(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 904284 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 904284

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07D211/88
C07D401/10
C07D405/10
C07D413/10
C07D417/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.08.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.08.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.03.1991**

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

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

31.08.1989 US 401329 09.08.1990 US 563780

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Co,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Lange, Barry Clifford,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Ashmore, John William,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Wissinger-Cornille, Jane,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Tice, Colin Michael,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Glutaari-imidit

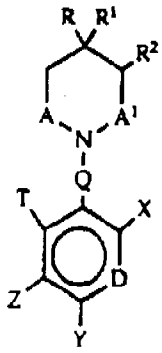
Tämä keksintö koskee uusia glutaari-imidejä, näitä aineita sisältäviä herbisidi- ja algisidikoostumuksia ja näiden yhdisteiden käyttömenetelmiä.

Viime vuosina on entistä voimaperäisemmin koetettu löytää herbisidejä haitallisten kasvien torjumiseksi. US-patenttijulkaisu 4 400 202 kuvaa N-(m-fenyyliglutaari-imido)-ureoita ja N-(m-fenyylisukkiini-imido)ureoita ja niiden käyttöä herbisideinä. Tässä ei kuvata fenyylirenkaan muunlaista substituutiota.

US-patenttijulkaisu 4 595 408 kuvaa N-(m-amidofenyylisukkiini-imidejä ja N-(m-amidofenyyliglutaari-imidejä ja niiden käyttöä herbisideinä. Tässä ei kuvata fenyylirenkaan muunlaista substituutiota.

Tarvitaan edelleen uusia herbisideinä toimivia aineita, jotka ovat yhtä tehokkaita tai tehokkaampia kuin nykyisin olemassaolevat yhdisteet.

Tämä keksintö on uusi luokka substituoituja syklisiä imidejä, joilla on kaava:



I,

jossa

A on karbonyyliryhmä (C=O), tiokarbonyyliryhmä (C=S) tai metyleeniryhmä (CH_2),

A^1 on karbonyyliryhmä (C=O) tai metyleeniryhmä (CH_2),

edellyttäen, että kun Z on vetyatomi (H), A ja A^1 eivät ole yhtä aikaa CH_2-ryhmiä,

D on CH-ryhmä, tai typpi (N) silloin kun X on vetyatomi,

Q on metyleeniryhmä ($(CH_2)_n$), jossa n on 0 tai 1, tai happiatomi (O),

R on (C_1—C_4)alkyyliryhmä, (C_1—C_4)halogeenialkyyliryhmä, joka sisältää yhdestä yhdeksään halogeeniatomia, tai fenyyliryhmä,

R^1 on vetyatomi tai (C_1—C_2)alkyyliryhmä, edellyttäen, että R^1 on vetyatomi silloin kun X ja Z ovat toisistaan riippumatta vetyatomi tai halogeeniatomi ja Y on halogeeniatomi,

R^2 on vetyatomi tai

R, R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä yhtenäisen fenyylirenkaan,

X on vetyatomi, syaaniryhmä (CN) tai halogeeniatomi,

Y on vetyatomi, halogeeniatomi, syaani- (CN), (C_1—C_3)alkyylitio-, halogeeni(C_1—C_3)alkyylitio-, (C_1—C_3)alkyyli-, halogeeni(C_1—C_3)alkyyli-, nitro-, halogeeni(C_1—C_3)alkoksi- tai (C_1—C_3)alkoksiryhmä,

edellyttäen, että kun Y on vetyatomi, R on trifluorimetyyliryhmä (CF_3), R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja ja Z ei ole vetyatomi,

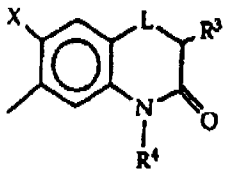
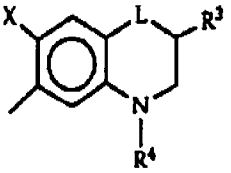
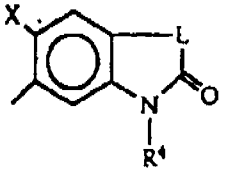
T on vety- tai fluoriatomi ja

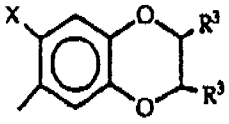
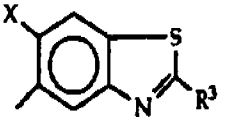
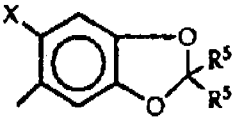
Z on vetyatomi, hydroksyyliryhmä (OH), halogeeniatomi, syaani-, tioli- (SH), alkyylisulfonyylioksi- ($-OSO_2$alkyyli-), fenyylisulfonyylioksi- ($-OSO_2$fenyyli-), alkyyli-, alkoksi-, alkenyylioksi-, sykloalkyyli-, sykloalkyylialkoksi-, fenyylialkoksi-, alkyylitio-, alkenyylitio-, alkynyylitio-, sykloalkyylitio-, sykloalkyylialkyylitio-, fenyylialkyylitio-, alkanoyylioksi-, alkanoyylitio-, alkoksikarbonyylialkyylitio-, alkoksikarbonyylialkoksi-, alkoksikarbonyyli(alkoksi)alkoksi-, alkoksialkoksi-, (alkyylitio)alkoksi-, alkoksialkyylitio-, alkyylitioalkyylitio-, (fenyylitio)alkoksi-, fenoksialkoksi-, fenyylitioalkyylitio-, fenoksialkyylitio-, karboksialkyylitio-, karboksialkoksi-, heterosyklyylioksi-, heterosyklyylialkyylioksi-, karboksi-, formyyli-, alkyylikarbonyyli-, alkoksikarbonyyli-, (alkyylitio)karbonyyli-, alkoksikarbonyylialkoksikarbonyyli-, fenoksikarbonyyli-, alkoksialkoksikarbonyyli-, alkenyylioksikarbonyyli-, alkynyylioksikarbonyyli-, sykloalkoksikarbonyyli-, sykloalkyylialkoksikarbonyyli-, (alkenyylitio)karbonyyli-, (alkynyylitio)karbonyyli-, (sykloalkyylitio)karbonyyli-, (sykloalkyylialkyylitio)karbonyyli-, heterosyklyylikarbonyyli-, heterosyklyylialkoksikarbonyyli-, heterosyklyylioksikarbonyyli-, trialkyylisilyylialkoksikarbonyyli-, dialkoksifosfonyylialkoksikarbonyyli- (-C(=O)O-alkyyliP(=O)(alkoksi)$_2$), dialkyyli-imino-oksikarbonyyli- (-C(=O)ON=C(alkyyli)$_2$), alkyyli-imino-oksikarbonyyli-, alkyyli(alkoksi)imino-oksikarbonyyli-, alkyyli(alkyylitio)imino-oksikarbonyyli-, fenyyliaminokarbonyyli-, aminokarbonyyli-, alkyyliaminokarbonyyli-, alkenyyliaminokarbonyyli-, alkynyyliaminokarbonyyli-, alkoksiaminokarbonyyli-,

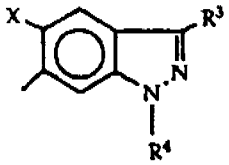
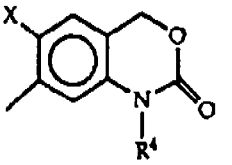
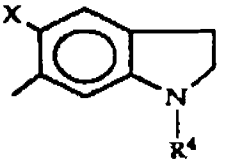
alkoksialkyyli-, alkenyylioksialkyyli-, alkynyylioksialkyyli-, sykloalkoksialkyyli-, sykloalkyylialkoksialkyyli-, alkanoyylioksialkyyli-, alkyylitioalkyyli-, alkenyylitioalkyyli-, alkynyylitioalkyyli-, sykloalkyylitioalkyyli-, sykloalkyylialkyylitioalkyyli-, (alkanoyylitio)alkyyli-, fenoksialkyyli-, fenyylitioalkyyli-, alkoksikarbonyylialkoksialkyyli-, oksimyyli- (-CH=NOH), alkyylioksimyyli- (-CH=NOalkyyli), alkenyylioksimyyli- (-CH=NOalkenyyli-), alkynyylioksimyyli- (-CH=NOalkynyyli-), alkoksikarbonyylialkyylioksimyyli- (-CH=NO(alkoksikarbonyyli)alkyyli-), alkyyli(alkoksi)oksimyyli- (-C(alkoksi)=NOalkyyli-), alkenyyli(alkoksi)oksimyyli- (-C(alkoksi)=NOalkenyyli-), alkynyyli(alkoksi)oksimyyli- (-C(alkoksi)=NOalkynyyli-), alkoksikarbonyylialkyyli(alkoksi)oksimyyli- (-C(alkoksi)=NO(alkoksikarbonyyli)alkyyli), alkyyli(alkyyli)oksimyyli- (-C(alkyyli)=NOalkyyli-), alkenyyli(alkyyli)oksimyyli- (-C(alkyyli)=NOalkenyyli-), alkynyyli(alkyyli)oksimyyli- (-C(alkyyli)=NOalkynyyli-), alkoksikarbonyylialkyyli(alkyyli)oksimyyli- (-C(alkyyli)=NO(alkoksikarbonyyli)alkyyli-), alkyyli(alkyylitio)oksimyyli- (-C(alkyylitio)=NOalkyyli-), alkenyyli(alkyylitio)oksimyyli- (-C(alkyylitio)=NOalkenyyli-), alkynyyli(alkyylitio)oksimyyli- (-C(alkyylitio)=NOalkynyyli-), alkoksikarbonyylialkyyli(alkyylitio)oksimyyli- (-C(alkyylitio)=NO(alkoksikarbonyyli)alkyyli-), heterosyklyyli-, alkyyliamino-, alkenyyliamino-, alkynyyliamino- tai alkanoyyliaminoryhmä,

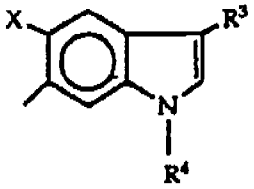
edellyttäen, että Z ei ole vetyatomi silloin kun X ja Y ovat kumpikin bromi- (Br) tai klooriatomi (Cl) ja D on CH-ryhmä, tai

Z ja Y muodostavat yhdessä 5- tai 6-renkaisen heterosyklisen renkaan, joka on liittynyt fenyylirengasrakenteeseen muodostaen kaksi rengasta käsittävän yhdistelmän, jolla on rakenne:


,

,

,


,

,

,


,

,

tai


, jossa

L on happi- (O) tai rikkiatomi (S),

R^3 on vetyatomi tai alkyyliryhmä,

R^4 on vetyatomi, alkyyli-, alkenyyli-, alkynyyli-, alkoksialkyyli-, alkenyylioksialkyyli-, alkynyylioksialkyyli-, syaanialkyyli-, alkoksikarbonyylialkyyli-, sykloalkyyli-, sykloalkyylialkyyli-, fenyylialkyyli-, alkyylitioalkyyli-, alkenyylitioalkyyli-, alkynyylitioalkyyli-, heterosyklyyli-, heterosyklyylialkyyli-, alkyyliaminoalkyyli-, alkyyliaminokarbonyylialkyyli-, alkoksikarbonyyli- tai alkanoyyliryhmä ja

R^5 on vetyatomi, $(C_1—C_3)$alkyyliryhmä tai fluoriatomi.

