdistä	2
100 % lehdistä	3

Tetranychus urticae (Koch)

- 15 Nuoret Blue Hubbard kurpitsakasvit harvennettiin yhteen sirkkalehteen kasvia kohti ja ympättiin sijoittamalla kullekin sirkkalehdelle pavun lehti, joka oli ympätty Tetranychus urticae (Koch) lahko Acarina, heimo Tetranychidae punkilla. Kasvit jätettiin silleen päiväksi, ruiskutettiin sitten märiksi valmisteella, joka sisälsi 1000 ppm tai pienemmän väkevyyden kokeiltavaa yhdistettä
- 20 yksi ympätty kasvi (sirkkalehti) käsittelyä kohden. Kuolleisuus määritettiin 4 päivää käsittelyn jälkeen käyttäen seuraavaa arvosteluasteikkoa:

Kuolleisuus
prosentti

Arvostelu

25 0	0
1-50	1
51-99	2
100	3

Huonekärpänen

Häkki, joka sisälsi noin 100 huonekärpäästä (Musca domestica (Linne), lahko Diptera, heimo Muscidae) ruiskutettiin 5 ml:lla valmistetta, joka sisälsi 100 ppm tai pienemmän väkevyyden kokeiltavaa yhdistettä.

- 5 taintumislaskenta tehtiin 2 tuntia myöhemmin, jonka jälkeen kärpäsillemme annettiin 5% sokerivesiliuos. Kuolleisuuslaskenta tehtiin 24 tuntia käsittelyn jälkeen. Sekä taintumis- että kuolleisuuslaskennat käyttivät samaa aostelujärjestelmää kuin punkkikoe. Käsittelimätöntä vertailua, liuotinvertailua ja vertailuvakiota käytettiin.
- 10

Edellä esitettyjen kokeitten tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa Epilachna varivestis ja Spodoptera eridania - lajeille on molemmat rinnakkaiskokeet ilmoitettu erikseen.

Taulukko II: Punkki-Hyönteiskoe (jatkuu)

Yhdiste esimerkistä nro	Käyttö- määrä ppm.	Epilachna					Huonekäyttö			
		Varinvestis	Spodoptera	Eridania	Tetranychus	urticas	Huonekäyttö			
		Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Kuolleisuus arvostelu	Kuolleisuus arvostelu	Kuolleisuus arvostelu	Kuolleisuus arvostelu
6	10	1,0	0,0			0				
	100	0,0	0,0			0				
	1000	0,0	3,3	0,0		1				
10	1000	3,3	3,3	1,1		0				
	1000	3,3	3,2	1,1		2				
	100	0,0								
11	1000	3,3	3,3	1,1		3				
	1000	3,3	3,3	1,1		2				
	100	3,1	3,3	1,0		1,1				
	1000	3,3	3,3	1,0		3,3				
	10	0,0	0,0							
	100	2,3	3,3	0,1						
	100	3,3	3,3							
13	1000	2,3	0,0	1,1		3				
14	1000	3,3	2,1	1		0				
	1000	3,3	2,3	0		2				
	100	0,0								
	1000	3,3		1,1						
	100	1,0	0,0							

Taulukko II: Punkki-Hyönteiskoe (jatkuu)

Yhdiste esimerkistä nro	Käyttö- määrä ppm.	<u>Epilachna</u>		<u>Varivestis</u>		<u>Spodoptera</u>		<u>Eridania</u>		<u>Tetranychus</u> <u>urticas</u>		<u>Huonekärpänen</u>	
		Kuolleisuus arvostelu		Ravinto- arvostelu		Kuolleisuus- arvostelu		Ravinto- arvostelu		Kuolleisuus- arvostelu		Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen	
15	1000	3,3		0,1		3,3		0,0		0			
	1000	3,3		0,0		3,3		0,0		3			
	10	0,0				0,0				0			
	100	1,0				1,1		1,1		0		2	1
	1000	3,3		0,1		3,3		0,0		0		3	3
16	100	1,1				1,3		0					28
	1000	3,3		0,0		2,3		0,0		3			
	1000	3,3		1,1		3,3		0,0		3			
	100	1,1											
	1000	3,3		0,1									
17	100	0,0				2,0							
	1000	3,3		0,0		3,3		0,0		3			
18	100	1,0				2,0							
	1000	3,3		0,0		3,3		0,0		2			
	1000	3,3		1,0		3,3		0,0		3			
	100	0,0				2,3		1,0				0	
	100	1,1				3,3		0,0		0		3	
	1000	3,3		0,0		3,3		0,0		2			

Taulukko II: Punkki-Hyönteiskoe (jatkuu)

Yhdiste esimerkistä nro	Käyttö- määrä ppm.	Epilachna	Varivestis	Spodoptera	Eridania	Tetranychus	Huonekäyttö
		Kuolleisuus arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
19	1000 100 10	1,1		3,3 3,3 0,0	0,0 0,0	3	
20	1000	2,3 0,0		1,1 0,0		2 0	
21	1000 100	3,3 0,0	1,1	2,2		3	
22	1000 100	3,3 1,1	1,1	1,1	1	1	
23	1000 1000 1000 1000 100 10 100 10	3,3 2,2 3,3 3,3 2,1 0,0 0,1 0,0	0,0 1,1 0,0 1,1	3,3 3,2 3,3 3,3 3,3 0,0 3,3 0,0	0,0 0,0 0,0 0,0 0,1 0,0	3,3 1,2 0 3 1,1 0,0	3 2 0
25	1000 1000	0,0 1,1		0,1 1,1	1	3 3	

