

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 810025 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 810025

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.01.1981**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.01.1981**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.07.1981**

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

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

08.01.1980 US 110,308

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Clinton, Albert James, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Uusia bentseeniamiineja, niitä sisältäviä valmisteita ja fungisidisia menetelmiä.

Nya benzenaminer, dem innehållande produkter och fungicida metoder.

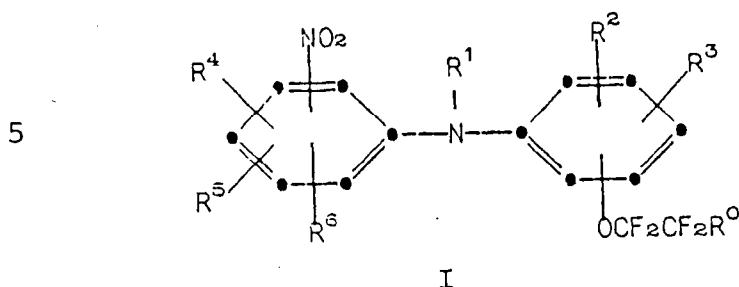
Uusia bentseeniamiineja, niitä sisältäviä valmisteita
ja fungisidisia menetelmiä

Bentseeniamiinit ovat saavuttaneet laajan käytön
5 maanviljelyssä. Tunnetaan lukuisia bentseeniamiineja, jotka
ovat tehokkaita rikkaruohomyrkkyjä. Laajimmin rikka-
ruohomyrkkyinä käytettyihin bentseeniamiineihin kuuluvat
trifluraliini, joka on N,N-di-n-propyyli-2,6-dinitro-4-
trifluorimetyylibentseeniamiini, butraliini, joka on N-(1-
10 metyylipropyyli)-2,6-dinitro-4-tert.-butyylibentseeniamiini
ja benefiini, N-butyyli-N-etyyli-2,6-dinitro-4-trifluo-
rometyylibentseeniamiini.

Tunnetaan useita bentseeniamiineja, jotka ovat käyt-
tökelpoisia eläinten terveydenhoidossa. Esimerkiksi euroop-
15 palaisessa patentissa nro 156, julkaistu 10. tammikuuta
1979, esitetään useita N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyyli-
fenyyli)bentseeniamiineja, joiden sanotaan omaavan käyttö-
kelpoisen vaikutuksen hyönteismyrkkinä, punkkien torjunta-
aineena, sukkulamatojen torjunta-aineena, hyönteisten kas-
20 vua hidastavana aineena, sienimyrkkinä ja bakteereja vas-
tustavana aineena. Samoin on sienimyrkkyinä käytettäviä
bentseeniamiineja esitetty US-patentissa nro 4 152 460.

Tämä keksintö antaa määrättyjä uusia N-(nitrofenyy-
li)-polyfluorietoksibentseeniamiineja, jotka ovat tehok-
25 kaita sienimyrkkyjä ja jotka lisäksi omaavat ektoparasiit-
teja vastustavan tehon.

Tämä keksintö kohdistuu uusiin bentseeniamiineihin,
näitä yhdisteitä sisältäviin valmisteisiin ja menetelmään
maaperässä sekä kasveissa esiintyvien sienitautien hoita-
30 miseksi. Keksintö kohdistuu tarkemmin sanottuna menetelmään
kaavan



10 mukaisten N-(nitrofenyyli)-(tetra- ja pentafluorietoksi)-
bentseeniamiiniyhdisteiden valmistamiseksi, jolloin

R^0 on vety tai fluori;

R^1 on vety tai C_1 - C_2 -alkyyli;

R^2 ja R^3 toisistaan riippumatta on vety tai halo;

15 R^4 on vety, trifluorimetyyli, syaano, C_1 - C_4 -alkyyli,
hydroksialkyyli tai C_1 - C_4 -alkoksikarbonyyli;

R^5 on vety, halo, nitro, hydroksi, metoksi tai amino;

R^6 on vety tai nitro; sekä niiden fysiologisesti

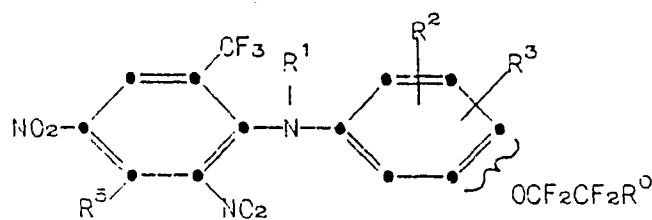
hyväksyttävien suolojen valmistamiseksi, mikä menetelmä

20 käsittää noin ekvimolaarisen määrän reaktion substituoi-
tua fenyyli-elektrofiilistä ainetta inertissä liuottimessa
voimakkaan emäksen läsnäollessa fenyylianiliinijohdannai-
sen kanssa.

Tämän keksinnön mukaisiin suositeltaviin yhdistei-
25 siin kuuluvat ne edelläolevan kaavan mukaiset yhdisteet,
joissa R^6 on nitro.

Erikoisen suositeltavia tämän keksinnön mukaisia
yhdisteitä ovat ne kaavan

30



35

II

mukaiset yhdisteet, joissa

R^0 on vety tai fluori;

R^1 on vety tai C_1-C_2 -alkyyli;

R^2 ja R^3 ovat toisistaan riippumatta vetyjä tai
5 haloja;

R^5 on vety tai halo sekä niiden fysiologisesti
hyväksyttävät suolat.

Tämän keksinnön mukaisia suositeltavia yhdisteitä
ovat edelleen ne, joissa R^2 ja R^3 ovat samoja, R^4 on vety,
10 trifluorimetyyli, syaano, C_1-C_4 -alkyyli tai hydroksikarbo-
nyyli, R^5 on kloori, bromi tai nitro ja R^6 on nitro.

Toisen suositeltavan tähän keksinnön mukaisen bents-
eeniamiinien ryhmän muodostavat ne edelläolevan kaavan mu-
kaiset yhdisteet, joissa R^0 , R^1 , R^2 , R^3 ja R^5 ovat kaikki
15 vetyjä, R^4 on trifluorimetyyli ja R^6 on nitro.

Tämän keksinnön seuraava toteutus on koostumus, jo-
ka sisältää N-(nitrofenyyli)-polyfluorietoksibentseeni-
amiinia määriteltynä edelläolevan yleisen kaavan avulla
sekoitettuna sopivan kantajan, laimentimen tai lisäaineen
20 kanssa.

Tämä keksintö antaa myös menetelmän sienitautien
hoitamiseksi kasveissa ja maaperässä, mikä menetelmä kä-
sittää edelläesitetyn kaavan mukaisen bentseeniimidin
antifungaalisesti riittävän määrän levittämisen käsiteltä-
25 vään kohteeseen.

R^1 edelläolevassa kaavassa tarkoittaa vetyä tai
 C_1-C_2 -alkyyliä, nimittäin metyyliä tai etyyliä.

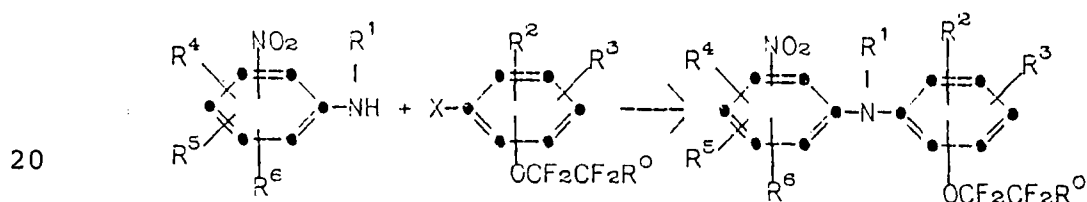
R^2 , R^3 ja R^5 tarkoittavat ryhmiä, joita edellä on
kutsuttu nimellä "halo". Tällä termillä on alalla tunnet-
30 tu merkitys ja käsittää se fluori-, kloori-, bromi- ja jo-
diryhmän. Suoriteltavia haloryhmiä R^2 , R^3 ja R^5 ovat kloo-
ri ja bromi.