Mukaan luetaan myös tämän yhdisteen maataloudessa hyväk-

syttävät suolat.

Alkyyliryhmä tarkoittaa suoria ja haaroittuneita alkyyliryhmiä, esimerkiksi (C_1—C_8)alkyyliryhmää, kuten metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butyyli-, isobutyyli-, s-butyyli-, 1-etyylipropyyli- tai n-oktyyliryhmää. Minkä tahansa edellä luetellun substituentin Z:n tarkoittama alkyyliosa on vaihtoehtoisesti substituoitu yhdestä viiteen halogeeniatomilla sellaisten ryhmien, kuten trifluorimetyyli-, 1,1,1,2,2-pentafluorietyyli- tai (trifluorimetyyli)metyyliryhmien, muodostamiseksi, tämä osa on myös vaihtoehtoisesti substituoitu fenyyliryhmällä sellaisten ryhmien, kuten bentsyyli- tai fenetyyliryhmien, muodostamiseksi, tai tämä on vaihtoehtoisesti substituoitu syaaniryhmällä sellaisten ryhmien, kuten syaanimetyyli-, 2-syaanietyyli- tai 1-syaanietyyliryhmien, muodostamiseksi. Sykloalkyyliryhmä on esimerkiksi syklopropyyli-, syklobutyyli-, syklopentyyli- tai sykloheksyyliryhmä ja tämä käsittää esimerkiksi C_3—C_8 -sykloalkyyliryhmän, joka on vaihtoehtoisesti substituoitu (C_1—C_4)alkyyliryhmällä, esimerkiksi 2-metyylisyklopropyyliryhmän, tai halogeeniatomilla, esimerkiksi 2,2-dikloorisyklopropyyliryhmän. Fenyyliryhmä on vaihtoehtoisesti substituoitu yhdellä tai kahdella substituentilla, kuten (C_1—C_3)alkyyliryhmällä, halogeeniatomilla, (C_1—C_3)alkoksiryhmällä tai trifluorimetyyliryhmällä. R:ää vastaava halogeenialkyyliryhmä on esimerkiksi fluorimetyyli-, difluorimetyyli-, trifluorimetyyli- tai pentafluorietyyliryhmä.

Heterosyklyyliryhmä tarkoittaa kolmesta kuuteen jäsentä sisältävää heterosyklistä rengasta, joka sisältää yksi, kaksi tai kolme heteroatomia, kuten happi-, typpi- tai rikkiatomi, ja siihen sisältyvät tyydyttyneet ja tyydyttymättömät renkaat, esimerkiksi tetrahydrofuryyli-, furyyli-, epoksi-, pyridyyli-, piperidyyli-, dioksolanyyli-, isoksat-

solidinyyli-, triatsolyyli-, tienyyli-, tiatsolyyli- tai piperatsyyliryhmä, jotka ovat vaihtoehtoisesti substituoituja yhdestä kolmeen (C_1—C_6)alkyyliryhmällä, esimerkiksi 5,5-dimetyylioksatsolinyyliryhmä.

Halogeeniatomi tarkoittaa fluoriatomia, klooriatomia, bromiatomia tai jodiatomia.

Kun tioryhmä on lueteltu Y:hyn tai Z:ään kuuluvaksi ryhmäksi, se on tarkoittaa tio- (-S-) -ryhmää. Kun tioryhmä ei ole liittynyt karbonyyliryhmään, siihen kuuluvat myös sulfinyyli- (-SO-) ja sulfonyyliryhmät.

Substituoituihin aminoryhmiin, kuten alkyyliaminoryhmä, kuuluvat mono- ja disubstituoidut ryhmät, esimerkiksi monoalkyyliamino- ja dialkyyliaminoryhmät.

Oksiimit ovat joko syn- tai antikonfiguraatiossa tai ovat näiden seoksia.

Maataloudessa hyväksyttäviin suoloihin kuuluvat tällä alalla tunnetut suolat, esimerkiksi metallisuolat, kuten natrium, kalium, kalsium ja magnesium, ammoniumsuolat, kuten isopropyyliammoniumsuola, ja trialkyylisulfoniumsuolat, kuten trimetyylisulfoniumsuola.

Alkoksiryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksiryhmä, kuten metoksi-, etoksi-, n-propyylioksi-, isopropyylioksi-, n-butyylioksi-, isobutyylioksi- tai s-butyylioksiryhmä. Alkenyylioksiryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyylioksiryhmä, kuten 2-klooriallyylioksiryhmä tai 3,3-klooriallyylioksiryhmä. Alkynyylioksiryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkynyylioksiryhmä, kuten propargyylioksi-, 1-metyylipropargyylioksi-, 1-(3-butynyyli)oksi- tai 1-(2-butynyyli)oksiryhmä. Fenyylialkoksiryhmä on esimerkiksi fenyyli(C_1—C_6)-

alkoksiryhmä, kuten fenyylimetoksiryhmä. Alkyylitioryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyylitioryhmä, kuten metyylitio-, etyylitio-, propyylitio- ja butyylitioryhmä. Alkenyylitioryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyylitioryhmä. Alkynyylitioryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkynyylitioryhmä. Fenyylialkyylitioryhmä on esimerkiksi fenyyli(C_1—C_6)alkyylitioryhmä. Alkanoyylioksiryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkanoyylioksiryhmä. Alkanoyylitioryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkanoyylitioryhmä, kuten asetyylitioryhmä. Alkoksikarbonyylialkyylitioryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_4)alkyylitioryhmä, kuten metoksikarbonyylimetyylitioryhmä tai isopropyylioksikarbonyylimetyylitioryhmä. Alkoksikarbonyylialkoksiryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_4)alkoksiryhmä, kuten metoksikarbonyylimetoksiryhmä. Alkoksikarbonyyli(alkoksi)alkoksiryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli((C_1—C_6)alkoksi)(C_1—C_6)alkoksiryhmä, kuten metoksikarbonyyli(metoksi)metoksiryhmä. Alkoksialkoksiryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkoksiryhmä, kuten metoksimetoksi- tai 2-metoksietoksiryhmä. (Alkyylitio)alkoksiryhmä on esimerkiksi ((C_1—C_6)alkyylitio)(C_1—C_6)alkoksiryhmä. Alkoksialkyylitioryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyylitioryhmä. Alkyylitioalkyylitioryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyylitio(C_1—C_6)alkyylitioryhmä. (Fenyylitio)alkoksiryhmä on esimerkiksi (fenyylitio)(C_1—C_6)alkoksiryhmä, kuten (fenyylitio)metoksiryhmä. Fenoksialkoksiryhmä on esimerkiksi fenoksi(C_1—C_6)alkoksiryhmä. Fenyylitioalkyylitioryhmä on esimerkiksi fenyylitio(C_1—C_6)alkyylitioryhmä. Fenoksialkyylitioryhmä on esimerkiksi fenoksi(C_1—C_6)alkyylitioryhmä. Karboksialkyylitioryhmä on esimerkiksi karboksi(C_1—C_6)alkyylitioryhmä. Karboksialkoksiryhmä on esimerkiksi karboksi(C_1—C_6)alkoksiryhmä, kuten karboksimetoksiryhmä. Alkyylikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyylikarbonyyliryhmä, kuten metyylikarbonyyliryhmä, ts. asetyyliryhmä. Alkoksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi

(C_1—C_6)alkoksikarbonyyliryhmä, kuten metoksikarbonyyli-, etoksikarbonyyli-, n-propyylioksikarbonyyli-, isopropyylioksikarbonyyli-, 1-syaanietoksikarbonyyli-, isobutyylioksikarbonyyli- tai s-butyylioksikarbonyyliryhmä. (Alkyylitio)karbonyyliryhmä on esimerkiksi ((C_1—C_6)alkyylitio)karbonyyliryhmä, kuten (etyylitio)karbonyyliryhmä tai (isopropyylitio)karbonyyliryhmä. Alkoksikarbonyylialkoksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyliryhmä, kuten metoksikarbonyyli(metyyli)metoksikarbonyyliryhmä tai etoksikarbonyylimetoksikarbonyyliryhmä. Alkoksialkoksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkoksikarbonyyliryhmä, kuten (2-metoksi)etoksikarbonyyliryhmä tai (2-metoksi-1-metyyli)etoksikarbonyyliryhmä. Alkenyylioksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyylioksikarbonyyliryhmä. Alkynyylioksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkynyylioksikarbonyyliryhmä, kuten propargyylioksikarbonyyli-, 3-jodipropargyylioksikarbonyyli-, 1-metyylipropargyylioksikarbonyyli- tai 3-butynyylioksikarbonyyliryhmä. Sykloalkoksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)sykloalkoksikarbonyyliryhmä, kuten syklobutyylioksikarbonyyli-, syklopentyylioksikarbonyyli- tai sykloheksyylioksikarbonyyliryhmä. Sykloalkyylialkoksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)sykloalkyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyliryhmä. (Alkenyylitio)karbonyyliryhmä on esimerkiksi ((C_3—C_6)alkenyylitio)karbonyyliryhmä. (Alkynyylitio)karbonyyliryhmä on esimerkiksi ((C_3—C_6)alkynyylitio)karbonyyliryhmä. (Sykloalkyylitio)karbonyyliryhmä on esimerkiksi ((C_3—C_6)sykloalkyylitio)karbonyyliryhmä. (Sykloalkyylialkyylitio)karbonyyliryhmä on esimerkiksi ((C_3—C_6)sykloalkyyli(C_1—C_6)alkyylitio)karbonyyliryhmä. Heterosyklyylialkoksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi heterosyklyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyliryhmä. Heterosyklyylioksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi 3-tetrahydrofuryylioksikarbonyyliryhmä. Trialkyylisilyylialkoksi-