Taulukko II: Punkki-Hyönteiskoe (jatkuu)

Yhdiste esimerkistä nro	Käyttö- määrä ppm.	Epilachna	Varivestis	Spodoptera	Eridania	Tetranychus	Huonekäöänen
		Kuolleisuus arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	
27	1000 100	3,3 0,0	1,1 0,0	3,2 0,0	1,1	3	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
28	1000 100 1000 10 100	3,3 3,3 3,3 0 1	1,0 1,0 0 1	3,3 3,3 3,3 0 3	0,1 0,0 0 3	3 3 0 3	2 3 0 3
29	1000	1,1		2,2		3	
30	1000 1000 100 1000 100	3,3 3,3 2,2 3 1,0	1,0 1,1 0	1,1 2,3 0,0 3	1,0 0 0	3 3 0 3	
31	1000 100	3,3 1,0	0,0	3,3 0,0	0,0	3	
32	1000 100	1,0		3,3 0,1	0,0	3	

Taulukko II: Punkki-Hyönteiskoe (jatkuu)

Yhdiste esimerkistä nro	Käyttö- määrä ppm.	<u>Epilachna</u>	<u>Varivestis</u>	<u>Spodoptera</u>	<u>Eridania</u>	<u>Tetranychus</u>	<u>Huonekärpänen</u>
		Kuolleisuus arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
40	1000	3,3	1,0	0,1		3	
	1000	3,3	1,1	0,0		2	
	100	0,0					
41	1000	3,2	1,1	3,3	0,1	2	
	100	0,0		0,0			
	1000	0,0		3,3	0,0	0	
42	1000	0,0		3,3	1,1	1	
	100			1,2			
43	1000	0,0	1	1,1		1	
45	1000	3,3	0,0	3,3	0,0	3	3
	100	1,0		1,0		0	3
	1000	3,3	1,1	3,3	0,0	0	0
	10					0	0
	100	0	0	0	0	0	3
	100	0,0		0,0		0	
	1000	3,3	0,1	3,3	1,1	1	
10	1,0		0,0		0		
100	0,1		0,0		0		

Taulukko II: Punkki-Hyönteiskoe (jatkuu)

Yhdiste esimerkistä nro	Käyttö- määrä ppm.	Epilachna	Varivestis	Spodoptera	Eridania	Tetranychus	Huonekärpänen
		Kuolleisuus arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	
45	10	1,1		0,0		0	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
	100	0,0		1,0		0	
	1000	3,3	1,1	3,3	0,0	3	
	1000	2,2		3,3	0,0	3	
	10	0,0		0,0		0	
47	100	0,0		2,2	1,1	3	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
	1000	1,1	1,1	3,3	0,0	3	
	1000	0,0		3,3	0,0	3	
	10	0,0		0,0		3	
	100	0,0		0,0		1	
48	1000	0,0		3,3	0,0	1	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
	100	0,0		2,2		0	
	1000	1,0		3,3		1	
	1000	1,0		3,3		0	
	10	1,0		3,3		1	
49	1000	1,0		3,3		0	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
	10	0,0		3,3	0,0	0	
	100	0,0		0,0		1	
	100	2,1	1,1	2,2	0,1	1	
	1000	3,3	0,0	3,3	0,0	3	
49	10	0,0		0,0		1	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
	100	1,0		0,0		2	
	1000	3,3	0,0	3,3	0,0	3	

Taulukko II: Punkki-Hyönteiskoe (jatkuu)

Yhdiste esimerkistä nro	Käyttö- määrä ppm.	Epilachna	Varivestis		Spodoptera		Eridania	Tetranychus	Huonekärröänen
		Kuolleisuus arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	Ravinto- arvostelu	Kuolleisuus- arvostelu	urticas		
50	1000	3,3			3,3		0,0	3	Kuolleisuus arvostelu Kosketus Taintuminen
	1000	3,3	0,0		3,3		0,0	3	
	10	1,1			0,0			0	
	100	3,3			3,3		0,0	3	
51	1000	3,3	0,0		3,3		0,0	3	
	10	2,1			0,0			2	
	100	3,3	1,1		3,3		0,0	3	
	1000	3,3	0,0		3,3		0,0	3	
52	1000	3,3			3,3		0,0	3	
	10	0,0			0,0			0	
	100	0,0			3,3		0,0	1	
	1000	3,2	1,1		3,3		0,0	3	
53	1000	3,2			3,3		0,0	3	
	10	0,0			0,0			1	
	100	0,0			2,2		1,1	2	
	1000	3,3	0,1		3,3		0,0	3	
54	1000	3,3			3,3		0,0	3	
	10	0,0			0,0			2	
	100	0,0			3,3		0,0	3	
	1000	3,3	1,0		3,3		0,0	3	
55	1000	3,3	1,0		3,3		0,0	3	
	10	0,0			0,0			2	
	100	0,0			3,3		0,0	3	
	1000	3,3			3,3		0,0	3	
56	1000	3,3	0,0		3,3		0,0	3	
	10	0,0			0,0			1	
	100	3,3	1,1		2,3		1,0	3	
	1000	3,3			2,3				

Esimerkki 58

Tetranychus urticae

Lukuisia esillä olevan keksinnön mukaisesti
 käytettäviä yhdisteitä arvosteltiin Teranychus urticae-
 punkin torjunnassa kuiva papukasveilla (alalaji
 5 Kentucky Wonder).