Termi R^4 edelläolevassa kaavassa käsittää C_1-C_4 -
alkyyli-ryhmät, jotka ovat suoran tai haaroittuneen ketjun
35 omaavia alkyyli-ryhmiä, joissa on yhdestä neljään hiili-

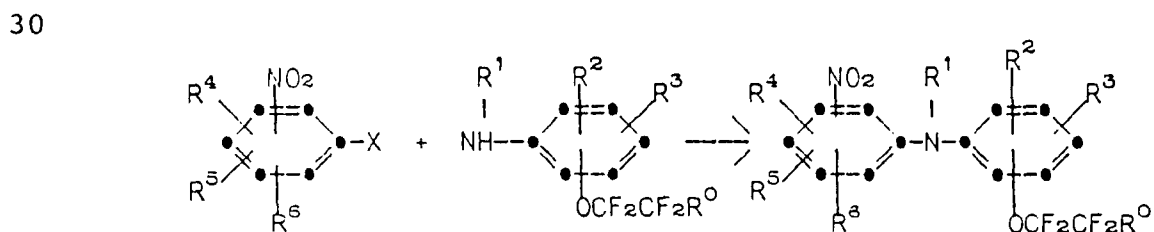
atomia. Tyypillisiin C_1 - C_4 -alkyyliryhmiin kuuluvat metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyli ja tert.-butyyli.

R^4 määrittää lisäksi C_1 - C_4 -alkoksikarbonyyliosan, esimerkiksi metoksikarbonyylin, etoksikarbonyylin, isopropoksi-karbonyylin, n-butoksikarbonyylin ja vastaavat ryhmät.

Tämän keksinnön avulla saatavat N-nitrofenyyli-(tetra- ja penta)-fluorietoksibentseeniamiinit voidaan valmistaa useiden kemiallisten menettelyjen avulla. Suositeltava ja tavallisesti käytetty menetelmä käsittää substituoidun fenyyli-elektrofiilisen aineen kondensaatioreaktion fenyyliamiinijohdannaisen kanssa. Esimerkiksi polyfluorietoksifenyyli-elektrofiilinen aine, kuten fenyylihalidi, voidaan kondensoida nitrofenyyliamiinin kanssa seuraavan reaktio-
kaavion mukaisesti:



jossa R^0 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 tarkoittavat samaa kuin edellä ja X on hyvä poistuva ryhmä, kuten halo, esimerkiksi kloori, bromi tai jodi. Samanlainen, kuitenkin vaihtoehtoinen menettely käsittää nitrofenyyli-elektrofiilisen aineen kondensoimisen polyfluorietoksifenyyliamiinin kanssa seuraavan reaktiokaavion mukaisesti:



35 jossa R^0 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 tarkoittavat samaa kuin

edellä ja X on hyvä poistuva ryhmä, kuten halo. Nämä reaktiot suoritetaan edullisesti, kun R^1 on halo.

Edelläesitettyjen menettelyjen mukaan substituoitu fenyyli-elektrofiilinen aine, kuten tetra- tai pentafluorietoksifenyylikloridi, sekoitetaan likimain ekvimolaarisen määrän kanssa nitrofenyyliamiinia. Kondensointireaktio suoritetaan yleensä reagoimattomassa orgaanisessa liuottimessa ja voimakkaan emäksen läsnäollessa. Tavallisesti käytettyihin reagoimattomiin orgaanisiin liuottimiin kuuluvat amidit, esimerkiksi dimetyyliformamidi tai heksametyylifosforitriamidi, eetterit kuten tetrahydrofuraani, dietyylieetteri tai dioksaani, sulfoksidit kuten dimetyylisulfoksidi, alkoholit kuten metanoli tai etanoli sekä vastaavat liuottimet. Voimakkaisiin emäksiin, joita voidaan käyttää reaktiossa, kuuluvat alkalimetallihydridit, esimerkiksi natriumhydridi tai litiumhydridi, amiinit kuten trietyyliamiini, pyridiini, DBN (1,5-diatsabisyklo-/4,3,0/-noni-5-eeni) ja DBU (1,5-diatsabisyklo-/5,4,0/-undekaani-5-eeni, karbonaatit kuten kaliumkarbonaatti ja natriumkarbonaatti, alkoksidit kuten kalium-tert.-butoksidi ja vastaavat aineet.

Kondensointireaktio suoritetaan yleensä lisäämällä ensin fenyyliamiini voimakkaaseen emäkseen sopivassa liuottimessa. Esimerkiksi fenyyliamiinin, kuten 3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksifenyyli)amiinin, voidaan antaa reagoida emäksen, kuten natriumhydridin, kanssa liuottimessa, kuten dimetyyliformamidissa. Reaktantteja voidaan käyttää likimain ekvimolaarisina määrinä tai haluttaessa käyttäen emäksen ylimäärää, esimerkiksi noin 0,1-10 molaarista ylimäärää voidaan haluttaessa käyttää. Fenyyliamiinin ja voimakkaan emäksen annetaan yleensä reagoida noin 3 tuntiin asti olevan ajan noin -30°C - $+30^{\circ}\text{C}$ olevassa lämpötilassa, edullisesti noin 0° - 25°C :ssa. Fenyyliamiinin ja voimakkaan emäksen alkureaktion jälkeen lisätään haluttua substituotua fenyyli-elektrofiilistä ainetta, esimerkiksi yhdistet-

tä kuten 2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyylikloridia, reaktioseokseen ja reaktion annetaan jatkua noin 2-48 tuntia noin 0°C - 100°C olevassa lämpötilassa.

Kondensointireaktiosta saatu tuote on tämän keksinnön mukainen yhdiste ja voidaan se eristää helposti lisäämällä yksinkertaisesti reaktioseos hapon vesiliuokseen, esimerkiksi laimeaan suolahapon tai rikkihapon vesiliuokseen. Haluttu tuote saostuu usein hapon vesiliuoksesta kiinteänä tai öljymäisenä aineena. Vaihtoehtoisesti tuote voidaan uuttaa veteen sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen kuten dietyylieetteriin, etyyliasetaattiin, dikloorimetaaniin ja vastaavaan liuottimeen. Poistettaessa orgaaninen liuotin, esimerkiksi haihduttamalla alennetussa paineessa, saadaan tämän keksinnön mukainen yhdiste. Täten muodostunutta tuotetta voidaan puhdistaa haluttaessa edelleen useiden standardimenetelmän avulla, mukaanluettuna pylväskromatograafinen käsittely kiinteällä alustalla kuten piigeeilillä tai vastaavalla tai kiteyttämällä tavallisista liuottimista kuten etanolista, bentseenistä, skelly B liuottimesta, dietyylieetteristä, asetonista ja vastavasta.

Määrättyjä tämän keksinnön avulla saatavia bentseeniamiineja voidaan valmistaa muuttamalla edelläesitetyllä tavalla valmistettua bentseeniamiinia. Esimerkiksi edelläesitetyn kaavan mukaisen bentseeniamiinin, jolloin R^1 on vety, N-alkylointi antaa vastaavan bentseeniamiinin, jossa R^1 on C_1 - C_2 -alkyyli. Tällaiset alkylointireaktiot suoritetaan tyypillisesti yhdistämällä alkyloivaa ainetta bentseeniamiinin (jolloin R^1 on vety) kanssa reagoimattomassa orgaanisessa liuottimessa emäksen läsnäollessa. Tyypillisiin, tavallisesti käytettyihin alkylointiaineisiin kuuluvat alkyylihalidit kuten metyylibromidi tai etyylijodidi sekä sulfaatit kuten dimetyylisulfaatti ja dietyylisulfaatti. Tavallisesti käytettyihin liuottimiin kuuluvat aseton, bentseeni, metyylietyyliketoni, dimetyylisulf-

oksidi ja vastaavat. Alkylointikäsitteily on oleellisesti päättynyt noin 2-72 tunnin kuluttua, jos se suoritetaan noin 30-150°C lämpötilassa. N-alkyloitu bentseeniamiini eristetään yleensä uuttamalla reaktioseoksesta liuottimella kuten dietyylieetterillä tai bentseenillä ja poistamalla sitten liuotin haihduttamalla uutteesta. Tuotetta voidaan puhdistaa haluttaessa edelleen kiteyttämällä, kromatograafisen käsittelyn avulla, tislamalla tai vastaavalla puhdistusmenetelmän avulla.