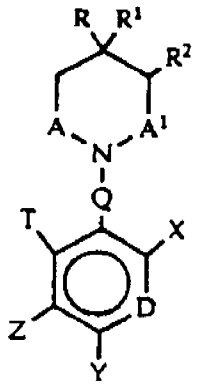
karbonyyliryhmä on esimerkiksi tri(C_1—C_6)alkyylisilyyli-(C_1—C_6)alkoksikarbonyyliryhmä, kuten trimetyylisilyylimetoksikarbonyyliryhmä. Dialkyylioksifosfonyylialkyylikarbonyyliryhmä on esimerkiksi di(C_1—C_6)alkoksifosfonyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyliryhmä, kuten dietoksifosfonyylimetoksikarbonyyliryhmä. Dialkyyli-imino-oksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi di(C_1—C_6)alkyyli-imino-oksikarbonyyliryhmä, kuten dimetyyli-imino-oksikarbonyyliryhmä.Alkyyli-imino-oksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyyli-imino-oksikarbonyyliryhmä. Alkyyli(alkoksi)imino-oksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyyli((C_1—C_6)alkoksi)imino-oksikarbonyyliryhmä. Alkyyli(alkyylitio)imino-oksikarbonyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyyli((C_1—C_6)alkyylitio)imino-oksikarbonyyliryhmä. Alkyyliaminokarbonyyliryhmä on esimerkiksi mono(C_1—C_6)alkyyliaminokarbonyyliryhmä, kuten isopropyyliaminokarbonyyli- tai di(C_1—C_6)alkyyliaminokarbonyyliryhmä. Alkenyyliaminokarbonyyliryhmä on esimerkiksi mono-(C_3—C_6)alkenyyliaminokarbonyyliryhmä. Alkynyyliaminokarbonyyliryhmä on esimerkiksi mono(C_3—C_6)alkynyyliaminokarbonyyliryhmä, kuten propargyyliaminokarbonyyliryhmä. Alkoksiaminokarbonyyliryhmä on esimerkiksi mono-(C_1—C_6)alkoksiaminokarbonyyliryhmä, kuten metoksiaminokarbonyyliryhmä. Alkoksialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten metoksimetyyli-, etoksimetyyli- tai isopropyylioksimetyyliryhmä. Alkenyylioksialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyylioksi-(C_1—C_6)alkyyliryhmä. Alkynyylioksialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkynyylioksi(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten propargyylioksimetyyli- tai 1-metyylipropargyylioksimetyyliryhmä. Sykloalkoksialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkoksi-(C_1—C_6)alkyyliryhmä. Sykloalkyylialkoksialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)sykloalkyyli(C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyliryhmä. Alkanoyylioksialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkanoyylioksi(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten asetoksime-

tyyliryhmä. Alkyylitioalkyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)-alkyylitio(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten metyylitiometyyli-, isopropyylitiometyyli- tai etyylitiometyyliryhmä. Alkenyylitioalkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyylitio-(C_1—C_6)alkyyliryhmä. Alkynyylitioalkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkynyylitio(C_1—C_6)alkyyliryhmä. Sykloalkyylitioalkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)sykloalkyylitio(C_1—C_6)-alkyyliryhmä. Sykloalkyylialkyylitioalkyyliryhmä on esimerkiksi(C_3—C_6)sykloalkyyli(C_1—C_6)alkyylitio(C_1—C_6)alkyyliryhmä. (Alkanoyylitio)alkyyliryhmä on esimerkiksi ((C_1—C_6)-alkanoyylitio(C_1—C_6)alkyyliryhmä. Fenoksialkyyliryhmä on esimerkiksi fenoksi(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten fenoksimetyyliryhmä. Fenyylitioalkyyliryhmä on esimerkiksi fenyylitio-(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten fenyylitiometyyliryhmä. Alkoksikarbonyylialkoksialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten etoksikarbonyyli(metyyli)metoksimetyyliryhmä. Alkyyliaminoalkyyliryhmä on esimerkiksi di(C_1—C_6)alkyyliamino(C_1—C_6)-alkyyliryhmä, kuten dimetyyliaminoetyyliryhmä. Alkenyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyyliryhmä, kuten allyyliryhmä. Alkynyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6) alkynyyliryhmä, kuten propargyyli- tai 1-metyylipropargyyliryhmä. Alkyylioksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyylioksimyyliryhmä, kuten metyylioksimyyli-, isopropyylioksimyyli- tai t-butyylioksimyyliryhmä. Alkenyylioksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyylioksimyyliryhmä, kuten allyylioksimyyliryhmä. Alkynyylioksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)-alkynyylioksimyyliryhmä, kuten propargyylioksimyyliryhmä. Alkoksikarbonyylialkyylioksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkyylioksimyyliryhmä. Fenyylialkyylioksimyyliryhmä on esimerkiksi fenyyli(C_1—C_6)-alkyylioksimyyliryhmä, kuten bentsyylioksimyyliryhmä. Alkyyli(alkyyli)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyyli-((C_1—C_6)alkyyli)oksimyyliryhmä. Alkenyyli(alkyyli)oksimyyli-

ryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyyli((C_1—C_6)alkyyli)-oksimyyliryhmä. Alkynyyli(alkyyli)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkynyyli((C_1—C_6)alkyyli)oksimyyliryhmä. Alkoksikarbonyylialkyyli(alkyyli)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkyyli((C_1—C_6)alkyyli)-oksimyyliryhmä. Alkyyli(alkoksi)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyyli((C_1—C_6)alkoksi)oksimyyliryhmä. Alkenyyli(alkoksi)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyyli-((C_1—C_6)alkoksi)oksimyyliryhmä. Alkynyyli(alkoksi)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkynyyli((C_1—C_6)alkoksi)-oksimyyliryhmä.Alkoksikarbonyylialkyyli(alkoksi)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkyyli-((C_1—C_6)alkoksi)oksimyyliryhmä. Alkyyli(alkyylitio)-oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkyyli((C_1—C_6)alkyylitio)oksimyyliryhmä. Alkenyyli(alkyylitio)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyyli((C_1—C_6)alkyylitio)oksimyyliryhmä. Alkynyyli(alkyylitio)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkenyyli((C_1—C_6)alkyylitio)oksimyyliryhmä. Alkoksikarbonyylialkyyli(alkyylitio)oksimyyliryhmä on esimerkiksi (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkyyli((C_1—C_6)alkyylitio)-oksimyyliryhmä. Alkyyliaminoryhmä on esimerkiksi mono-(C_1—C_6)alkyyliaminoryhmä tai di(C_1—C_6)alkyyliaminoryhmä. Alkenyyliaminoryhmä on esimerkiksi mono(C_3—C_6)alkenyyliaminoryhmä tai di(C_3—C_6)alkenyyliaminoryhmä. Alkynyyliaminoryhmä on esimerkiksi mono(C_3—C_6)alkynyyliaminoryhmä. Alkanoyyliaminoryhmä on esimerkiksi mono(C_1—C_6)alkanoyyliaminoryhmä, kuten asetamidoryhmä. Alkoksikarbonyylialkyyliryhmä on esimerkiksi (C_3—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten isopropyylioksikarbonyylimetyyliryhmä. Syaanialkyyliryhmä on esimerkiksi syaani(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten syaanimetyyliryhmä tai 1-syaanietyyliryhmä. Fenyylialkyyliryhmä on esimerkiksi fenyyli(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten bentsyyliryhmä. Heterosyklyylialkyyliryhmä on esimerkiksi heterosyklyyli(C_1—C_6)alkyyliryhmä, kuten epoksimetyyliryhmä tai 2-

tetrahydrofuranyylimetyyliryhmä. Heterosyklyylikarbonyyliryhmä on esimerkiksi isoksatsolidinyylikarbonyyliryhmä. Heterosyklyylialkoksiryhmä on esimerkiksi heterosyklyyli-(C_3—C_6)alkoksiryhmä, kuten epoksimetoksi-, 2-pyridyylimetoksi- tai 2-tetrahydrofuranyylimetoksiryhmä. Heterosyklyylioksiryhmä on esimerkiksi 3-tetrahydrofuranyylioksiryhmä.

Tämän keksinnön edullisessa sovellutusmuodossa käytetään yhdisteitä, joilla on kaava:



I,

jossa:

A on C=O-, C=S- tai CH_2-ryhmä,

A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,

edellyttäen, että silloin kun Z on vetyatomi niiin A ja A^1 eivät ole samanaikaisesti CH_2-ryhmä,

D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H niin se on N,

Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1, tai happiatomi

R on (C_1—C_4)alkyyli-, (C_1—C_4)halogeenialkyyli- tai fenyyliryhmä,

R_1 on H tai (C_1—C_2)alkyyliryhmä, edellyttäen, että R^1 on H silloin kun X ja Z ovat toisistaan riippumatta vetyatomi tai halogeeniatomi ja Y on halogeeniatomi,

R^2 on H tai se on liittynyt osaksi fenyyliryhmää R:n ja R^1:n kanssa,

X on H, Cl, Br, CN, tai F,

Y on H, Cl, Br, F, I, CH_3-, SCH_3-, nitro- tai OCH_3-ryhmä,

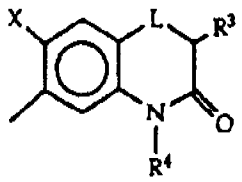
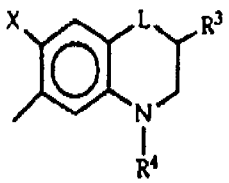
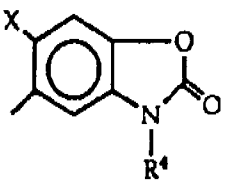
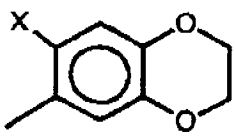
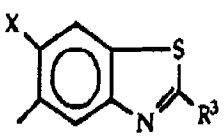
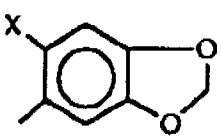
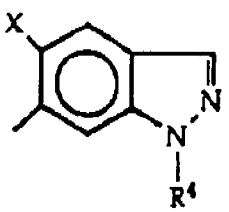
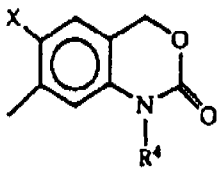
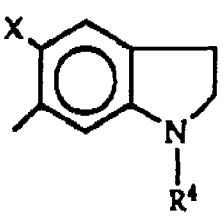
edellyttäen, että silloin kun Y on vetyatomi niin R on trifluorimetyyliryhmä, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja ja Z ei ole vetyatomi,

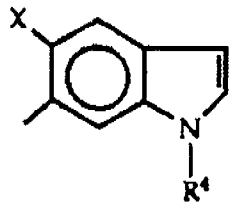
T on H tai F,

Z on H, OH-ryhmä, halogeeniatomi, CN-, SH-, (C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)halogeenialkyyli-, -OSO_2(C_1—C_6)alkyyli-, -OSO_2fenyyli-, karboksi-, formyyli-, fenoksikarbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksi-, (C_3—C_6)alkenyylioksi-, (C_3—C_6)alkynyylioksi-, syaani-(C_1—C_6)alkoksi-, fenyyli(C_1—C_6)alkoksi-, (C_1—C_6)alkyylitio-, (C_1—C_6)alkanoyylioksi-, (C_1—C_6)alkanoyylitio-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_4)alkyylitio-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-(C_1—C_4)alkoksi-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli((C_1—C_6)alkoksi)-(C_1—C_6)alkoksi-, (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkoksi-, (fenyylitio)(C_1—C_6)alkoksi-, karboksi(C_1—C_6)alkoksi-, heterosyklyylioksi-, heterosyklyyli(C_1—C_6)alkoksi-, (C_1—C_6)alkyylikarbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, ((C_1—C_6)alkyylitio)karbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, syaani-(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, (C_3—C_6)alkenyylioksikarbonyyli-, (C_3—C_6)alkynyylioksikarbonyyli-, halogeeni(C_3—C_6)alkynyyli-

oksikarbonyyli-, (C_3—C_6)sykloalkoksikarbonyyli-, heterosyklyylikarbonyyli-, heterosyklyylioksikarbonyyli-, tri(C_1—C_6)alkyylisilyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-,di(C_1—C_6)alkoksifosfonyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, di(C_1—C_6)alkyyli-imino-oksikarbonyyli-, mono(C_1—C_6)alkyyliaminokarbonyyli-, mono(C_3—C_6)alkynyyliaminokarbonyyli-, fenyyliaminokarbonyyli-, mono(C_1—C_6)alkoksiaminokarbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_3—C_6)alkenyylioksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_3—C_6)alkynyylioksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkanoyylioksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkyylitio(C_1—C_6)alkyyli-, fenoksi(C_1—C_6)alkyyli-, fenyylitio(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkyylioksimyyli-, (C_3—C_6)alkenyylioksimyyli-, (C_3—C_6)alkynyylioksimyyli-, fenyyli(C_1—C_6)alkyylioksimyyli-, heterosyklyyli-, mono(C_1—C_6)alkanoyyliaminoryhmä, tai