Jokainen kokeiltava yhdiste valmistettiin liuot-
 tamalla se 1:1 asetonin ja vedettömän etyylialkoholin
 seokseen, joka sisälsi 23 g Toximul R ja 13 g Toximul S
 litrassa liuotinta.

Koe menettely oli seuraava. Kymmenen päivän ikäiset
 10 papukasvit karsittiin, kunnes kasvia kohti oli jäljellä
 yksi varsi, jossa yksi lehti, punkeilla ympätyt lehdet
 sijoitettiin karsituille kasveille ja punkkien annet-
 tiin siirtyä yhdestä kolmeen päivän ajan (yleensä kaksi
 päivää). Ympäävät lehdet poistettiin sitten ja vasta
 15 ympätyt kasvit ruiskutettiin valmistusrajoille yhdellä
 kokeltavista valmisteista ja ylläpidettiin sitten edul-
 lisissa olosuhteissa. Yhdestä kolmeen päivää myöhemmin
 (yleensä kaksi päivää myöhemmin) punkkeja torjuvan toi-
 minnan aste määritettiin laskemalla elossa olevien punk-
 20 kien määrä kaikkiaan kahdeksassa mikroskooppikentässä,
 noin $6,28 \text{ cm}^2$ lehtialalla. Populaatiolaskenta lopetet-
 tiin heti, kun oli laskettu 25 punkkia. Tehtiin neljä
 rinnakkaismäärittystä.

Seuraava taulukko tallentaa tulokset neljän rin-
 nakkaimäärityksen keskiarvona. Kaikkia yhdisteitä ei
 25 arvosteltu samaan aikaan, vaan liuotinvertailu (liuo-
 tinväkevyys alueella 4.000 ppm - 100.000 ppm) kuului
 jokaiseen arvosteluserjaan. Paitsi milloin toisin on
 ilmoitettu, oli keskimääräinen liuotinvertailu punk-
 kien lukumäärä oli jokaisessa tapauksessa yli 25.

30 Kasivaurioarvostelut tehtiin yleensä seu-
 raavalla asteikolla:

- 0 = ei vauriota
- 1 = lievä vaurio
- 2 = kohtalainen vaurio
- 3 = vakava vaurio

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko III:

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	<u>Yhdiste esimerkistä nro</u>	<u>Annos ppm.</u>	<u>Punkkeja keskimäärin 6,28 cm²</u>	<u>Kasvivaurio- arvostelu</u>
5	2	1000	2/ 0,00	0
		100	0,00	0
		50	0,75	0
	2	100	0,50	0
		50	4,50	0
		25	22,75	0
		10	25,00	0
10	2	100	0,00	0
		50	1,50	0
		25	5,25	0
		10	14,50	0
	2	1000	0,00	-
		100	1,00	-
		10	24,50	-
15	2	100	2,25	0
		50	5,50	0
		10	11,75	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	2	100	5/ 1,25	0
		50	0,75	0
		10	18,25	0
	3	1000	0,00	0
		100	0,00	0
		50	0,25	0
10	3	100	0,00	0
		50	0,25	0
		25	2,25	0
		10	9,00	0
	3	100	1,25	0
		50	5,50	0
15	3	100	0,00	0
		50	1,50	0
		25	12,50	0
		10	25,00	0
	3	100	0,00	0
		50	1,50	0
20	3	100	0,00	0
		50	1,00	0
		25	1,75	0
		10	3,75	0
	3	1000	1/ 0,00	0
		100	0,00	0
25	3	100	0,00	0
		50	0,00	0
		100	3,00	0
		50	2,00	0
	3	25	14,50	0
		10	23,50	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	<u>Yhdiste esimerkistä nro</u>	<u>Annos ppm.</u>	<u>Punkkeja keskimäärin 6,28 cm²</u>	<u>Kasvivaurio- arvostelu</u>
5	3	1000	0,00	0
		100	1,50	0
		50	10,25	0
		25	10,75	0
		10	25,00	0
10	3	1000	0,00	-
		100	0,00	-
		10	8,00	-
	3	100	0,00	0
		50	0,00	0
		10	3,50	0
15	3	100	5/ 0,25	0
		50	0,25	0
		10	8,25	0
	3	Koteloita ja täysin kehittyneitä		
		1000	0.00	toukkia 0,50 0
		100	3.00	13,75 0
		50	2.00	8,50 0
20		10	18.50	11,75 0
	3	100	6/(18	0,00 -
		50	tuntia	0,25 -
		10		14,00 -
25	3	100	6/(24	0,50 -
		50	tuntia	0,50 -
		10		23,25 -
	3	100	6/(42	0,25 -
		50	tuntia	5,25 -
30		10		25,00 -

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	<u>Yhdiste esimerkistä nro</u>	<u>Annos ppm.</u>	<u>Punkkeja keskimäärin 6,28 cm²</u>	<u>Kasvivaurio- arvostelu</u>
5	3	100	6/(48 2,00	-
		50	tuntia 14,75	-
		10	25,00	-
	3	100	6/(66 6,50	-
		50	tuntia 14,00	-
10		10	25,00	-
	3	100	6/(72 25,00	-
		50	16,00	-
		10	25,00	-
	3	100	6/(90 20,25	-
15		50	tuntia 25,00	-
		10	25,00	-
	3		käsitelty käsitelty 1 päivä 3 päivää jälkeen jälkeen	
20		100	0,50 0,25	-
		50	4,25 3,50	-
		25	12,00 10,75	-
		10	21,25 17,50	-
	3	100	1,25	0
		50	18,50	0
25		25	24,75	0
		10	25,00	0
		5	25,00	0
		1	25,00	0
	4	1000	0,00	0
		100	0,00	0
		50	0,00	0
30				