Bentseeniamiinit, joissa on karboksyylihappo-osa, so. edelläolevan yleisen kaavan mukaiset yhdisteet, joissa R^4 on hydroksikarbonyyli, voidaan esteröidä helposti bentseeniamiinien saamiseksi, jolloin R^4 on C_1 - C_4 -alkoksikarbonyyliryhmä. Tämä muunto voidaan suorittaa tavanomaisten esteröintireaktioiden avulla. Metyyliesterit ovat usein edullisesti valmistettavia antamalla yksinkertaisesti vapaan hapon reagoida diatsometaanin kanssa sopivassa liuottimessa kuten dietyylieetterissä. Esteröinti voidaan suorittaa myös kondensoimalla bentseeniamiinikarboksyylihappoa C_1 - C_4 -alkanolin kanssa hapon, esimerkiksi rikkihapon tai vastaavan läsnäollessa. Vaihtoehtoisesti bentseeniamiinikarboksyylihappo voidaan muuttaa happohalidiksi ja happohalidi voidaan sitten kondensoida C_1 - C_4 -alkanolin kanssa. Esimerkiksi bentseeniamiinin, kuten N-(2-nitro-4-hydroksikarbonyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-bentseeniamiinin, reaktio oksalyylikloridin kanssa antaa N-(2-nitro-4-kloorikarbonyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiinin, joka sitten reaktiossa alkanolin, kuten isopropanolin, kanssa antaa N-(2-nitro-4-isopropoksikarbonyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-bentseeniamiinin.

Edelläolevan kaavan mukaiset bentseeniamiinit, joissa toinen tai molemmat ryhmistä R^2 ja R^3 ovat vetyjä, voidaan halogenoida reaktion avulla halogenoivan aineen kanssa sopivassa liuottimessa. Esimerkiksi yhdisteen, kuten

N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluori-
etoksi)-bentseeniamiinin voidaan antaa reagoida noin yh-
den ekvivalentin tai haluttaessa ylimäärän kanssa bromia
liuottimen kuten dikloorimetaanin läsnäollessa tai etikka-
5 hapon ja veden seoksen läsnäollessa. Tämä reaktio suorit-
taa bromioinnin antaen esimerkiksi N-(2,6-dinitro-4-tri-
fluorimetyyli)-2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-
bentseeniamiinia.

Haluttaessa voidaan edelläesitetty halogenointi-
10 reaktio suorittaa käyttäen vähemmän kuin yhtä molaarista
määrää halogenoivaa ainetta, jolloin tapahtuu monohaloge-
nointi dihalogenoinnin asemesta. Monohalogenoitu tuote
voidaan halogenoida edelleen haluttaessa samaa tai eri-
laista halogenointiainetta käyttäen. Esimerkiksi bentsee-
15 niamiinin, kuten N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyy-
li)-3-(1,1,2,2-pentafluorietoksi)-bentseeniamiinin voi-
daan antaa reagoida noin 0,5 molaarisen määrän kanssa
klooria dikloorimetaanissa noin 25°C:ssa, jolloin saadaan
N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-2-kloori-3-(1,1,
20 2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiinia. Jälkimmäinen tuo-
te voidaan halogenoida edelleen esimerkiksi reaktion avul-
la noin 0,5-10 molaarisen määrän kanssa bromia dikloori-
metaanissa, jolloin saadaan vastaava, dihalogenoitu joh-
dannainen, esimerkiksi N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyyli-
25 fenyyli)-2-kloori-4-bromi-5-(1,1,2,2-pentafluorietoksi)-
bentseeniamiini.

Tässä käsitelty bentseeniamiinit, jolloin R^1 on
vety, ovat luonteeltaan heikkoja happoja aktivoituneen proto-
nin vaikutuksesta, joka on liittynyt aminotyyppiatomiin,
30 johon taas on liittynyt kaksi aromaattista rengasta. Tämän
happoluonteen vuoksi muodostavat bentseeniamiinit helposti
fysiologisesti hyväksyttäviä suoloja reaktiossa jonkun
lukuista epäorgaanisen tai orgaanisen emäksen kanssa.
Suolat ovat yleensä kiinteitä aineita ja ovat ne siten
35 soveltuvia puhdistettaviksi kiteyttämällä tavallisista

liuottimista, kuten etanolista, asetonista, etyyliase-
taatista, metyylietyyliketonista ja vastaavista liuot-
timista.

Tällöin saadut suolat valmistetaan reaktion avul-
5 la noin ekvimolaarisista määristä bentseeniamiinia ja emäs-
tä. Tämän keksinnön mukaisten suolojen valmistamiseen ta-
vallisesti käytettyihin epäorgaanisiin emäksiin kuuluvat
alkalimetallihydroksidit kuten natriumhydroksidi ja ka-
liumhydroksidi sekä alkalimetalliamidit kuten litiumamidi
10 ja kaliumamidi. Yleisesti käytettyihin orgaanisiin emäk-
siin kuuluvat alkalimetallialkoksidit kuten kalium-tert.-
butoksidi ja natriummetoksidi sekä alkalimetalliamidit
kuten litium- tai kaliumdi-isopropyylimidi.

Haluttaessa vapauttaa vapaa amiini additiosuolas-
15 taan annetaan suolan yksinkertaisesti reagoida hapon, ku-
ten suolahapon tai rikkihapon kanssa. Esimerkiksi N-(2,4-
dinitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniami-
nin natriumsuolan reaktio noin yhden ekvivalentin kanssa
suolahappoa muuttaa suolan vapaaksi amiiniksi, jolloin
20 saadaan N-(2,4-dinitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietok-
si)bentseeniamiini.

Tämän keksinnön mukaisiin edustaviin bentseeniami-
neihin kuuluvat seuraavat:

N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetra-
25 fluorietoksi)-bentseeniamiini
N-(2,6-dinitro-4-syaanofenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluori-
etoksi)bentseeniamiini
N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-etyyli-4-(1,1,
2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
30 N-(2,4-dinitro-6-hydroksikarbonyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-
tetrafluorietoksi)-4-klooribentseeniamiini
N-(3-nitro-4-kloorifenyyli)-N-metyyli-4-(1,1,2,2-tetra-
fluorietoksi)bentseeniamiini
N-(2-trifluorimetyyli-4-nitrofenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-
35 rietoksi)bentseeniamiini

*fuhe
poistaa*



- N-(3-trifluorimetyyli-4-nitrofenyyli)-N-metyyli-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2,6-dinitro-4-etoksikarbonyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-4,5-diklooribentseeniamiini
- 5 N-(2-nitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2,4-dinitro-6-isopropyyli)-N-etyyli-2,6-dikloori-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-N-etyyli-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- 10 N-(2,6-dinitro-4-bromi-4-trifluorimetyyllifenyyli)-4-(1,1,2,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2-nitro-4-tert.-butyyllifenyyli)-2,6-dibromi-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- 15 N-(3,4-dinitrofenyyli)-2-bromi-6-kloori-4-(1,1,2,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2,3,4-trinitro-5-metyyllifenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-3,5-dibromibentseeniamiini
- N-(2-nitro-4-etoksikarbonyylifenyyli)-N-etyyli-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- 20 N-(2,4-dinitro-6-n-butyyllifenyyli)-2,6-dikloori-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2,6-dinitro-4-hydroksikarbonyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- 25 N-(2,4-dinitro-6-hydroksikarbonyylifenyyli)-2,6-difluori-4-(1,1,2,2-tetrafluori)bentseeniamiini
- N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-N-metyyli-2,4-di-jodi-5-(1,1,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini
- Natrium-N-(2-nitrofenyyli)-3-(1,1,2,2,2-pentafluorietoksi)-bentseeniamidi
- 30 Kalium-N-(2,6-dinitro-4-syaanofenyyli)-2,6-dibromi-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamidi
- Litium-N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyyllifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamidi

- Litium-N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamidi
- Natrium-N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamidi
- 5 Litium-N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamidi
- N-(2-trifluorimetyyli-5-kloori-4,6-dinitrofenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2,4-dinitro-6-hydroksikarbonyylifenyyli)-2,4,5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
- 10 Kalium-N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyyli)-3-bromi-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamidi
- Natrium-N-(2-nitro-3-kloori-4-syaanofenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamidi
- 15 N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-2,4-dikloori-5-(1,1,2,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-3-(1,1,2,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini
- N-(2-trifluorimetyyli-4-nitrofenyyli)-3-(1,1,2,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini
- 20 N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-etyyli-4-(1,1,2,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini, sekä vastaavat yhdisteet.