Z ja Y muodostavat yhdessä 5- tai 6-jäsenisen heterosyklisen renkaan, joka on liittynyt fenyylirengasrakenteeseen muodostaen kaksirenkaisen yhdistelmän, jonka rakenne on:



jossa:

L on happi- tai rikkiatomi,

R^3 on vetyatomi tai (C_1—C_3)alkyyliryhmä ja

R^4 on vetyatomi, (C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_6)alkenyyli-, (C_3—C_6)alkynyyli-, (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_3—C_6)-sykloalkyyli-, (C_3—C_6)sykloalkyyli(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)-alkyylitio(C_1—C_6)alkyyli-, fenyyli(C_1—C_6)alkyyli-, syaani-(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, heterosyklyyli-, heterosyklyyli-(C_1—C_6)alkyyli-, di(C_1—C_6)alkyyliamino(C_1—C_6)alkyyli-, di-(C_1—C_6)alkyyliaminokarbonyyli(C_1—C_6)alkyyli- tai (C_1—C_6)-alkanoyyliryhmä.

Yhtenä tämän keksinnön mukaisena edullisena sovellutusmuotona ovat kaavan I mukaiset eetteri- ja tioeetteriglutaari-imidit, jossa:

A on C=O- tai CH_2-ryhmä,

A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,

D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H, se on N,

Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1,

R on $(C_1—C_4)$alkyyli-, $(C_1—C_4)$halogeenialkyyli- tai fenyyliryhmä,

R_1 on H tai $(C_1—C_2)$alkyyliryhmä,

R^2 on H tai se on liittynyt osaksi fenyyliryhmää R:n ja R^1:n kanssa,

X on H, Cl, Br tai F,

Y on H, Cl, Br, F, tai CH_3-ryhmä,

T on H tai F ja

Z on $(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksi-, $(C_3—C_6)$alkynyylioksi-, fenyyli$(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_1—C_6)$alkyylitio-, $(C_1—C_6)$alkanoyylioksi-, $(C_1—C_6)$alkanoyylitio-, $(C_1—C_6)$-alkoksikarbonyyli$(C_1—C_4)$alkyylitio-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli$(C_1—C_4)$alkoksi-, syaani$(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_1—C_6)$-alkoksi$(C_1—C_6)$alkoksi-, (fenyylitio)$(C_1—C_6)$alkoksi-, karboksi$(C_1—C_6)$alkoksi-, heterosyklyylioksi-, heterosyklyyli-$(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_3—C_6)$sykloalkoksi-, $(C_3—C_6)$sykloalkyyli-$(C_1—C_6)$alkoksi- tai $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli($(C_1—C_6)$-alkoksi)$(C_1—C_6)$alkoksiryhmä.

Näistä eetteri- ja tioeetterigluraari-imideistä edullisia yhdisteitä ovat kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa A ja A^1 ovat C=O-ryhmä, D on CH-ryhmä, Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, n on 0, R on CH_3-, CHF_2- tai CF_3-ryhmä, R_1 on H, R^2 on H, X on Cl tai F, Y on Br, F tai Cl, T on H ja Z on $(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksi-, $(C_3—C_6)$alkynyylioksi-, $(C_3—C_6)$syklo-alkoksi-, $(C_3—C_6)$sykloalkyyli$(C_1—C_6)$alkoksi- tai

(C_1—C_6)alkyylioksi(C_1—C_6)alkyylioksiryhmä.

Edullisempaa on se, että silloin kun R on CF_3, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja, X on fluoriatomi ja Y on klooriatomi niin Z on allyylioksi-, isopropyylioksi-, s-butyylioksi-, propargyylioksi-, 1-metyylipropargyylioksi-, syklopentyylioksi-, syklopropyylimetoksi-, 3-tetrahydrofuranyylioksi- tai metoksimetoksiryhmä.

Edullisempaa on se, että silloin kun R on CHF_2, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja, X on fluoriatomi ja Y on klooriatomi niin Z on propargyylioksiryhmä.

Edullisempaa on se, että silloin kun R on CF_3, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja, X on fluoriatomi ja Y on bromiatomi niin X on propargyylioksiryhmä.

Toisena tämän keksinnön mukaisena edullisena yhdisteluokkana ovat kaavan I mukaiset glutaari-imidit, jossa

A on C=O- tai CH_2-ryhmä,

A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,

D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H, se on N,

Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1

R on (C_1—C_4)alkyyli-, (C_1—C_4)halogeenialkyyli- tai fenyyliryhmä,

R_1 on H tai (C_1—C_2)alkyyliryhmä,

R^2 on H tai se on liittynyt osaksi fenyyliryhmää R:n ja R^1:n kanssa,

X on H, Cl, Br tai F,

Y on H, Cl, Br, F, tai CH_3-ryhmä,

T on H tai F ja

Z on karboksi-, formyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, syaani-$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksi$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, $((C_1—C_6)$alkyylitio$)$karbonyyli-, $(C_1—C_6)$alkyylikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksikarbonyyli-, halogeeni-$(C_3—C_6)$alkynyylioksikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$alkynyylioksikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$sykloalkoksikarbonyyli-, heterosyklyylioksikarbonyyli-, tri$(C_1—C_6)$alkyylisilyyli$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, di$(C_1—C_6)$alkoksifosfonyyli$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, di$(C_1—C_6)$alkyyli-imino-oksikarbonyyli-, monoalkyyliaminokarbonyyli-, mono$(C_1—C_6)$alkoksiaminokarbonyyli-, mono$(C_3—C_6)$alkynyyliaminokarbonyyli- tai fenyyliaminokarbonyyliryhmä.

Edullisia näistä glutaari-imidien estereistä ovat yhdisteet, joissa A ja A^1 ovat C=O-ryhmä, D on CH-ryhmä, Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, n on 0, R on CH_3-, CHF_2- tai CF_3-ryhmä, R_1 on H, R^2 on H, X on Cl tai F, Y on Br, F, tai Cl, T on H ja Z on CO_2H-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$sykloalkoksikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksikarbonyyli- tai $(C_3—C_6)$-alkynyylioksikarbonyyliryhmä.

Edullisempaa on se, että silloin kun R on CF_3, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja, X on fluoriatomi ja Y on klooriatomi niin Z on karboksi-, metoksikarbonyyli-, n-propyylioksikarbonyyli-, isopropyylioksikarbonyyli-, s-butyylioksikarbonyyli-, syklobutyylioksikarbonyyli- tai etoksikarbonyyliryhmä.

Vielä edullisempaa on se, että silloin kun R on CF_3, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja, X on fluoriatomi ja Y on bromiatomi niin Z on isopropyylioksikarbonyyliryhmä.

Vielä edullisempaa on se, että silloin kun R on CHF_2, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja, X on fluoriatomi ja Y on klooriatomi niin Z on isopropyylioksikarbonyyliryhmä.

Vielä edullisempaa on se, että silloin kun R on CH_3, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja, X on fluoriatomi ja Y on klooriatomi niin Z on isopropyylioksikarbonyyliryhmä.

Kolmantena tämän keksinnön mukaisena edullisena yhdisteluokkana ovat kaavan I mukaiset glutaari-imidit, jossa

A on C=O- tai CH_2-ryhmä,

A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,

D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H, se on N,

Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1,

R on $(C_1—C_4)$alkyyli-, $(C_1—C_4)$halogeenialkyyli- tai fenyyliryhmä,

R_1 on H tai $(C_1—C_2)$alkyyliryhmä,

R^2 on H tai se on liittynyt osaksi fenyyliryhmää R:n ja R^1:n kanssa,

X on H, Cl, Br tai F,

Y on H, Cl, Br, F, tai CH_3-ryhmä,

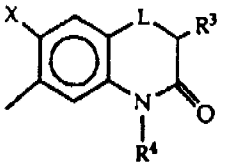
T on H tai F ja

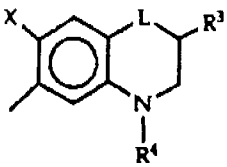
Z on $(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksi$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksi$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_3—C_6)$alkynyylioksi-$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$alkanoyylioksi$(C_1—C_6)$alkyyli-, $((C_1—C_6)$alkyylitio$)(C_1—C_6)$alkyyli-, fenoksi$(C_1—C_6)$alkyyli-, fenyylitio$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli$(C_1—C_6)$-alkoksi$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$alkyylioksimyyli-, $(C_3—C_6)$-alkenyylioksimyyli-, $(C_3—C_6)$alkynyylioksimyyli- tai fenyyli$(C_1—C_6)$alkyylioksimyyliryhmä.

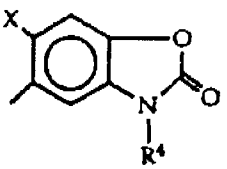
Edulliset tämän alkyyli- ja oksimyyliglutaari-imidiluokan yhdisteet ovat yhdisteet, joissa A ja A^1 ovat C=O-ryhmä, D on CH-ryhmä, Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, n on 0, R on CH_3-, CHF_2- tai CF_3-ryhmä, R_1 on H, R^2 on H, X on Cl tai F, Y on Br, F, tai Cl, T on H ja Z on $(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksimetyyli-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksimetyyli-, $(C_3—C_6)$alkynyylioksimetyyli-, $(C_1—C_6)$alkyylioksimyyli- tai $(C_3—C_6)$alkynyylioksimyyliryhmä.

Vielä edullisemmin on R CF_3, R^1 ja R^2 ovat vetyatomi, X on fluoriatomi ja Y on klooriatomi ja Z on isopropyylioksimetyyli-, 1-metyylipropargyylioksimetyyli-, metyylioksimyyli-, isopropyylioksimyyli-, propargyylioksimyyli- tai t-butyylioksimyyliryhmä.