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	4	100	0,00	0
		50	0,25	0
		25	0,00	0
		10	2,00	0
10	5	100	0,00	0
		50	0,50	0
		25	1,00	0
		10	11,25	0
	5	50	2,25	0
		25	10,00	0
		10	25,00	0
15	5	1000	0,00	-
		100	0,00	-
		10	2,75	-
	5	1000	3/ 0,00	0
		100	0,25	0
		50	0,00	0
20	5	100	0,00	0
		50	0,25	0
		25	2,25	0
		10	0,50	0
25	5	100	0,25	0
		50	5,25	0
		25	4,25	0
		10	6,50	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	5	Koteloita ja täysin kehittyneitä	toukkia
	100	0,00	0,00 0
	50	0,00	1,50 0
	25	2,00	10,50 0
	10	3,75	13,50 0
10	5	25,00	25,00 0
	1	25,00	25,00 0
	5	1000	0,00 0
		100	0,00 0
		50	0,75 0
		10	7,00 0
15	5	100	6/(18 0,00 -
		50	tuntia 0,25 -
		10	14,00 -
	5	100	6/(24 0,25 -
		50	tuntia 0,00 -
		10	7,75 -
20	5	100	6/(42 0,00 -
		50	tuntia 0,00 -
		10	15,50 -
25	5	100	6/(48 0,25 -
		50	tuntia 0,75 -
		10	13,25 -

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	<u>Yhdiste esimerkistä nro</u>	<u>Annos ppm.</u>	<u>Punkkeja keskimäärin 6,28 cm²</u>	<u>Kasvivaurio- arvostelu</u>
5	5	100	6/(66 6,25	0
		50	tuntia 5,75	0
		10	2,25	0
10	5	100	6/(72 6,75	-
		50	tuntia 10,50	-
		10	12,25	-
	5	100	6/(90 10,25	-
		50	tuntia 20,00	-
15	5	10	16,00	-
		käsittely	käsittely	
		1 päivä	3 päivää	
		jälkeen	jälkeen	
		50	3,75	0,25
20	6	25	4,50	1,75
		10	22,50	2,25
		4000	1,50	0
		2000	2,00	0
		1000	14,50	0
25	6	100	18,50	0
		50	21,00	0
		4000	5,25	0
		2000	5,25	0
		1000	3,25	0
30	8	100	13,00	0
		50	20,25	0
		1000	0,00	0
		100	0,25	0
		50	0,50	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	10	1000	1/ 4,25	0
		100	25,00	0
		50	25,00	0
	11	100	0,75	0
		50	3,25	0
		25	5,25	0
10		10	14,00	0
	12	1000	14,50	0
		100	25,00	0
		50	25,00	0
		25	25,00	0
		10	25,00	0
15	13	1000	0,00	0
		100	25,00	0
		50	25,00	0
	14	1000	2/ 15,75	0
		100	25,00	0
		50	25,00	0
20	15	1000	13,50	0
		100	23,75	0
		50	25,00	0
	15	4000	14,25	0
		2000	24,75	0
		1000	22,75	0
25	16	1000	0,00	0
		100	0,00	0
		50	1,75	0
	16	100	0,00	0
		50	3,00	0
		25	5,50	0
30	10	8,00	0	

Taulukko III: jatkuu

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	<u>Yhdiste esimerkistä nro</u>	<u>Annos ppm.</u>	<u>Punkkeja keskimäärin 6,28 cm²</u>	<u>Kasvivaurio- arvostelu</u>
5	17	1000	0,50	0
		100	25,00	0
		50	18,75	0
	18	1000	1/ 0,50	0
		100	18,00	0
		50	23,00	0
10	19	1000	2,00	0
		100	15,25	0
		50	23,50	0
	20	100	0,00	0
		50	0,00	0
		25	4,25	0
10		9,25	0	
15	20	100	10,25	0
		50	3,00	0
		25	22,00	0
		10	19,50	0
	20	1000	4,00	0
		100	0,00	0
50		0,25	0	
20	20	1000	2,00	0
		100	7,25	0
		50	23,50	0
	20	1000	1,75	0
		100	0,50	0
		50	1,25	0
25	20	1000	0,50	-
		100	0,00	-
		10	18,00	-

Taulukko III:

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	20	100	1,25	0
		50	0,25	0
		10	4,50	0
	20	100	5/ 0,00	0
		50	0,75	0
		10	1,00	0
10	21	1000	0,25	0
		100	1,75	0
		50	6,75	0
	22	1000	18,50	0
		100	25,00	0
		50	25,00	0
15	23	1000	0,00	0
		100	1,00	0
		50	7,25	0
	23	1000	0,00	0
		100	0,00	0
		50	0,00	0
20	23	100	2,25	0
		50	9,00	0
		25	5,00	0
		10	21,25	0
	23	1000	0,00	0
		100	0,00	0
25	23	50	0,00	0
		100	0,00	0
		50	0,00	0
	23	1000	0,00	0
		100	1,00	0
		50	7,25	0
30	24	1000	0,00	0
		100	0,25	0
		50	0,00	0
	24	1000	0,00	0
		100	0,25	0
		50	0,00	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	25	100	0,00	0
		50	1,00	0
		25	4,00	0
		10	6,50	0
	25	1000	2,25	0
		100	7,00	0
		50	1,75	0
	25	1000	0,00	0
		100	1,25	0
		50	2,50	0
10	25	100	10,75	0
		50	9,00	0
		25	6,25	0
		10	21,25	0
	25	1000	0,75	-
		100	0,25	-
		10	20,25	-
	25	100	0,75	0
		50	1,00	0
		10	14,00	0
15	25	100	5/ 0,00	0
		50	1,75	0
		10	15,25	0
	26	1000	0,00	0
		100	4,50	0
		50	7,75	0
20	26	1000	0,00	0
		100	0,25	0
		50	1,75	0
	27	1000	0,75	0
		100	17,00	0
		50	17,25	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	28	2000	0,00	-
		500	0,25	-
		100	3,5	-
		50	11,25	-
		25	17,75	-
10	29	100	0,00	0
		50	0,25	0
		25	2,50	0
		10	8,25	0
	29	1000	0,00	0
15	29	100	0,25	0
		50	1,25	0
		100	0,00	0
		50	0,25	0
	29	1000	0,00	0
20	29	100	1,25	0
		50	2,25	0
		25	3,75	0
		10	17,75	0
	30	4000	21,75	0
25	30	2000	22,75	0
		1000	23,50	0
		1000	0,25	0
		100	3,50	0
	30	50	7,50	0
30	31	100	0,00	0
		50	0,25	0
		25	1,25	0
		10	8,00	0
	31	1000	0,00	0
30	31	1000	0,00	0
		100	0,25	0
		50	0,25	0
		1000	0,00	0
	31	1000	0,00	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	<u>Yhdiste esimerkistä nro</u>	<u>Annos ppm.</u>	<u>Punkkeja keskimäärin 6,28 cm²</u>	<u>Kasvivaurio- arvostelu</u>
5	31	1000	0,00	-
		100	0,50	-
		10	9,50	-
	31	100	0,25	0
		50	1,25	0
		10	3,25	0
10	31	100	5/ 0,00	0
		50	0,25	0
		10	7,75	0
	32	1000	1/ 1,50	0
		100	2,00	0
		50	9,00	0
15	33	1000	24,00	0
		100	25,00	0
		50	25,00	0
	33	1000	9,25	0
		100	21,00	0
		50	23,50	0
20	34	1000	1,00	0
		100	19,50	0
		50	19,50	0
	34	1000	4,50	0
		100	10,50	0
		50	11,25	0
25	35	1000	2/ 1,25	0
		100	18,50	0
		50	22,25	0
30	36	100	0,00	0
		50	0,75	0
		25	2,25	0
		10	14,75	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

<u>Yhdiste esimerkistä nro</u>	<u>Annos ppm.</u>	<u>Punkkeja keskimäärin 6,28 cm²</u>	<u>Kasvivaurio- arvostelu</u>
37	1000	0,50	0
	100	8,25	0
	50	16,25	0
38	1000	0,00	0
	100	3,50	0
	50	20,50	0
39	1000	1,00	0
	100	4,75	0
	50	11,75	0
40	1000	18,25	0
	100	25,00	0
	50	22,50	0
40	4000	2,25	0
	2000	10,25	0
	1000	3,00	0
41	1000	0,00	0
	100	0,25	0
	50	9,50	0
41	100	14,25	0
	50	18,00	0
	25	25,00	0
	10	25,00	0
42	1000	3/ 22,00	0
	100	25,00	0
	50	25,00	0
42	1000	12,00	0
	100	23,50	0
	50	25,00	0

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu	
5	43	1000	0,00	0	
		100	12,75	0	
		50	21,75	0	
	44	1000	0,00	0	
		100	7,25	0	
		50	18,50	0	
10	45	1000	0,00	0	
		100	0,50	0	
		50	3,25	0	
	45	1000	14,25	-	
		100	22,00	-	
		50	24,50	-	
15	45	100	11,00	0	
		50	20,00	0	
		25	20,00	0	
		10	23,50	0	
		kotelaita ja täysin kehittyneitä			
	20	2	1000	1,75	10,50
100			0,00	6,25	0
50			0,75	19,00	0
25			2,00	14,00	0
10			2,25	12,75	0
toukkia					
25	47	1000	0,00	0.75	
		100	25,00	0	
		50	25,00	0	
	48	100	0,75	0	
		50	20,50	0	
		25	17,50	0	
30		10	19,75	0	

Taulukko III: (jatkuu)

TETRANYCHUS URTICAE :Koe

	Yhdiste esimerkistä nro	Annos ppm.	Punkkeja keskimäärin 6,28 cm ²	Kasvivaurio- arvostelu
5	48	1000	0,00	0
		100	13,50	0
		50	11,50	0
		25	24,75	0
		10	25,00	0
10			käsittely 1 päivä jälkeen	käsittely 2 päivää kälkeen
		1000	0,25	0,00
		100	0,00	0,00
		50	0,50	0,00
		25	1,75	0,00
		10	2,00	0,00
15	49	4000	0,75	0
		2000	0,00	0
		1000	1,75	0
		100	8,75	0
		50	19,00	0
20	49	4000	1,25	0
		2000	4,25	0
		1000	4,50	0
		100	13,25	0
		50	20,25	0
25	50	1000	1,00	0
		100	0,50	0
		50	11,50	0
25	51	1000	0,00	0
		100	0,00	0
		50	0,00	0
30	52	1000	0,25	0
		100	20,75	0
		50	25,00	0
30	53	1000	0,00	0
		100	7,75	0
		50	23,00	0

1/ Tämän kokeen vertailukasveilla (liuotinväkevyys = 40.000 ppm) keskiarvo oli vain 22,25 punkkia.