- Seuraavat yksityiskohtaiset esimerkit esittelevät tämän keksinnön mukaisten edustavien yhdisteiden valmistusta. Nämä esimerkit ovat pelkästään esitteleviä, eikä niitä ole pidettävä rajoittavina missään suhteessa.

Esimerkki 1

- N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

- Sekoitettuun liuokseen, joka sisälsi 1,0 grammaa 4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)fenyyliamiinia 50 millilitrassa 3,0 millilitraa trietyyliamiinia sisältävää etanolia, lisättiin yhdellä kertaa 1,3 grammaa 2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyylikloridia. Reaktioseosta keitettiin

palauttaen 16 tuntia lisäyksen jälkeen. Reaktioseos lisät-
tiin sitten 100 millilitraan jäävettä, joka sisälsi noin
10 millilitraa suolahappoa. Muodostunut sakka otettiin
talteen ja liuotettiin dietyylieetteriin. Eetteriliuosta
5 pestiin vedellä ja kuivattiin ja liuotin poistettiin haih-
duttamalla alennetussa paineessa, jolloin saatiin 1,2 gram-
maa N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-
tetrafluorietoksi)bentseeniamiinia. Saanto 54,9 %. Sp.
105-107°C. Analyysi laskettu kaavan $C_{15}H_8F_7N_3O_5$ mukaan

10 teoreettinen: C 40,65, H 1,82, N 9,48

havaittu: C 40,89, H 2,08, N 9,66

Esimerkki 2

N-(2,6-dinitro-4-tert.-butyyliifenyyli)-4-(1,1,2,2-
tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

15 Liuosta, joka sisälsi 2,5 grammaa 4-(1,1,2,2-tetra-
fluorietoksi)fenyyliamiinihydrokloridia 20 millilitrassa
etanolia, joka sisälsi 5,0 millilitraa trietyyliamiinia
ja 2,6 grammaa 2,6-dinitro-4-tert.-butyylifenyylikloridia,
sekoitettiin ja keitettiin palauttaen 16 tuntia. Reaktio-
20 seos lisättiin sitten hitaasti 100 millilitraan jäävettä,
joka sisälsi 10 ml väkevöityä suolahappoa ja vesiseosta
sekoitettiin 30 minuuttia. Muodostunut öljy otettiin tal-
teen ja kiteytettiin skelly-B liuottimesta ja dietyylieet-
teristä, jolloin saatiin 2,4 grammaa N-(2,6-dinitro-4-tert.-
25 butyyliifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniami-
nia. Saanto 51,3 %. Sp. 142-143°C.

Analyysi laskettu kaavalle $C_{18}H_{17}F_4N_3O_5$

teoreettinen: C 50,12, H 3,97, N 9,74

havaittu: C 50,28, H 4,02, N 9,99

30 Esimerkit 3-12

Esimerkkien 1 ja 2 yleistä menettelyä seuraten
asianmukaisen fluorietoksifenyyliamiinin annettiin reagoida
sopivan nitrofenyylihalidin kanssa trietyyliamiinin läsnä-
ollessa etanolissa seuraavien bentseeniaminein valmis-
35 tamiseksi.

N-(2,6-dinitro-4-syaanofenyyli)-4-(1,1,2,2-tetra-
fluorietoksi)bentseeniamiini

- Saanto 89,3 %; sp. 104-106°C.
 Analyysi kaavalle $C_{15}H_8F_4N_4O_5$
 Laskettu: C 45,01, H 2,01, N 14,00
 Havaittu: C 45,29, H 1,95, N 14,04
- 5 N-(2,6-dinitro-4-hydroksikarbonyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
 Saanto 74,6 %; sp. 234-236°C
 Analyysi kaavalle $C_{15}H_{11}N_3O_7$
 Laskettu: C 42,97, H 2,16, N 10,02
 10 Havaittu: C 43,25, H 2,36, N 10,10
 N-(2,6-dinitro-3-kloori-4-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
 Saanto 60,3 %; sp. 127-130°C
 Analyysi kaavalle $C_{15}H_7ClF_7N_3O_5$
 15 Laskettu: C 37,70, H 1,47, N 8,80
 Havaittu: C 37,95, H 1,53, N 8,59
 N-(2,4-dinitro-6-hydroksikarbonyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
 Saanto 50,0 %; sp. 192-195°C
 20 Analyysi kaavalle $C_{15}H_8F_4N_3O_7$
 Laskettu: C 42,97, H 2,16, N 10,02
 Havaittu: C 43,23, H 2,30, N 9,74
 B-(2,6-dinitro-4-tert.-butyylifenyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
 25 Sp. 129-131°C
 Analyysi kaavalle $C_{18}H_{17}F_4N_3O_5$
 Laskettu: C 50,12, H 3,97, N 9,74
 Havaittu: C 50,02, H 3,89, N 9,48
 N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini (öljy)
 30 Analyysi kaavalle $C_{15}H_8F_7N_3O_5$
 Laskettu: C 40,65, H 1,82, N 9,48
 Havaittu: C 40,91, H 1,84, N 9,24
 N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini
 35

Sp. 74-76°C

Analyysi kaavalle $C_{15}H_7F_7N_3O_5$

Laskettu: C 40,56, H 1,82, N 9,48

Havaittu: C 40,87, H 2,02, N 9,49

5 N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Saanto 83,5 %; sp. 102-105°C

Analyysi kaavalle $C_{15}H_8F_7N_3O_5$

Laskettu: C 40,65, H 1,82, N 9,48

10 Havaittu: C 40,82, H 1,79, N 9,63

N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Sp. 141-142°C

Analyysi kaavalle $C_{14}H_8N_4O_7$

15 Laskettu: C 40,01, H 1,92, N 13,33

Havaittu: C 40,17, H 2,04, N 13,09

N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Sp. 128-129°C

20 Analyysi kaavalle $C_{14}H_8N_4O_7$

Laskettu: C 40,01, H 1,92, N 13,33

Havaittu: C 40,14, H 1,99, N 13,44

Esimerkki 13

25 N-(2-trifluorimetyyli-4-nitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Kahta grammaa natriumhydridin 50-prosenttista suspensiota mineraaliöljyssä pestiin useita kertoja pentaanilla ja suspendoitiin sitten 25 millilitraan N,N-dimetyyliformamidia. Sekoitettuun seokseen lisättiin yhdellä kertaa 3,8 grammaa 3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)fenyyliaminiä. Reaktioseosta sekoitettiin ympäristön lämpötilassa 30 minuuttia ja sitten lisättiin 4,5 grammaa 2-trifluorimetyyli-4-nitrofenyylikloridia tipottaen 5 minuutin aikana reaktioseokseen. Seosta sekoitettiin 3 tuntia huoneenlämpötilassa ja lisättiin sitten hitaasti 100 millilitraan

35

laimeaa suolahappoliuosta. Saostunut öljy otettiin talteen, liuotettiin dietyylieetteriin ja kromatografioitiin piigeeilillä. Niiden jakeiden talteenottamisen jälkeen, jotka sisälsivät yhden ainoan tuotteen ja haihdutamalla liuotin niistä saatiin öljynä 2,0 grammaa N-(2-trifluorimetyyli-4-nitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiinia.