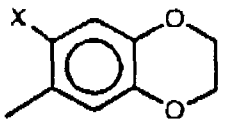
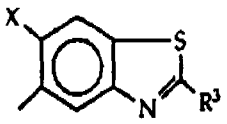
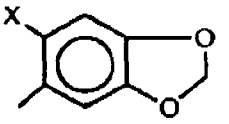
Vielä neljäntenä tämän keksinnön mukaisena edullisena yhdisteluokkana ovat kaavan I mukaiset heterosykliset glutaari-imidit, jossa Z ja Y muodostavat heterosyklisen renkaan ja joilla on kaavat:

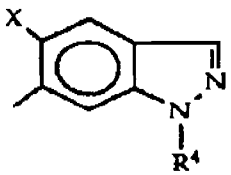
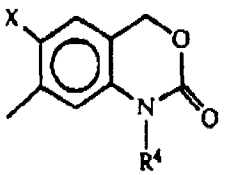
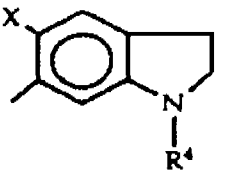


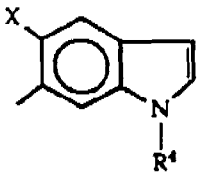
,


,


,


,

,

,


,

,

tai



joissa:

A ja A^1 ovat C=O-ryhmä,

D on CH-ryhmä,

Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0,

L on O tai S,

X on H tai F,

R on $(C_1—C_4)$alkyyli-, $(C_1—C_4)$halogeenialkyyli- tai fenyyliryhmä,

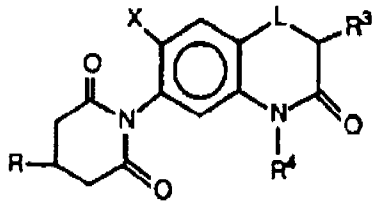
R_1 on H tai $(C_1—C_2)$alkyyliryhmä,

R^2 on H tai se on liittynyt osaksi fenyyliryhmää R:n ja R^1:n kanssa,

R^3 on H tai $(C_1—C_3)$alkyyliryhmä ja

R^4 on vetyatomi, (C_1-C_8)alkyyli-, (C_3-C_6)alkenyyli-, (C_3-C_6)alkynyyli-, (C_1-C_6)alkoksi(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkyylitio(C_1-C_6)alkyyli-, (C_3-C_6)sykloalkyyli-, (C_3-C_6)sykloalkyyli(C_1-C_6)alkyyli-, fenyyli(C_1-C_6)alkyyli-, syaani-(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkoksikarbonyyli(C_1-C_6)alkyyli-, heterosyklyyli-, heterosyklyyli(C_1-C_6)alkyyli-, di(C_1-C_6)-alkyyliamino(C_1-C_6)alkyyli-, di(C_1-C_6)alkyyliaminokarbonyyli(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkoksikarbonyyli- tai (C_1-C_6)alkanoyyliryhmä.

Yhdisteet, jotka kuuluvat tähän edulliseen sovellutusmuotoluokkaan, ovat yhdisteitä, joilla on kaava:



jossa:

L on O tai S,

X on H tai F,

R on H tai CHF_2 tai CF_3,

R^3 on H tai (C_1-C_3)alkyyliryhmä ja

R^4 on vetyatomi, (C_1-C_6)alkyyli-, (C_3-C_6)alkenyyli-, halogeeni(C_3-C_6)alkenyyli-, (C_3-C_6)alkynyyli-, (C_3-C_6)sykloalkyyli-, (C_3-C_6)sykloalkyyli(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)-alkoksimetyyli-, (C_1-C_6)alkyylitiometyyli-, syaani(C_1-C_6)-alkyyli-, heterosyklyyli-, heterosyklyyli(C_1-C_6)alkyyli-,

di(C_1—C_6)alkyyliamino(C_1—C_6)alkyyli- tai di(C_1—C_6)alkyyliaminokarbonyyli(C_1—C_6)alkyyliryhmä.

Vielä edullisemmin X on H tai F, R on CH_3-, CHF_2- tai CF_3 -ryhmä, R^3 on H, CH_3- tai CH_2CH_3 -ryhmä ja R^4 on propargyyli-, allyyli-, etoksimetyyli-, etyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butyyli-, isobutyyli-, s-butyyli-, 1-etyylipropyyli-, 2-metoksietyyli-, metoksimetyyli-, metyylitiometyyli-, 1-syaanietyyli-, 1-metyylipropargyyli-, 2-metyyliallyyli-, syaanimetyyli-, syklopropyylimetyyli-, syklopentyyli-, dimetyyliaminokarbonyylimetyyli-, 2-tetrahydrofuranyylimetyyli-, 3-tetrahydrofuranyyli-, 2-kloori allyyli- tai 3,3-dikloori allyyliryhmä.

Silloin kun R on CH_3, R^3 on H, L on happiatomi ja R^4 on propargyyli, niin X on edullisimmin F.

Silloin kun R on CF_3, R^3 on CH_3, L on happiatomi ja R^4 on propargyyli, niin X on edullisimmin H tai F.

Silloin kun R on CF_3, R^3 ja X ovat H ja L on happiatomi, niin R^4 on edullisimmin propargyyli-, n-propyyli-, 1-metyylipropargyyli-, allyyli-, s-butyyli-, metoksimetyyli-, tai 2-metoksietyyliryhmä.

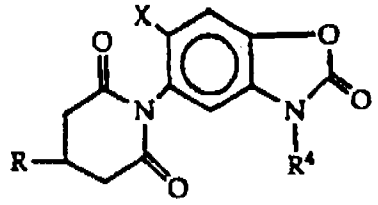
Silloin kun R on CF_3, R^3 on H, L on happiatomi ja X on F, niin R^4 on edullisimmin propargyyli-, syaanimetyyli-, allyyli-, metoksimetyyli-, etoksimetyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butyyli-, isobutyyli-, s-butyyli-, 1-syaanietyyli-, 2-metyyliallyyli-, metyylitiometyyli-, 2-etyylipropyyli-, syklopropyylimetyyli-, syklopentyyli-, dimetyyliaminokarbonyylimetyyli-, 2-tetrahydrofuranyylimetyyli-, 3-tetrahydrofuranyyli-, 2-kloori allyyli-, 3,3-dikloori allyyli- tai etyyliryhmä.

Silloin kun R on CHF_2, R^3 on H, L on happiatomi ja X on F, niin R^4 on edullisimmin allyyliryhmä.

Silloin kun R on CF_3, R^3 on CH_2CH_3 -ryhmä, L on happiatomi ja X on F, niin R^4 on edullisimmin propargyyliryhmä.

Silloin kun R on CF_3, R^3 on H, L on rikkiatomi ja X on F, niin R^4 on edullisimmin propargyyliryhmä.

Muita edullisia tämän edullisen sovellutusluokan yhdisteitä ovat yhdisteet, joilla on kaava:

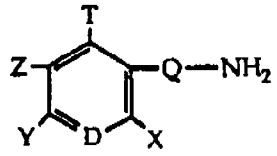


,

jossa R on CF_3- tai CH_3 -ryhmä, X on H tai F ja R^4 on $(C_1—C_6)$alkyyliryhmä.

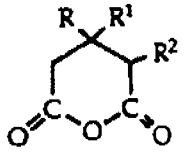
Edullisinta on se, että R on CF_3 -ryhmä, X on F ja X on n-propyyliryhmä.

Tämän keksinnön mukaiset glutaari-imidit voidaan valmistaa vaiheittain käyttäen lähtöaineena aniliini- tai aminoyhdistettä, jolla on kaava:



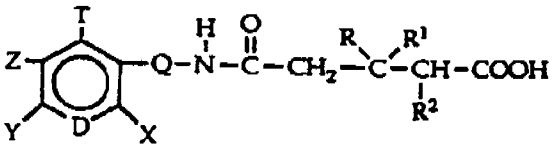
II,

jossa D:llä, T:llä, X:llä, Y:llä, Z:llä ja Q:lla on kaavan I mukainen merkitys. Yhdisteen II annetaan reagoida noin ekvivalenttisen määrän kanssa sopivasti substituoitua glutaarihappoanhydridiä, jolla on kaava:



III,

jossa R:llä, R^1:llä ja R^2:lla on kaavan I mukainen merkitys, jotta saataisiin yhdiste, jolla on kaava:

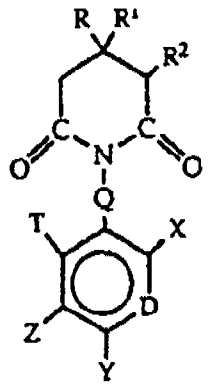


IV.

Esimerkkeihin tähän reaktioon sopivista liuottimista kuuluvat eetterit, kuten etyylieetteri, tetrahydrofuraani (THF) ja glymi, hiilivedyt, kuten tolueeni, asetonitriili, N,N-dialkyyliamidit, kuten dimetyyliformamidi ja hiilen halogeeniyhdisteet, kuten metyleenikloridi ja kloroformi. Liuottimien seosta voidaan käyttää homogeenisuuden aikaansaamiseksi. Reaktio suoritetaan tavallisesti normaalissa ilmanpaineessa ja lämpötilassa, joka on alueella noin -10°C—100°C. Käytetty lämpötila on edullisesti alueella, joka on noin 0°C—70°C.

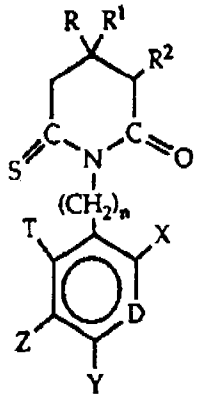
Tämän jälkeen kaavan IV mukaisesta yhdisteestä muodostetaan rengasyhdiste, edullisesti etikkahappoanhydridin ja natriumasetaatin, tai asetyylikloridin, tai tionyylikloridin kanssa käytettävän etyyliasetaatin ja N,N-dimetyyliformamidin läsnäollessa, jotta saataisiin aikaan tämän keksinnön mukainen haluttu N-substituoitu glutaari-imidi (kaava V). Reaktio suoritetaan yleensä lämpötilassa, joka on alueella noin -10°C—250 °C. Edullisemmin reaktio suoritetaan lämpötilassa, joka on alueella noin 30—150°C.

N-substituoitu glutaari-imidi, jolla on kaava V,



V,

jossa Q ei ole happiatomi, voidaan muuntaa tämän keksinnön mukaiseksi tioglutaari-imidiksi, jolla on kaava (kaava VI):

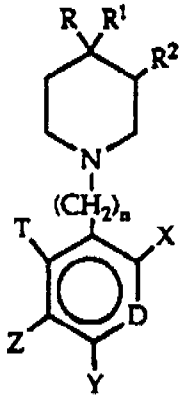


VI,

esimerkiksi käyttäen muunnoksen aikaansaavana aineena tiokarbonyyliä, kuten Lawessonin reagenssia (2,4-bis(4-metoksifenyyli)-1,3-ditia-2,4-difosfetaani-2,4-disulfidia) tai fosforipentasulfidia heksametyylifosforamidin tai ksyleenien seoksen läsnäollessa. Reaktio suoritetaan yleensä lämpötilassa, joka on alueella noin -10°C—250 °C, edullisesti alueella noin 50°C—150°C.