2/ Tämän kokeen vertailukasveilla (liuotinväkevyys = 40.000 ppm) keskiarvo oli vain 19.25 punkkia.

3/ Tämän kokeen vertailukasveilla (liuotinväkevyys = 70.000 ppm) keskiarvo oli vain 19.50 punkkia.

4/ Tämän kokeen vertailukasveilla (liuotinväkevyys = 100.000 ppm) keskiarvo oli vain 21.75 punkkia.

5/ Valmistettu emulgoituvaksi väkevöitteeksi esimerkiksi 55 kuvastusta; suoritettu samaan aikaan kuin välittömästi edeltävä tässä taulukossa valmistetun vertailun vuoksi.

6/ Lukemat suoritettiin 18 tuntia, 24 tuntia, 42 tuntia 48 tuntia, 66 tuntia, 72 tuntia ja 90 tuntia kasvien käsittelyn jälkeen.

Esimerkki 59 valmisteet

Emulgoituva väkevöite (240 kg/m³)

tämän jälkeen "2EC")

Aineosa	Prosenttia
N-metyyli-2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorometyyli)difenyyliamiini	25,0
	5,0
Toximul D	5,0
Dowanol EM	20,0
Ksyleeni	45,0

Kostuva jauhe (50 %,

tämän jälkeen "50 WP")

Aineosa	Prosenttia
N-metyyli-2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini	51,5
Stepanol ME	5,0
Polyfon O	5,0
Zeolex-7	5,0
Bardens Savi	33,5

Emulgoituva väkevöite (120 kg/m³.,
tämän jälkeen "1EC")

	Aineosa	Prosenttia
	N-metyyli-4-fluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini	12,5
5	Toximul D	5,0
	Toximul H	5,0
	Ksyleeni	77,5

10 Lukuisat esillä olevan keksinnön mukaisesti käytettävät yhdisteet valmistettiin emulgoituviksi väkevöitteiksi ja/tai kostuviksi jauheiksi.

Valmisteiden kokoonpano oli seuraava:

Emulgoituva väkevöite (120 kg/m³.,
tämän jälkeen "1EC")

15	Aineosa	Prosenttia
	N-metyyli-3-(trifluorimetyyli)-2',4'-dinitro-6-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini	12,5
	Toximul D	5,0
	Toximul H	5,0
	Ksyleeni	77,5

20 Emulgoituva väkevöite (60 kg/m³.,
tämän jälkeen "0,5 Ec")

	Aineosa	Prosenttia
25	N-metyyli-4-bromi-2',4'-dinitro-6'-(terifluorimetyyli)bifenyyliamiini	6,5
	Toximul D	5,0
	Toximul H	5,0
	Dowanol EM	20,0
30	Ksyleeni	63,5

Emulgoituva väkevöite (120 kg/m³.,
tämän jälkeen "1EC"

	Aineosa	Prosenttia
	N-metyyli-4-kloori-2',4'-dinitro-6'- (trifluorimetyyli)difenyyliamiini	12,5
5	Toximul D	5,0
	Toximul H	5,0
	Asetofenoni	77,5

10 Emulgoituva väkevöite (180 kg/m³.,
tämän jälkeen "1.5 EC")

	Aineosa	Prosenttia
	N-metyyli-2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'- (trifluorimetyyli)difenyyliamiini	19,0
	Toximul D	2,5
15	Toximul H	2,5
	Dowanol EM	22,0
	Ksyleeni	54,0

20 Emulgoituva väkevöite (180 kg/m³.,
tämän jälkeen "1.5 EC")

	Aineosa	Prosenttia
	N-metyyli-3-(fluorimetyyli)-2',4'-Di nitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini	19,0
	Toximul D	2,5
25	Toximul H	2,5
	Dowanol EM	22,0
	Ksyleeni	54,0

Esimerkki 60 Vertailevat fytotoksisuuskokeet

30 Kuten edellä huomautettiin, esillä olevan keksinnön mukaisesti käytettävillä yhdisteillä esiintyy vähän tai ei ollenkaan fytotoksisuutta käyttöväkevyyksissä. Tämä fytotoksisuuden puuttuminen on hämmästyttävää alan aikaisempien monien difenyyliamiineiden

merkittävän fytotoksisuuden huomioon ottaen. Näitä eroja kuvaavat seuraavat kasvihuonearvostelut soi-japapujen satoreaktiosta eri difenyyliamiineihin.