Analyysi kaavalle $C_{15}H_9F_7N_3O_3$

Laskettu: C 45,24, H 2,28, N 7,03

10 Havaittu: C 45,03, H 2,24, N 7,09

Esimerkit 14-17

N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Analyysi kaavalle $C_{15}H_8F_7N_3O_5$

15 Laskettu: C 40,65, H 1,82, N 9,48

Havaittu: C 40,85, H 1,80, N 9,48

N-(2,4-dinitro-6-hydroksikarbonyylifenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Analyysi kaavalle $C_{15}H_9F_4N_3O_7$

20 Laskettu: C 43,08, H 1,93, N 10,05

Havaittu: C 43,27, H 2,01, N 9,81

N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-2-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Sp. 114-115°C

25 Analyysi kaavalle $C_{14}H_8F_4N_4O_7$

Laskettu: C 40,01, H 1,92, N 13,33

Havaittu: C 39,88, H 1,99, N 13,62

N-(2,4-dinitro-6-tert.-butyylifenyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

30 Sp. 98-101°C

Analyysi kaavalle $C_{18}H_{17}F_4N_3O_5$

Laskettu: C 50,12, H 3,97, N 9,74

Havaittu: C 50,24, H 4,01, N 9,86

Esimerkki 18

35 N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-metyyli-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Liuosta muodostuen 4,0 millilitrasta dimetyyli-
sulfaattia 30 millilitrassa asetonia, joka sisälsi 5,0
grammaa natriumkarbonaattia ja 3,0 grammaa N-(2,4-dinitro-
6-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-
5 bentseeniamiinia, keitettiin palauttaen 16 tuntia. Reak-
tioseokseen lisättiin vielä 2,0 millilitraa dimetyylisul-
faattia ja palautuskeittoa jatkettiin edelleen 4 tuntia.
Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja laimennet-
tiin lisäämällä 150 millilitraa vettä. Vesiseosta sekoi-
10 tettiin 30 minuuttia ja tuote uutettiin dietyylieetteriin.
Eetteriuutokset yhdistettiin, pestiin vedellä, kuivattiin
ja liuotin poistettiin haihduttamalla alennetussa painees-
sa, jolloin saatiin 3,7 grammaa öljyä, joka todettiin
N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-metyyli-3-
15 (1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiiniksi.

Analyysi kaavalle $C_{16}H_7F_7N_3O_5$

Laskettu: C 42,03, H 2,20, N 9,19

Havaittu: C 42,24, H 2,34, N 9,32

Esimerkki 19

20 Esimerkin 18 mukaista menettelyä seuraten N-(2,4-
dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluori-
etoksi)bentseeniamiinin annettiin reagoida dimetyylisulfaa-
tin ja natriumkarbonaatin kanssa asetonissa, jolloin saa-
tiin N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-metyyli-
25 4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiinia.

Sp. 91-92°C.

Analyysi kaavalle $C_{16}H_7F_7N_3O_5$

Laskettu: C 42,03, H 2,20, N 9,19

Havaittu: C 42,27, H 2,06, N 9,43

30 Esimerkki 20

N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-metyyli-
2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeni-
amiini

Sekoitettuun liuokseen, joka sisälsi 1,5 grammaa
35 N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-metyyli-3-(1,1,

2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiinia 30 millilitrassa etikkahappoa, joka sisälsi 10 millilitraa vettä, lisättiin yhdellä kertaa 1,5 millilitraa bromia. Reaktioseosta sekoitettiin 3 tuntia huoneenlämpötilassa ja laimennettiin sitten lisäämällä 30 millilitraa vettä. Seosta sekoitettiin vielä 1 tunti ja liuotin poistettiin sitten dekantoimalla, jolloin jäljelle jäi kiinteä sakka. Kiinteä aine liuotettiin dietyylieetteriin, kuivattiin ja liuotin poistettiin haihduttamalla alennetussa paineessa, jolloin saatiin 1,8 grammaa N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-N-metyyli-2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiinia.

Sp. 97-99°C

Analyysi kaavalle $C_{16}H_8Br_2F_7N_3O_5$

15 Laskettu: C 31,25, H 1,31, N 6,83

Havaittu: C 31,26, H 1,38, N 6,92

Esimerkit 21-22

Esimerkin 20 mukaista menettelyä seuraten halogeenin annettiin reagoida bentseeniamiinin kanssa, jolloin saatiin seuraavat halogenoidut bentseeniamiinit:

N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-2,6-dikloori-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Sp. 80-82°C

Analyysi kaavalle $C_{15}H_6Cl_2F_7N_3O_5$

25 Laskettu: C 35,18, H 1,18, N 8,21

Havaittu: C 35,48, H 1,31, N 8,50

N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-2,6-dibromi-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Sp. 92-93°C

30 Analyysi kaavalle $C_{15}H_6Br_2F_7N_2O_5$

Laskettu: C 29,98, H 1,01, N 6,99

Havaittu: C 30,12, H 1,05, N 3,17

Esimerkki 23

35 N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Sekoitettuun liuokseen, joka sisälsi 1,7 grammaa

N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-
bentseeniamiinia 20 millilitrassa dikloorimetaania, li-
sättiin yhtenä annoksena 1,5 millilitraa bromia. Reak-
tioseosta keitettiin palauttaen 16 tuntia ja sitten li-
sättiin 1,0 millilitraa bromia. Seosta keitettiin palaut-
taen vielä 2 tuntia ja jäähdytettiin sitten huoneenlämpö-
tilaan. Muodostunut sakka otettiin talteen suodattamalla,
jolloin saatiin 1,4 grammaa N-(2,4,6-trinitrofenyyli)-
2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiinia.

10 Sp. 201-203°C

Analyysi kaavalle $C_{14}H_5Br_2F_4N_4O_7$

Laskettu: C 29,09, H 1,05, N 9,69

Havaittu: C 29,35, H 0,96, N 9,81

Esimerkit 24-26

15 Eri bentseeniamiineja halogenoitiin dikloorimetaa-
nissa esimerkin 23 mukaisen menetelmän avulla, jolloin
saatiin seuraavat halo-substituoidut bentseeniamiinit:

N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-2,4-di-
kloori-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

20 Sp. 142-143°C

Analyysi kaavalle $C_{15}H_6Cl_2F_7N_3O_5$

Laskettu: C 35,18, H 1,18, N 8,21

Havaittu: C 35,48, H 1,19, N 8,12

25 N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-2,4-di-
bromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

Sp. 161-163°C

Analyysi kaavalle $C_{15}H_6Br_2F_7N_3O_6$

Laskettu: C 29,98, H 1,01, N 6,99

Havaittu: C 30,04, H 1,18, N 7,14

30 N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-2,4-di-
bromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini (öljy)

Analyysi laskettu kaavalle $C_{15}H_6Br_2F_7N_3O_5$

Laskettu: C 36,94, H 1,77, N 9,24

Havaittu: C 37,24, H 2,05, N 9,55

Kuten edellä on mainittu, tämän keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää eri tarkoituksiin, mukaanluettuna käyttö sienimyrkkynä kasvien ja maaperän hoidossa. Keksinnön seuraavan toteutuksen mukaan saadaan koostumuksia käytettäväksi sienten saastuttamien kasvien ja maaperän käsittelyyn. Nämä koostumukset sisältävät edellämainitun kaavan mukaista bentseeniamiinia sekoitettuna sopivan kantajan, laimentimen tai lisäaineen kanssa.