N-substituoitu glutaari-imidi V (jossa Q ei ole happiatomi), voidaan myös pelkistää vastaavaksi tämän keksinnön

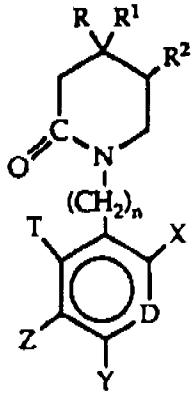
mukaiseksi N-substituoiduksi piperidiiniksi (kaava VII)



VII

käyttäen esimerkiksi pelkistintä, kuten litiumaluminiumhydridiä. Reaktio suoritetaan yleensä aproottisessa liuottimessa, kuten etyylieetterissä tai tetrahydrofuraanissa. Reaktio suoritetaan yleensä lämpötilassa, joka on alueella noin -20°C—100°C. Edullisesti lämpötila on alueella noin 0°C—65°C.

Tämän keksinnön mukaiset piperidonit (kaava VIII)



VIII

voidaan valmistaa kolmessa peräkkäisessä vaiheessa lähtien kaavan IV mukaisesta yhdisteestä (jossa Q ei ole happiatomi). Kaavan IV mukainen glutaraamihappo pelkistetään ensin analogiseksi 5-hydroksipentaaniamidiksi. Tässä käytetään esimerkiksi pelkistintä, kuten boraani-metyylisulfidikompleksia, joka on liuottimessa, kuten tetrahydrofuraani tai etyylieetteri. Lämpötila-alue on noin -20°C—150°C, edullisesti noin 0°C—100°C.

Hydroksiyhdiste 5-hydroksipenteeniamidi muunnetaan vastaavaksi 5-klooripenteeniamidiksi esimerkiksi antamalla sen reagoida tionyylikloridin kanssa aproottisessa liuottimessa, kuten metyleenikloridissa, lämpötila-alueella, joka on noin -20°C—150°C, edullisesti noin 0°C—100°C.

Tämän jälkeen 5-klooripenteeniamidista tehdään rengasyhdiste, joka on kaavan VIII mukainen piperidoni, esimerkiksi käsittelemällä emäksellä, kuten natriumhydroksidilla, aproottisessa liuottimessa, kuten tetrahydrofuraanissa, lämpötila-alueella, joka on noin -20°C—150°C, edullisesti noin 0°C—100°C.

Siinä tapauksessa, että Z on substituoitu karbonyyliä sisältävä ryhmä, voidaan kaavan V (Z = CO_2H-ryhmä, jossa Q ei ole happiatomi) mukainen karboksyylihappo muuntaa vastaavaksi happokloridiksi (Z=C(O)Cl) antamalla sen reagoida kloorausaineen, esimerkiksi tionyylikloridin, kanssa inertissä liuottimessa, joka on edullisesti hiilivety, kuten tulueeni tai kloroformi, lämpötila-alueella, joka on -20°C—200°C, edullisesti noin 50°C—100°C. Happohalogenidin annetaan sitten reagoida sopivan emäksen, edullisesti trietyyliamiinin tai pyridiinin, läsnäollessa sopivan nukleofiilin kanssa (esimerkiksi alkoholin, alkyylimerkaptaanin tai amiinin kanssa), jotta saataisiin vastaava kaavan I mukainen yhdiste. Reaktio suoritetaan inertissä orgaanisessa liuottimessa, edullisesti THF:ssä tai metyleenikloridissa.

Siinä tapauksessa, että Y ja Z muodostavat yhdessä heterosyklisen renkaan, valmistetaan aminoryhmällä substituoitu heterosyklinen yhdiste sinänsä tunnetulla tavalla ja sen annetaan reagoida vaaditun glutaarihappoanhydridin III kanssa, kuten edellä on kuvattu. Vaihtoehtoisesti silloin kun heterosyklinen yhdiste sisältää alkyloitavissa olevan kohdan, voidaan alkylointi suorittaa sen jälkeen kun reaktio

glutaarihappoanhydridin kanssa ja renkaan muodostuminen ovat tapahtuneet.

Joissakin tapauksissa, joissa Z on substituoitu alkoksiryhmä, käsitellään kaavan V (Z = OH-ryhmä silloin kun Q ei ole happiatomi) mukainen fenoli ei-nukleofiilisellä emäksellä, kuten natriumhydridillä, ja tämän annetaan reagoida sopivan alkyloivan aineen kanssa vastaavan glutaari-imidin muodostamiseksi. Reaktio suoritetaan inertissä orgaanisessa liuottimessa, esimerkiksi tetrahydrofuraanissa tai etyylieetterissä lämpötila-alueella, joka on -20°C—150°C, edullisesti noin 0°C—100°C.

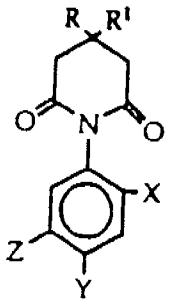
Siinä tapauksessa, että Z on oksimyyliryhmä, annetaan kaavan V (Z = CHO-ryhmä silloin kun Q ei ole happiatomi) mukaisen bentsaldehydin reagoida sopivan alkoksiamiinisuolan kanssa polaarisessa orgaanisessa liuottimessa, kuten etanolissa, lämpötila-alueella, joka on -20°C—150°C, edullisesti noin 0°C—100°C. Kun käytetään suolaa, reaktioseokseen voidaan lisätä emästä, kuten pyridiiniä.

Lähtöaineina olevat glutaarihappoanhydridit voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla, esimerkiksi tavalla, joka on esitetty julkaisussa J. Gootjes, ja W.Th. Nanto, (1965) Rec, Trav. Chem. 80, 1183. Vaihtoehtoisesti annetaan etyyli-4,4,4-trifluorikrotonaatin ja natriumdietyylimalonaatin reagoida keskenään katalyyttisen määrän kanssa katalyyttiä, kuten tetrabutyyliammoniumbromidia, jotta saadaan 2-(trifluorimetyyli)propaanitrioaattia, jota puolestaan käsitellään vahvalla emäksellä, kuten kaliumhydroksidilla, edullisesti lämpötila-alueella, joka on noin 50°C—150°C, jonka jälkeen seos tehdään happamaksi ja tuote dekarboksyloidaan 3-(trifluorimetyyli)glutaarihapon saamiseksi tuotteena tästä reaktiosta.

Lähtöaineina olevat aniliini- ja aminoyhdisteet valmistetaan tunnetuilla menetelmillä, jotka on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 439 229, 4 484 940, 4 484 941, 4 594 099 ja 4 640 707 ja patenttihakemusjulkaisuissa PCT/EP87/00 279 ja PCT/US87/00 056 ja niissä referoiduissa viitteissä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tarkemmin tätä keksintöä, mutta niiden tarkoituksena ei ole rajoittaa sitä millään tavalla. Taulukoissa 1—4 on lueteltu esimerkkejä N-substituoiduista glutaari-imideistä, joiden sulamispisteet on ilmoitettu silloin kun nämä on saatu. Protoni-NMR -tulokset on lueteltu taulukossa 5 niille yhdisteille, joille ei ole ilmoitettu sulamispistettä. Yhdisteiden valmistuksen yksityiskohtaiset kuvaukset on esitetty taulukon 5 jälkeen.

Taulukko 1



No.	R,R¹	X	Y	Z	sp. (°C)
1.	CF_3,H	F	Cl	OCH_3	55-70
2.	CF_3,H	F	Cl	OCH_2CH_3	72-75
3.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH_2CH_3$	106-110
4.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH_2CH_2CH_3$	112-114
5.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	88-90
6.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)CH_2CH_3$	öljy
7.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH(CH_3)_2$	124-127
8.	CF_3,H	F	Cl	$OCOCH_3$	71-76
9.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH=CH_2$	80-83
10.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	88-91
11.	CF_3,H	F	Cl	OCH_2CN	123.5-127
12.	CF_3,H	F	Cl	OCH_2OCH_3	öljy
13.	CF_3,H	F	Cl	$OSO_2C_6H_5$	214-215
17.	CF_3,H	F	Br	H	140-143
18.	CF_3,H	F	F	H	108-113
19.	CF_3,H	F	Cl	OH	112-114
20.	CF_3,H	H	Cl	Cl	44-46
21.	CF_3,H	H	Br	CF_3	99-102
22.	CF_3,H	H	Br	H	163-164
23.	CF_3,H	H	CH_3	H	179-182
24.	CF_3,H	H	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	155-156
25.	CF_3,H	Cl	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	öljy
29.	CH_3,H	F	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	130-133
30.	CH_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	104-107
31.	CH_3,H	Cl	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	170-175
32.	CH_3,H	H	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	171-174

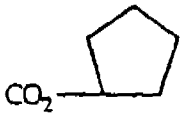
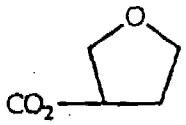
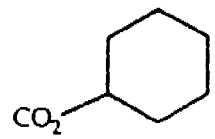
Taulukko 1 (jatkoa)

No.	R,R¹	X	Y	Z	sp. (°C)
33.	CF_3,H	F	H	$CO_2CH(CH_3)_2$	146-148
34.	CH_3,H	F	Br	H	99-101
38.	CH_3,CH_3	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	101-102.5
39.	CF_3,H	CN	Cl	H	135-138
40.	CF_3,H	H	SCH_3	H	144-145.5
41.	CF_3,H	F	Cl	$SCH(CH_3)_2$	öljy
42.	CH_3,H	F	Cl	$OCOCH_3$	135-141
43.	CH_2CH_3,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	102-107
44.	CH_2CH_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	81-84
45.	CF_2CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	131-132
46.	CF_2CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	66-67.5
47.	$CH(CH_3)_2$,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	103-106
48.	$CH(CH_3)_2$,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	öljy
49.	C_6H_5,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	188-190
50.	CF_3,H	F	Cl	$SCH_2CO_2CH(CH_3)_2$	öljy
51.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	96-98
52.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2SC_6H_5$	108-109.5
53.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)CN$	175-177 (haj.)
54.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CO_2CH_3$	90-91
55.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(OCH_3)CO_2CH_3$	40.5-43
56.	CF_3,H	F	Cl	$SCH_2CO_2CH_3$	öljy
57.	CF_3,H	F	Cl	SCH_2CO_2H	137-139
58.	CF_3,H	F	Cl	SH	68-72
59.	CF_3,H	F	Cl	$SCOCH_3$	öljy
60.	CF_3,H	F	Cl	SCH_3	114-116
61.	CF_3,H	F	Cl	CO_2CH_3	172-174
62.	CF_3,H	F	Cl	CO_2H	220-225
63.	CH_2CH_3,H	H	Br	H	140-145
66.	CH_3,H	H	F	H	125-127
67.	CH_3,H	H	Cl	H	163-164
68.	CH_3,H	H	I	H	174-177
69.	CH_3,H	H	OCH_3	H	112-113

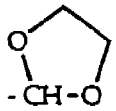
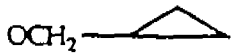
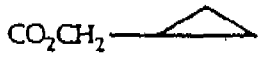
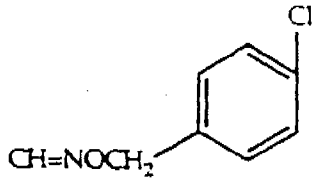
Taulukko 1 (jatkoa)