- Jokainen yhdiste valmistettiin pieneen määrään 50:50 etanoli; asetonia ja Tween 20, laimennettiin sit-
 5 ten vedellä ja erotettiin useiksi valmisteiksi, jotka sisälsivät vastaavaa yhdistettä eri väkevyyksissä. Johtuen aikaisemmin todetusta N-H difenyyliamiinin suuremmasta fytotoksisuudesta verrattaessa sitä vastaa-
 vaan N-CH₃ difenyyliamiinin (katso esimerkki 67 yllä) oli arvosteltava eri väkevyyksiä yritettäessä määrittää
 10 ruiskutevalmisteen suurin kasvimyrkytön väkevyys. Yleensä N-H yhdisteet arvosteltiin tasoilla 125,62,5 ja 31,25 ppm ja N-CH₃ yhdisteet tasoilla 4000,2000 ja 1000 ppm. Tarvittaessa valikoidut yhdisteet tutkittiin uudelleen pienemmissä väkevyyksissä. Käsittellyt kasvit säilytettiin
 ja niissä huomioitiin lehtien väriistyminen ja lehtien
 15 kuolema. Kuitenkin kaikki muutkin ilmeiset reaktiot huomioitiin. Jokainen valmiste ruiskutettiin Kent-ala-lajin soi-japavuille, jotka olivat 21 päivän ikäisiä (kaksi täysin kehittynyttä kolmilehteä ja yksi kehitty-mätön on esillä). Käsittelyä kohti tehtiin kaksi rinnak-
 kaismäärittystä ja jokainen määrittys koostui kahdesta
 20 kasvista. Kaikkia käsittelyitä ei tehty samaan aikaan, vaan jokainen käsittelyryhmä sisälsi luotinvertailun ja käsitlemättömän vertailun.

- Tämän fytotoksisuus arvostelun tulokset olivat seuraavassa taulukossa esitetyt. Tyhjät kohdat taulu-
 25 kossa tarkoittavat, ettei kyseistä yhdistettä tutkittu. Kaikki tiedot yhdellä rivillä esittävät samaan aikaan suoritettuja kokeita. Ei liuotin vertailukokeella eikä käsitlemättömällä vertailukokeella ilmennyt mitään fytotoksisuutta missään kokeessa.

Taulukko XI

Vertaileva fytotoksisuuskoe

5	2',4'-dinitro-6'- (trifluorimetyyli) difenyylimiini- yhdisteen substituointi renkaassa	Fytotoksisuudesta vapaa suurin väke- vyys (ppm)			
		N-H	N-CH ₃	N-C ₂ H ₅	N-n-C ₃ H ₇
10	2-F	62,5	4000		
	3-F	31,25	4000 ¹⁾		
	3-F	31,25	500		
	4-F	31,25	2000		
	2,4-di F	31,25	1000		
	2,4-di F	<31,25		4000	
	2,4-di F	15,62	4000		
	2,5-di F	<31,25	2000		
	2,6-di F	31,25	4000		
	3,4-di F	<31,25	1000		
15	2,4,6-tri F	<31,25	4000		
	2,3,5,6-tetra F	<31,25	4000		
	2,3,4,5,6-penta F	<31,25	4000		
	20 2-Cl	<31,25	4000		
	3-Cl	<31,25	4000		
	4-Cl	<31,25	4000		
	3,5-di Cl	<31,25	4000		
	2,4,6-tri Cl	<31,25	1000		
	2,4,6-tri Cl	<31,25		1000	1000
	25 2,3,4,5,6-penta Cl	62,5	4000		
25	3-Br	<31,25	4000		
	4-Br	<31,25	4000		
	2,4-di Br	<31,25	4000		
	4-I	<31,25	4000		

Taulukko XI (jatkuu)

5	2,4'-dinitro-6'- (trifluorimetyyli) difenyyliamiini- yhdisteen substituointi renkaassa	Fytotoksisuudesta vapaa suurin väke- vyys (ppm)		
		N-H	N-CH ₃	N-C ₂ H ₅ N-n-C ₃ H ₇
10	3-CF ₃	7,81	4000	
	4-CF ₃	<31,25	<1000	
	4-CF ₃	< 7,81	1000	
	2-Cl-5-CF ₃	<31,25	<1000	
	2-Cl-5-CF ₃	7,81	250	

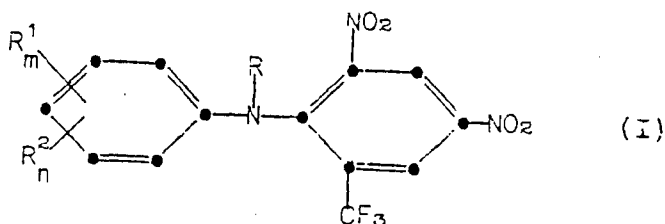
15 1/ Ei lehtien vääristymistä eikä lehtien kuolemaa todettu missään kolmessa tutkitusta määrästä; kuitenkin lehtien kloroosia todettiin ja se arvosteltiin 4 tasolla 1000 ppm, 6 tasolla 2000 ppm ja 6 tasolla 4000 ppm (asteikolla 0-10, jolloin 0 on ei vaikutusta ja 10 voimakas vaikutus).

20 Yllä kuvatuissa hyönteisiä ja hämähäkkejä torjuvissa käytöissä käytettävillä yhdisteillä ilmenee myös ulkoisia torjuvia vaikutuksia käytettyinä ulkoisten sijaintipaikoilla lämminveristen eläinten pinnoilla. Yhdisteet torjuvat ulkoisia kosketusvaikutuksessa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä hyönteisten, hämähäkkieläinten tai
 ulkoloisten torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että
 mainittujen hyönteisten tai hämähäkkieläinten si-
 5 jaintipaikoille levitetään kaavan (I) mukaista difenyy-
 liamiinia:

10



15 jossa R on metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-ryhmä;
 jokainen R¹ on toisistaan riippumatta bromi-, kloori-
 tai fluori-atomia; R² on jodi-, syano-, nitro- tai
 trifluorimetyyli-ryhmä; ja m on kokonaisluku välillä
 0 - 5 ja n on kokonaisluku välillä 0 - 1, jolloin
 summa m + n on 1-5, kun n on 0, ja 1-3, kun n on 1,
 20 edelleen niillä rajoituksilla, että (1) eivät useammat
 kuin kaksi R¹ ryhmää esitä bromiatomia; (2) kun R² on
 jodiatomi, jodiatomi sijaitsee 4-asemassa, (3) kun R²
 on syaanoryhmä, syaanoryhmä sijaitsee 3-, 4- tai 5-ase-
 massa, ja (4) kun R² on NO₂, NO₂, sijaitsee 2-, 3- tai
 6-asemassa.