Tässä käytettynä termillä "kantaja", "laimennin" tai "lisäaine" tarkoitetaan materiaalia tai materiaaleja, joita lisätään helpottamaan koostumuksen varastointia, kuljetusta, käsittelyä ja annostusta eläimille tai levittämistä kasveille tai multaan. Nämä kantajat, laimentimet tai lisäaineet voivat olla kiinteitä tai nestemäisiä ja ovat ne edullisesti kemiallisesti ja biologisesti inertejä. Polyvalmisteita varten tavallisesti käytettyihin kiinteisiin kantajiin kuuluvat kipsi, piimaa, tripoliitti, mineraalisilikaatit, vermikuliitti, talkki, savet, kalsium- ja magnesiummineraalit, kalsiitti ja vastaavat materiaalit ja voidaan niitä haluttaessa käyttää. Tyypillisiin nestemäisiin kantajiin kuuluvat vesi, suolaliuos tai orgaaniset nesteet kuten öljyt, esimerkiksi puutarhanhoidossa käytetty petroolituote.

Tämän keksinnön mukaiset valmisteet sisältävät sopivaa kantajaa, laimenninta tai jatkoainetta sekoitettuna edelläesitetyn kaavan mukaisen bentseeniamiinin kanssa. Valmisteet voivat sisältää noin 5-90 painoprosenttia tämän keksinnön mukaista bentseeniamiinia. Aktiivisen aineosan suositeltava pitoisuus on noin 30-80 painoprosenttia. Koostumus voi olla tiivisteenä, esimerkiksi vesiemulsiona tai vastaavana tai ruiskutettavana aineena, kuivana jauheena, kostutettavana jauheena ja vastaavana. Suositeltaviin valmisteisiin kuuluvat kostutettavat jauheet, jotka ovat kiinteitä ainekoostumuksia, joihin bentseeniamiinia on absorboitu tai jota on absorboitu imukykyiseen kantajaan kuten hienojakoiseen saveen, talkkiin,

kipsiin, kalkkikiveen, puujauhoon, piigeeliin tai vastaavaan. Kostutettavat jauhevalmisteet sisältävät tavallisesti pienen määrän kostutettavaa, dispergoivaa tai emulgoivaa ainetta dispergoinnin helpottamiseksi veteen tai muuta nestemäistä kantajaa, jota käytetään aktiivisen aineosan levittämiseen kohtaan, johon sienten torjuntaa halutaan. Tavallisesti käytettyihin kostutusaineisiin kuuluvat kondensoidut aryyli-sulfonihapot ja niiden natriumsuolat, alkyylariyyli-polyeetterialkoholit, sulfonoidut ei-ioniset seokset, anioniset kostutusaineet ja vastaavat.

Muita tämän keksinnön mukaisia suositeltavia valmisteita ovat emulgoitavat tiivisteet, jotka ovat homogeenisiä nestemäisiä tai tahnamaisia bentseeniamiinien koostumuksia, jotka helposti dispergoituvat veteen tai muuhun nestemäiseen kantajaan nesteen muodostamiseksi, joka helpottaa levittämistä kohtaan, johon sienten torjuntaa halutaan. Tyypilliset emulgoitavat tiivisteet sisältävät edelläesitetyn kaavan mukaista bentseeniamiinia sekoitettuna orgaanisen liuottimen kuten ksyleenin, raskaiden aromaattisten mineraaliöljyjen, dioksaanin tai dimetyyli-formamidin kanssa yhdessä yhden tai useamman emulgoivan aineen kuten fenolien, sorbitaaniesterien polyoksietyleenijohdannaisten, kompleksisten eetterialkoholien ja vastaavien kanssa. Haluttaessa voidaan käyttää muitakin aineosia kuten jäätymisen estoaineita, vaahtoamisen estoaineita, stabiloivia aineita, bakteereja vastustavia aineita ja vastaavia.

Seuraavat esimerkit 27 ja 28 esittelevät tyypillisiä keksinnön mukaisia valmisteita.

30 2 → Esimerkki 27

Kostuttava jauhekoostumus

Aineosa

Painoprosenttia

N-(2-trifluorimetyyli-5-kloori-4,6-dinitrofenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini

25,8

Stepanol Me)		5,0
Polyfon O)	kostutus- ja haoitus-	5,0
Zeolex-7)	aineita	10,0
Bardens Clay		54,2

- 5 Edellämainitut aineosat sekoitettiin keskenään ja ilmajauhettiin hienojakoisen tasaisen jauheen saamiseksi. Jauhe dispergoidaan veteen levityspaikalla ja sitä ruiskutetaan kohtaan, johon sienten torjuntaa halutaan. Levitysmäärä on noin 5,6-32 kg/ha aktiivista ainetta.

10 Esimerkki 28

Emulgoitava valmistetiiviste	Painoprosenttia
N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyyli-fenyyli)-2,4-dikloori-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini	43,5
Ortoklooritolueeni	18,5
15 Etoksiloitu polypropyleeniglykoli-pinta-aktiivinen aine (atlox 8916TT)	5,0
Propyleeniglykoli	1,0
Vesi	33,0

- Edellämainitut aineosat yhdistetään keskenään vesiemulsion muodostamiseksi, jota laimennetaan edelleen vedellä levityspaikalla. Tätä laimennettua valmistetta levitetään käsiteltävään maaperään sellainen määrä, että aktiivista aineosaa saadaan noin 11-22 kg/ha.

- Tämän keksinnön mukaisilla yhdisteillä on useita käyttöjä mukaanluettuna ektoparasiittinen, insektisidallinen sekä antifungaalinen torjunta. Tämän keksinnön seuraavana toteutuksena on sieniperäisten tautien käsittely ja hoito maaperässä ja kasvavissa kasveissa. Edelläolevan yleisen kaavan mukaisia bentseeniamiineja voidaan levittää kasteluaineena maaperään ja lisätä siihen ennen kasvien taimien itämistä tai voidaan niitä levittää vaihtoehtoisesti kasvavien kasvien lehdille, kuten puuvillan, papujen, mukaanluettuna soijapavut ja vastaavien lehdille. Yhdisteet ovat tehokkaita lukuisia kasvipatogeenisia sieniä vastaan levitettäessä ennen istuttamista tai sen jäl-

keen noin 0,1-56 kg/ha olevina määrinä, edullisesti noin 1,1-2,2 kg/ha. Yhdisteet ovat tehokkaita käsiteltäessä ja torjuttaessa useita yleisiä sienitauteja mukaanluet-
 5 Rhizoctonia, Fusarium (tyvilaho), Verticillium (kuihtuminen), Pythium ja vastaavat.

Useita edellämainittuja yhdisteitä on tutkittu sienimyrkkyinä normaalien kasvihuonekokeiden avulla. Tyypillisessä testissä muodostettiin koostumus tämän keksinnön
 10 mukaisesta bentseeniamiinista sekoittamalla 70 mg yhdistettä 2 ml kanssa liuosta, joka sisälsi 500 ml etanolia, 500 ml asetonia ja 100 ml Tween 20:tä (polyoksietyleenisorbitaanimonolauraatti, jota valmistaa Atlas Chemical Division, ICI America, Inc. Wilmington, Delaware). Täten
 15 muodostettua seosta laimennettiin 175 millilitralla deionisoitua vettä, joka sisälsi 1 tipan antifoam-C emulsiota 2 litraa kohti vettä. Valmis koostumus sisälsi 400 ppm bentseeniamiini-testiyhdistettä, 10 000 ppm orgaanisia liuottimia ja 1000 ppm Tween 20. Tätä liuosta laimennet-
 20 tiin deionisoidulla vedellä aktiivisen aineosan halutun pitoisuuden saamiseksi.