No.	R,R¹	X	Y	Z	sp. (°C)
70.	CH_3,H	H	Cl	Cl	156-159
71.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH_3$	104-105
72.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2(CH_2)_2CH_3$	79-80
73.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C_6H_5$	121-122.5
74.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CO_2CH_3$	94-96
75.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	82-85
76.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CCH_3$	95-97
77.	CF_3,H	F	Cl	$CONHC_6H_5$	55-60
78.	CF_3,H	F	Cl	$CONHCH(CH_3)_2$	95-112
79.	CF_3,H	F	Cl	CH_2OCOCH_3	115-116.5
80.	CF_3,H	Cl	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	öljy
81.	CF_3,H	F	Cl	CH_2OCH_3	86-88
82.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH(CH_3)_2$	77-79
83.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH_2C{\equiv}CH$	öljy
92.	CF_3,H	F	Cl	CH_3	119-120
93.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH_3$	150.5-152.5
94.	CF_3,H	F	Cl	CHO	146-148.5
95.	CF_3,H	F	Cl	$COCH_3$	127-129
99.	CF_3,H	H	H	$OCH_2C{\equiv}CH$	70.5-72
100.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2N{=}C(CH_3)_2$	144-145
101.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$	öljy
102	CF_3,H	F	Cl	$COSC_2H_5$	102-104
103.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CO_2C_2H_5$	139-140
104.	CF_3,H	F	Cl	$COSCH(CH_3)_2$	102-105
106.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2SCH(CH_3)_2$	107-109
107.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2SC_2H_5$	öljy
108.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OC_6H_5$	120-122
109.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2SC_6H_5$	öljy
110.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2C{\equiv}CH$	120-123
111.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)C{\equiv}CH$	45-50
112.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$	öljy
113.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CN$	öljy

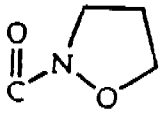
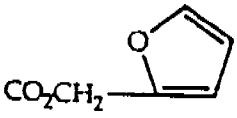
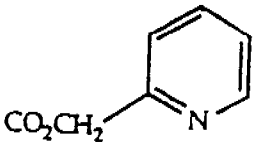
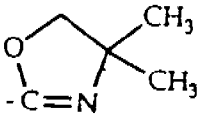
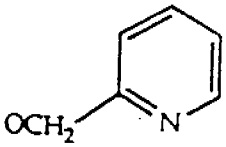
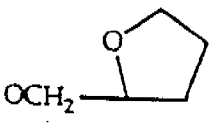
Taulukko 1 (jatkoa)

No.	R,R¹	X	Y	Z	sp. (°C)
114.	CF_3,H	F	Cl	$CONHOCH_3$	158-162
115.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH(CH_3)CO_2C_2H_5$	öljy
116.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH_2OCH_3$	öljy
117.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CH_2OCH_3$	öljy
118.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	öljy
127.	CF_3,H	F	Cl		77-78
130.	CF_3,H	F	Cl		52-55
133.	CF_3,H	F	Cl	$CONHC(CH_3)_2C{\equiv}CH$	166-170
135.	CF_3,H	F	Cl		öljy
140.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH_2C{\equiv}CH$	89-91
141.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)C{\equiv}CH$	102-104
144.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH(CH_3)C{\equiv}CH$	öljy
148.	CF_3,H	F	OCH_3	$NHCOCH_3$	155-157
150.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH_2CH{=}CH_2$	öljy
152.	CF_3,H	F	CN	H	154-155
156.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH_2C_6H_5$	187-188
158.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOC_2H_5$	111.5-113.5
159.	CF_3,H	F	Cl	CH=NOH	75-80 °(subl.)
160.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH_2OCH_3$	95-97
161.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2C_6H_5$	206-208
162.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2Si(CH_3)_3$	95-98
163.	CF_3,H	F	Cl		53-55
164.	CF_3,H	F	Cl	$CONHCH_2C{\equiv}CH$	63-65
168.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOC(CH_3)_3$	140-141.5
169.	CF_3,H	F	Cl	CN	210-212
172.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOCH_3$	130-135
173.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOH$	178-179.5

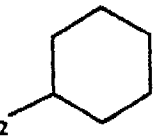
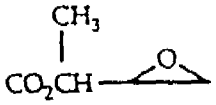
Taulukko 1 (jatkoa)

No.	R,R'	X	Y	Z	sp. (°C)
174.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3)=NOCH_2CH_3$	106-109
175.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3)=NOC(CH_3)_3$	132-134
176.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3)=NOCH_2CH=CH_2$	95.5-98
177.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2^- NH_3CH(CH_3)_2^+$	168-173 (haj.)
178.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3)=NOCH_2C_6H_5$	92-97
180.	CF_3,H	H	OCF_3	H	113-116
183.	CF_3,H	H	Cl	$N(CH_3)C(=O)CH_3$	203-204
185.	CF_3,H	H	NO_2	H	133-134
186.	CF_3,H	F	Cl	$CH=NOCH(CH_3)_2$	140-141.5
187.	CF_3,H	F	Cl	$CH=NOCH_2C\equiv CH$	57-61
190.	CF_3,H	F	Cl	$OSO_2CH_2CH_3$	41-44
191.	CF_3,H	H	CF_3	H	143-144
192.	CF_3,H	F	Cl		63-65.5
193.	CF_3,H	F	Cl		157-159
194.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2C_6H_5$	50-55
195.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH=CH_2$	107-108
196.	CF_3,H	F	Cl		91-92
197.	CF_3,H	F	Cl		188-90
199.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2C\equiv Cl$	55-60
201.	CH_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	101-103
202.	CF_3,H	F	Cl	$SO_2CH_2CH(CH_3)_2$	48-51
203.	CF_3,H	F	Cl	$SCH_2CH(CH_3)_2$	71-74
205.	CF_3,H	F	Cl		137.5-140
206.	CF_3,H	F	Br	$CO_2CH(CH_3)_2$	98-99
207.	CF_3,H	H	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	113-115
209.	CF_3,H	F	F	F	97-99

Taulukko 1 (jatkoa)

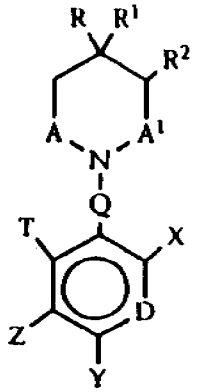
No.	R,R1	X	Y	Z	sp. (°C)
212.	CF_3,H	F	F	$OCH_2C{\equiv}CH$	67-68
213.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2^-K^+$	133-143
214.	CF_3,H	H	CH_3	Cl	148-149.5
215.	CF_3,H	F	Cl		175-178
216.	CF_3,H	F	Cl		125-128
218.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2N{=}CHCH(CH_3)_2$	110-117
219.	CF_3,H	F	Cl		105-107
220.	CF_3,H	F	Cl		öljy
221.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2N{=}C(CH_3)OCH_2CH_3$	öljy
222.	CF_3,H	F	Cl	NO_2	164-167
223.	CF_3,H	F	F	$CO_2CH(CH_3)_2$	127-129
224.	CF_3,H	F	Br	$OCH_2C{\equiv}CH$	105-107.5
225.	CF_3,H	F	Cl	$N(COCH_3)_2$	164-169
227.	CF_3,H	F	Cl		165-173
228.	CF_3,H	F	CF_3	$CO_2CH(CH_3)_2$	89-92
229.	CF_3,H	F	OCH_3	OCH_3	55-60
231.	CF_3,H	F	Cl		152-153
232.	CF_3,H	F	Cl		84-86

Taulukko 1 (jatkoa)

No.	R,R¹	X	Y	Z	sp. (°C)
234.	CF_3,H	F	Cl		144-147
236.	CF_3,H	F	Cl	OSO_2CH_3	96-99
237.	CHF_2,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	öljy
240.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)CH=CH_2$	öljy
241.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C(Cl)=CH_2$	103-106
242.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CH=CH_2$	79-81
243.	CF_2H,H	F	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	110-111.5
244.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH=C(Cl)_2$	106-108
245.	CF_3,H	F	Cl		121-123.3
246.	CF_3,H	F	Cl	$S(O)CH_2CH(CH_3)_2$	133-134
247.	CH_2F,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	
248.	CH_2F,H	F	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	
264.	CF_3,H	F	Cl	$NCH_2CH_2CH_3$	
265.	CF_3,H	F	OCH_3	$NCH_2CH_2CH_3$	
266.	CF_3,H	F	Cl	$NCH_2C\equiv CH$	
267.	CF_3,H	F	Cl	$NCH_2CH=CH_2$	
268.	CF_3,H	F	Cl		
269.	CF_3,H	F	Cl	$C(OCH_3)=NOCH_3$	
271.	CF_3,H	F	OCH_3	$CO_2CH(CH_3)_2$	
272.	CF_3,H	F	$OCHF_2$	$CO_2CH(CH_3)_2$	
273.	CF_3,H	F	OCF_3	$CO_2CH(CH_3)_2$	

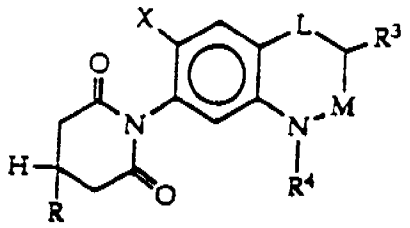
- "haj" tarkoittaa: hajoava
- "subl" tarkoittaa: sublimoituva

Taulukko 2



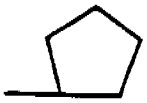
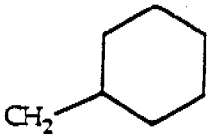
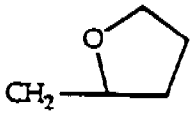
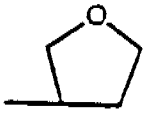
No.	R,R1	X	Y	Z	A	A1	Q	T	D	sp. (°C)
14.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	CH_2	C=O	-	H	CH	98-102
15.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	CH_2	CH_2	-	H	CH	öljy
16.	CF_3,H	F	F	H	C=O	C=O	-	F	CH	94-97
26.	CF_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	-	H	N	119-121
27.	CF_3,H	F	Cl	H	C=O	C=O	CH_2	H	CH	113-115
28.	CF_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	CH_2	H	CH	114-119
35.	CH_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	-	H	N	154
36.	CH_3,H	H	F	H	C=S	C=O	-	H	CH	84.5-87.5
37.	CH_3,H	H	F	CN	C=O	C=O	-	F	CH	92-94
64.	CF_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	O	H	CH	148-152
65.	CF_3,H	H	NO_2	CO_2CH_3	C=O	C=O	O	H	CH	152-155
132.	CF_3,H	F	Cl	H	C=O	C=O	-	F	CH	134-135

Taulukko 3



No.	X	L	M	R	R^3	R^4	sp. (°C)
84.	H	O	C=O	CF_3	CH_3	$CH_2C{\equiv}CH$	100-102
85.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	203-204.5
88.	F	O	C=O	CF_3	CH_3	$CH_2C{\equiv}CH$	147-148
89.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	182-183
96.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2CN	126-128
97.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH{=}CH_2$	126-128
98.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2OCH_2CH_3$	151-152
105.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_3$	170-171
121.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2SCH_3	öljy
122.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_3$	öljy
124.	H	S	C=O	CF_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	165-168
126.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C_6H_5$	212-216
128.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	180-181
129.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	108-109
131.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_3	170-173
134.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2(CH_2)_6CH_3$	91-94
136.	H	O	CH2	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_3$	68-71
137.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CO_2CH(CH_3)_2$	164-166
138.	F	O	C=O	CF_3	H	H	öljy
139.	F	O	C=O	CF_3	H	$COCH_3$	öljy
142.	F	O	C=O	CF_3	H	CO_2CH_3	öljy