25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
 t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään kasveja syö-
 vien punkkien torjumiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen mene-
 telmä, t u n n e t t u siitä, että difenyyliamiini
 on N-metyyli-2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorime-
 30 tyyli)difenyyliamiini.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen mene-
 telmä, t u n n e t t u siitä, että difenyyliamiini on
 N-metyyli-3-(trifluorimetyyli)-2',4'-dinitro-6'-(tri-
 fluorimetyyli)difenyyliamiini.

5. Patenttivaatimuksessa 1 määritellyn kaavan (I) mukainen difenyyliamiini, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään punkkihävitteenä.

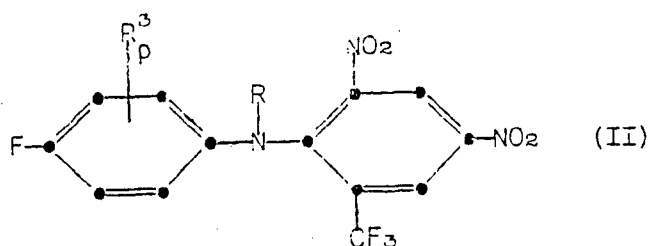
6. Kostuva jauhe tai emulgoituva väkevöite, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aktiivisena aineena vaatimuksessa 1 määritellyä kaavan (I) mukaista difenyyliamiinia.

7. Patenttivaatimuksessa 6 esitetyn mukainen kostuva jauhe tai emulgoituva väkevöite, t u n n e t t u siitä, että difenyyliamiini on N-metyyli-3-(trifluorimetyyli)-2,4'-, dinitro-6'-(trifluorimetyyli) difenyyliamiini.

8. Hyönteisiä, hämähäkkieläimiä tai ulkoisia torjuva seos, t u n n e t t u siitä, että se aktiivisena aineosana sisältää: N-metyyli-3-(trifluorimetyyli)-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiinia tai N-metyyli-2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiinia yhdessä vähintään yhden ei-fyto toksisen kantaja-aineen kanssa.

9. Patenttivaatimuksessa 8 esitetyn mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pinta-aktiivista ainetta.

10. Difenyyliamiini, t u n n e t t u siitä, että se on kaavan (II) mukainen:



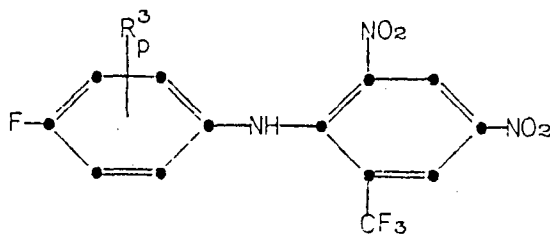
jossa R on metyyli-, etyyli- tai n-propyyli-ryhmä, ja R_p^3 on joku seuraavista:

- 1) $p = 0$,
- 2) $p = 1$ ja $R^3 = 2-F, 3-F, 2-Cl$, tai $2-Br$,
- 3) $p = 2$ ja R^3 on $2-F-6-Br$ tai $2-F-6-Cl$, tai
- 4) $p = 2, 3$ tai 4 ja jokainen R^3 on F.

11. N-metyyli-2,4-difluori-2',4'-dinitro-6'-(trifluorimetyyli)difenyyliamiini.

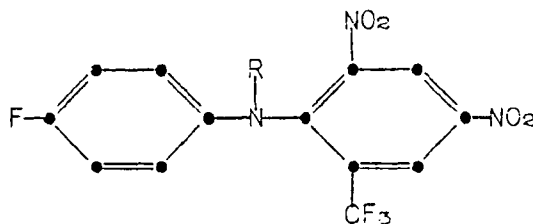
12. Menetelmä vaatimuksessa 10 tai 11 esitetyn kaavan (II) mukaisen difenyyliamiinin valmistamiseksi, tunnettu siitä, että sen muodostaa

5 (a) kaavan



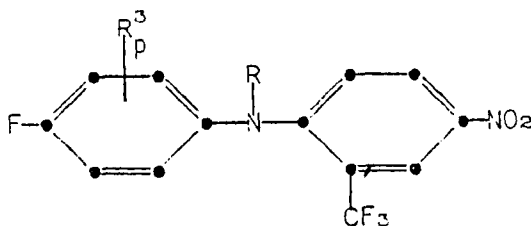
mukaisen yhdisteen alkylointi

(b) kaavan



mukaisen yhdisteen halogenointi kaavan (II) mukaisen difenyyliamiinin muodostamiseksi, jossa p ei ole O, tai

20 (c) kaavan



mukaisen yhdisteen nitraus.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO P 143025 (107 C 87/62)

SE _____

US _____

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Milena Kallio

Allekirjoitus