Testin aloituspäivänä irroitettiin nuoria kasvavia lehtiä kasveista ja sijoitettiin pohjapuoli ylöspäin petri-
 maljoihin, jotka sisälsivät suodatinpaperia sijoitettuna
 25 vaahtomuovimaton päälle niin, että lehdet olivat erillään astioiden pohjalla olevasta vedestä. Vedellä kostutettua puuvillavanua käärittiin lehtien kannan ympärille. Halutun pitoisuuden omaavaa tutkittavaa kemikaalia ruiskutettiin lehtien alapinnalle ja sen annettiin valua pois ja
 30 lehdet kuivattiin sitten. Kuivatut lehdet inokuloitiin tautoja aiheuttavien sienten suspensiolla DeVibiss-ruiskutinta käyttäen. Saastutuksen jälkeen maljat sijoitettiin kosteaan kammioon. Lehtiä tutkittiin tautien oireiden havaitsemiseksi ja tulokset taltioitiin 7 vuorokauden jälkeen
 35 käsittelyn jälkeen. Arvosteluasteikkoa 1-5 käytettiin tu-

losten arvioinnissa, jolloin arvoluku "1" tarkoittaa voimakasta sairastumista, "2" tarkoittaa verrattain voimakasta sairastumista, "3" tarkoittaa kohtalaista sairastumista, "4" tarkoittaa heikkoa sairastumista ja "5" tarkoittaa, että sairastumista ei havaittu lainkaan.

Tämän testin tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa I. Taulukon sarakkeessa A on esitetty käytetty bentseeniamiini. Sarakkeessa B on ilmoitettu käyttömäärä miljoonasosina (ppm). Sarakkeessa C on lueteltu hoidon arvostelu jokaisen mainitun sienitaudin suhteen.

Taulukko I

	A	B	C
	Tutkittu yhdiste	Levitysmäärä ppm	Sairauden laji ja hoidon arvostelu
15	N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyyli-fenyyli)-N-metyyli-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini	400	Härmäsieni 1 Riisirutto 4 Vehnän rusko-ruoste 1
20	N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyyli-fenyyli)-2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini	400	Härmäsieni 3 Riisirutto 5 Vehnän rusko-ruoste 4
25	N-(2-trifluorimetyyli-4-nitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini	400	Härmäsieni 1 Riisirutto 3 Vehnän rusko-ruoste 1
30	N-(2,6-dinitro-4-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini	400	Härmäsieni 1 Riisirutto 1 Vehnän rusko-ruoste 1

Tämän keksinnön mukaisia yhdisteitä on lisäksi tutkittu maaperän saastumiskokeissa niiden antifungaalisen tehon osoittamiseksi. Testikoostumukset valmistettiin liuottamalla 57 mg yhdistettä 1 millilitraan asetonin ja etanolin 50-tilavuusprosenttista liuosta. Lisättiin vielä

0,1-prosenttinen Tween 20:n vesiliuos lopullisen tilavuuden saamiseksi 16 millilitraksi.

Tautien saastuttamaa multaa pantiin 226 gramman paperikuppeihin. Mullan pintaan painettiin kuoppa ja kuoppaan pantiin 3 grammaa Celaton MP-78 rakeita. Rakeisiin lisättiin 4 millilitran määrä kemiallista valmistetta ja kupit suojattiin sitten kansilla. Kuppeja ravisteltiin käsin noin 10 minuuttia testikemikaalin sekoittamiseksi täysin multaan. Käsitelty multa siirrettiin 6,3 cm läpimittaisiin pyöreisiin muoviruukkuihin ja lisättiin isäntäkasvin siemeniä, jotka peitettiin käsitellyllä mullalla. Testiyhdisteiden teho havaittiin kasvavissa kasveissa ja ne arvosteltiin asteikon 1-5 mukaan (1 = vaikea sairastuminen, 5 ei sairastumista). Näiden tutkimusten tulokset on esitetty taulukossa II. Sarakkeessa A on mainittu tutkitut yhdisteet. Sarakkeessa B on esitetty käyttömäärä kilogrammoina hehtaaria kohti (kg/ha). Sarakkeessa C on mainittu käytetyt kasvit. Sarakkeessa D on esitetty tutkittujen yhdisteiden tauteja torjuva arvio.

20

Taulukko II

	A	B	C	D	
	Tutkittu yhdiste	Levitysmäärä (kg/ha)	Kasvilaatu	Arvio sairastumisesta	
25	N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluori- etoksi)bentseeniamiini	44	Puuvilla	Rhizoctonia	5
		44	Puuvilla	Rhizoctonia	4
		22	Puuvilla	Rhizoctonia	5
		11	Puuvilla	Rhizoctonia	5
		44	Puuvilla	Pythium	1
30	N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)- bentseeniamiini	44	Papu	Fusarium	1
		44	Puuvilla	Verticillium	1
		44	Puuvilla	Rhizoctonia	5
		44	Puuvilla	Rhizoctonia	5
		22	Puuvilla	Rhizoctonia	5
35		11	Puuvilla	Rhizoctonia	5

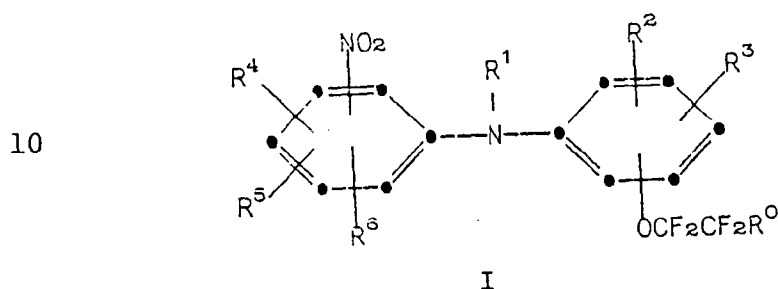
		5,6	Puuvilla	Rhizoctonia	3
		2,8	Puuvilla	Rhizoctonia	3
		44	Papu	Fusarium	1
		44	Puuvilla	Verticillium	1
5	N-(2,6-dinitro-4-tri- fluorimetyylifenyyli)- 2,4-dikloori-3-(1,1, 2,2-tetrafluorietoksi)- bentseeniamiini	44	Puuvilla	Rhizoctonia	1
		44	Puuvilla	Pythium	1
		44	Papu	Fusarium	4
		44	Papu	Fusarium	3
		22	Papu	Fusarium	3
10		11	Papu	Fusarium	3
		44	Puuvilla	Verticillium	1
	N-(2-trifluorimetyyli- 4-nitrofenyyli-3-(1,1, 2,2-tetrafluorietoksi)- bentseeniamiini	44	Puuvilla	Rhizoctonia	4
		44	Puuvilla	Rhizoctonia	4
		22	Puuvilla	Rhizoctonia	3
15		11	Puuvilla	Rhizoctonia	3
		44	Puuvilla	Pythium	4
		44	Puuvilla	Pythium	3
		22	Puuvilla	Pythium	3
		11	Puuvilla	Pythium	1
20		44	Papu	Fusarium	4
		44	Papu	Fusarium	4
		22	Papu	Fusarium	4
		11	Papu	Fusarium	4
		44	Puuvilla	Verticillium	1
25	N-(2,4,6-trinitro- fenyyli)-2,4-dibromi- 5-(1,1,2,2-tetrafluor- ietoksi)bentseeni- amiini	44	Puuvilla	Rhizoctonia	1
		44	Puuvilla	Pythium	1
		44	Puuvilla	Verticillium	1
		44	Papu	Fusarium	1
	N-(2,4-dinitro-6-tri- fluorimetyylifenyyli)- N-metyyli-3-(1,1,2,2- tetrafluorietoksi)- bentseeniamiini	44	Puuvilla	Rhizoctonia	2
30		44	Puuvilla	Pythium	3
			Papu	Fusarium	1
		44	Puuvilla	Verticillium	5
		44	Puuvilla	Verticillium	1
		22	Puuvilla	Verticillium	1
35		11	Puuvilla	Verticillium	1

Taulukoissa I ja II esitetyt arvot osoittavat, että keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää patogeenisten sienien maaperässä ja kasveissa aiheuttamien tautien käsittelyyn ja hoitoon. Tämän keksinnön seuraava toteutus on sitten menetelmä sienien torjumiseksi, mikä menetelmä käsittää keksinnönmukaisen bentseeniamiinin antifungaalisen määrän levittämisen käsiteltävään kohteeseen. Kuten edellä on jo mainittu, yhdisteistä voidaan muodostaa valmiste lukuisilla tavoilla sopivan levittämisen suorittamiseksi maaperään tai kasvaville kasveille. Yhdisteitä levitetään edullisesti nestemäisenä ruiskeena tai kasteluliuksena tai vaihtoehtoisesti pölynä tai rakeina. Vaikka bentseeniamiinin levitettävä määrä voi vaihdella käsiteltävän taudin, isäntäkasvin, maaperän kosteuden ja rakenteen mukaan, tyypillinen levitysmäärä kentällä on noin 0,1-56 kg/ha ja edullisesti noin 11-22 kg/ha.

Tämän keksinnön mukaisten bentseeniamiinien on myös osoitettu omaavan hyvän ektoparasiittisen tehon. Esimerkiksi N-(2,4-dinitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiinin osoitettiin täysin vastustavan täysikasvuisia kotikärpäsiä ja lihakärpästen toukkia normaalitesteissä, jotka oli suunniteltu ektoparasiittisen tehon osoittamiseksi. Yhdisteitä, kuten N-(2,4-dinitro-3-kloori-6-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)bentseeniamiini ja N-(2,4-dinitro-3-bromi-6-trifluorimetyylifenyyli)-4-(1,1,2,2-pentafluorietoksi)bentseeniamiini, pidetään erinomaisina hyönteismyrkkyinä.

Patenttivaatimukset:

1. Valmiste sienitautien torjumiseen maaperässä ja kasveissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää sienimyrkkyä tehokkaan määrän kaavan

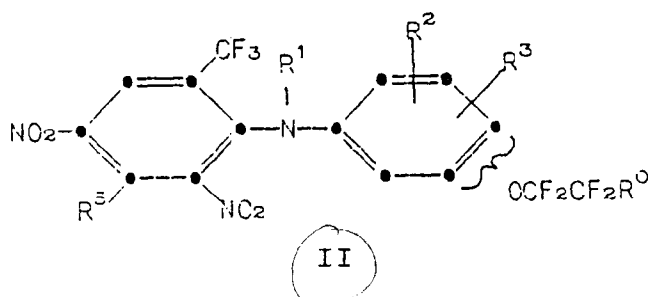


- 15 mukaista yhdistettä, jolloin
 R^0 on vety tai fluori;
 R^1 on vety tai C_1 - C_2 -alkyyli;
 R^2 ja R^3 ovat toisistaan riippumatta vetyjä tai haloja;
 R^4 on vety, trifluorimetyyli, syano, C_1 - C_4 -alkyyli,
 20 hydroksikarbonyyli tai C_1 - C_4 -alkoksykarbonyyli;
 R^5 on vety, halo, nitro, hydroksi, metoksi tai amino;
 R^6 on vety tai nitro;
 tai sen fysiologisesti hyväksyttävää suolaa ja sen suhteen sopivaa kantajaa.

- 25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että aktiivisen aineosan kaava on

30

35



jossa

R^9 on vety tai fluori;

R^1 on vety tai C_1-C_2 -alkyyli;

R^2 ja R^3 ovat toisistaan riippumatta vetyjä tai

5 haloja;

R^5 on vety tai halo tai sen fysiologisesti hyväksyt-
tävä suola.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n -
n e t t u siitä, että aktiivinen aineosa on N-(2,4-dinitro-
10 ro-6-trifluorimetyylifenyyli)-2,4-dibromi-5-(1,1,2,2-tetra-
fluorietoksi)bentseeniamiini.

*lehoa ei
ole osoitettu*

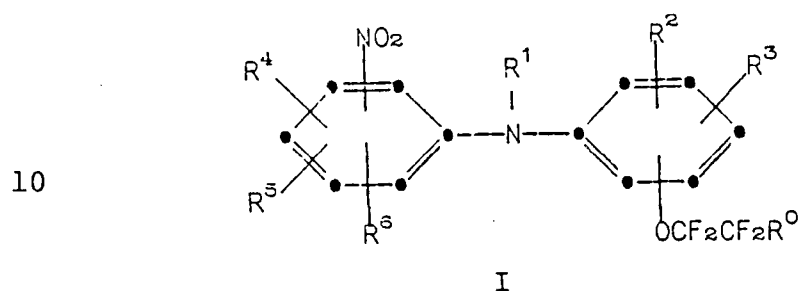
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n -
n e t t u siitä, että aktiivinen aineosa on N-(2,6-dinitro-
15 4-trifluorimetyylifenyyli)-2,4-dikloori-5-(1,1,2,2-tetra-
fluorietoksi)bentseeniamiini.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n -
n e t t u siitä, että aktiivinen aineosa on N-(2,4-di-
nitro-6-trifluorimetyylifenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietok-
si)bentseeniamiini.

20 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n -
n e t t u siitä, että aktiivinen aineosa on N-(2-trifluori-
metyyli)-4-nitrofenyyli)-3-(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-
bentseeniamiini.

Patentkrav:

1. Produkt användbar vid behandling av svampinfek-
 tioner i jorden och på växter, k ä n n e t e c k n a d
 5 därav, att den omfattar en antifungal mängd av en förening
 med formeln



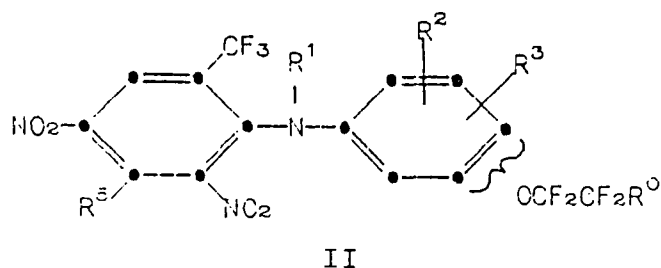
vari

- 15 R^0 är väte eller fluor;
 R^1 är väte eller C_1 - C_2 -alkyl;
 R^2 och R^3 är oberoende av varandra väte eller halogen;
 R^4 är väte, trifluormetyl, cyano, C_1 - C_4 -alkyl, hydr-
 oxikarbonyl eller C_1 - C_4 -alkoxikarbonyl;
 20 R^5 är väte, halogen, nitro, hydroxi, metoxi eller
 amino;
 R^6 är väte eller nitro; och de fysiologiskt godtag-
 bara salten därav och en lämplig bärare.

2. Produkt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
 25 n a d därav, att aktiva ingrediensen har formeln

30

35



vari

R^0 är väte eller fluor;

R^1 är väte eller C_1-C_2 -alkyl;

R^2 och R^3 är oberoende av varandra väte eller

5 halogen;

R^5 är väte eller halogen;

och de fysiologiskt godtagbara salten därav.

3. Produkt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att aktiva ingrediensen är N-(2,4-dinitro-6-
10 trifluormetylfenyl)-2,4-dibrom-5-(1,1,2,2-tetrafluoretoxi)-
bensenamin.

4. Produkt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att aktiva ingrediensen är N-(2,4-dinitro-4-
trifluormetylfenyl)-2,4-diklor-5-(1,1,2,2-tetrafluoretoxi)-
15 bensenamin.

5. Produkt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att aktiva ingrediensen är N-(2,4-dinitro-6-
trifluormetylfenyl)-3-(1,1,2,2-tetrafluoretoxi)bensenamin.

6. Produkt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
20 n a d därav, att aktiva ingrediensen är N-(2-trifluormetyl-
4-nitrofenyl)-3-(1,1,2,2-tetrafluoretoxi)bensenamin.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB P 13 20648 (107C 43/20)

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisu (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen K ja vastausjulkaisu kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP H 156(107C 147/42) H 3430(107C 87/60)
H 13144(107C 93/14) '

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Mina Kallio

Allekirjoitus