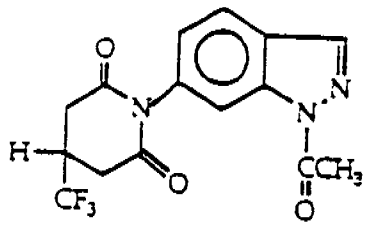
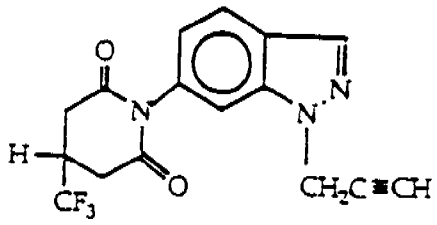
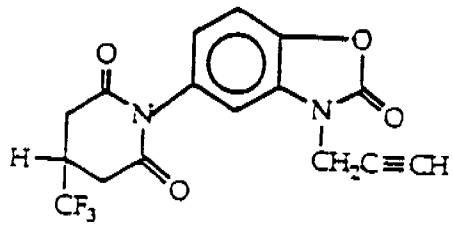
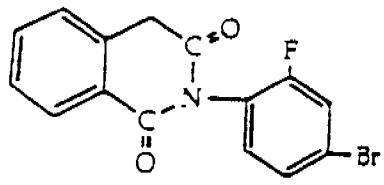
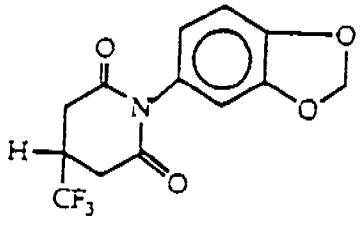
Taulukko 3 (jatkoa)

No.	X	L	M	R	R^3	R^4	sp. (°C)
143.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)_2$	öljy
145.	F	O	C=O	CH_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	192-194
146.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_2CH_3)_2$	öljy
147.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)C{\equiv}CH$	68-70
149.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)CN$	öljy
151.	H	O	C=O	CF_3	H	CH_2OCH_3	138-140
154.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH{=}CH_2$	144-146
155.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C(CH_3){=}CH_2$	200-202
157.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	115-118
165.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2CH_3	148-150
166.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	165-167
167.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2OCH_3$	143-146
171.	H	O	C=O	CH_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	200-204
179.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_2Cl$	138-140
182.	F	O	C=O	CF_3	H		146-148
184.	F	S	C=O	CF_3	H	$CH_2CH{=}CH_2$	148-150
188.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2OCH_3	175-176
189.	F	O	C=O	CF_3	H		öljy
200.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CON(CH_3)_2$	>200
204.	F	O	C=O	CF_3	H		180-181
208.	F	O	C=O	CF_3	H		vaahto
210.	F	O	C=O	CF_3	H		vaahto
211.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)_2$	153-155

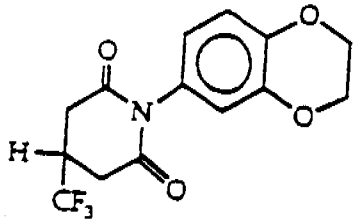
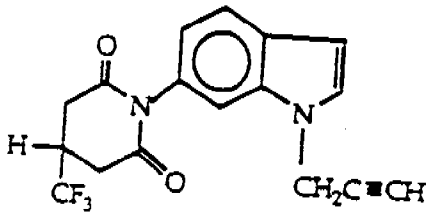
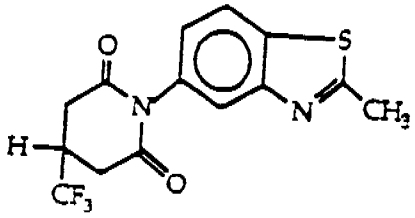
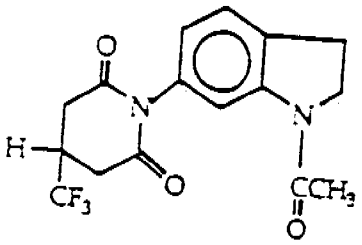
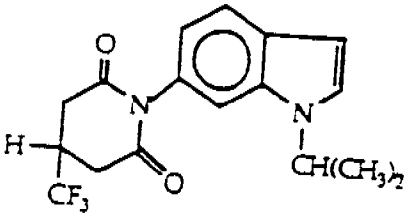
Taulukko 3 (jatkoa)

No.	X	L	M	R	R^3	R^4	sp. (°C)
217.	H	O	C=O	CF_3	H	CH_2CH_2Cl	109-110
226.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	122-124
230.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C(Cl)=CH_2$	178-180
233.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH=CCl_2$	173-175
235.	F	O	C=O	CF_3	CH_2CH_3	$CH_2C\equiv CH$	vaahto
238.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2C\equiv CH$	>200
239.	F	O	C=O	CF_3	H		vaahto
249.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2C\equiv CH$	
250.	H	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2C\equiv CH$	
251.	H	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2C\equiv CH$	
252.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2CH=CH_2$	
253.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH(CH_3)_2$	
254.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	
255.	F	O	C=O	CF_2H	H	CH_2OCH_3	
256.	F	O	C=O	CFH_2	H	CH_2OCH_3	
257.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH(CH_3)_2$	
258.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	
259.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2CH=CH_2$	
260.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C(=O)CH_3$	
261.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH(OH)CH_3$	

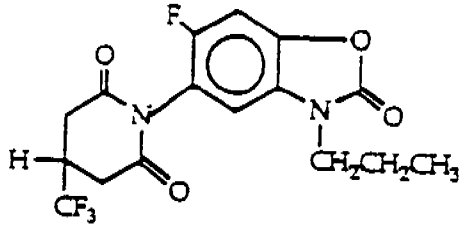
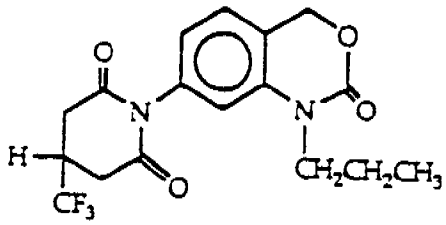
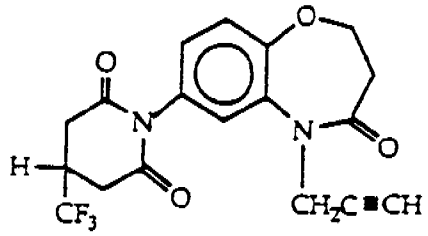
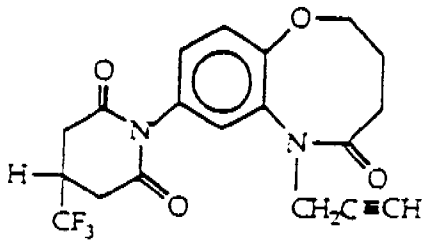
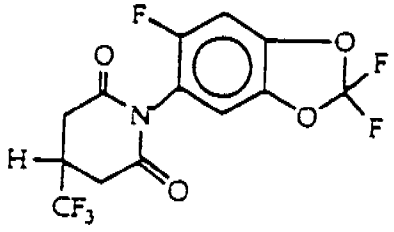
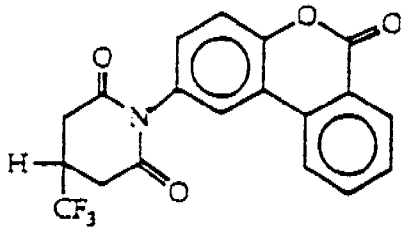
Taulukko 4

No.	sp. (°C)
86. 	178-179
87. 	197.5-199
90. 	152-155
91. 	132-137
119. 	165

Taulukko 4 (jatkoa)

No.	sp. (°C)
120. 	177-178
123. 	195
125. 	185-186
153. 	222-223
170. 	95.5-98

Taulukko 4 (jatkoa)

No.	sp. (°C)
181. 	148-152
198. 	158-160
262. 	
√ 263. 	
√ 270. 	
√ 275. 	285-287

Taulukko 5

NMR-mittaustulokset

Koe n:o	Liuotin	(200 MHz, siirtymäasteikko miljoonasosina, tetrametyylisilaani (TMS) -standardi)
6.	$CDCl_3$	1,0(t,3H), 1,3(d,3H), 1,6-1,9(m,2H), 2,8-3,2(m,5H), 4,1-4,3(m,1H), 6,7(dd,1H), 7,3(dd,1H)
12.	$CDCl_3$	3,0(m,4H), 3,5(s,3H), 3,5(m,1H), 5,2(s,2H), 7,0(d,1H), 7,3(d,1H)
15.	$CDCl_3$	1,8(m,4H), 2,2(m,1H), 2,6(m,1H), 2,7(t,2H), 3,5(d,2H), 4,7(s,2H), 6,7(d,1H), 7,1(d,1H)
25.	$CDCl_3$	2,6(t,1H), 2,9-3,3(m,5H), 4,9(d,2H), 6,9(m,1H), 7,6(m,1H)
41.	d_6-asetoni	1,3(d,6H), 3,1(m,4H), 3,4(m,1H), 4,0(m,1H), 7,4(t,1H), 7,5(d,1H)
48.	d_6-asetoni	1,0(d,6H), 1,4(d,6H), 1,7(m,1H), 2,5-3,0(m,4H), 4,1(m,1H), 4,6(m,1H), 7,1(m,1H), 7,4(m,1H)
50.	d_6-asetoni	1,2(d,6H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 3,8(d,2H), 4,9(m,1H), 7,4(dd,1H), 7,5(d,1H)
56.	d_6-asetoni	3,2(m,4H), 3,7(s,3H), 3,6(m,1H), 3,8(d,2H), 7,5(dd,1H), 7,6(d,1H)
59.	d_6-asetoni	2,5(s,3H), 3,2(m,4H), 3,6(m,1H), 7,5(t,1H), 7,6(d,1H)
80.	$CDCl_3$	1,33(d,6H), 2,80-3,23(m,5H), 5,25(heptetti, 1H), 7,65(m,2H)
83.	$CDCl_3$	2,5(s,1H), 2,8-3,2(m,5H), 4,25(d,2H), 4,65(s,2H), 7,2-7,4(m,2H)
101.	d_6-DMSO	1,3(t,6H), 2,9-3,2(m,4H), 3,6(m,1H), 4,1 (kvintetti ,4H), 4,7(d,2H), 7,8-8,0(m,2H)

Taulukko 5 (jatkoa)

Koe n:o	Liuotin	(200 MHz, siirtymäasteikko miljoonasosina, tetrametyylisilaani (TMS) -standardi)
107.	$CDCl_3$	1,2-1,3(t,3H), 2,5(q,2H), 2,9-3,3(m,5H), 3,8(s,2H), 7,25(d,1H), 7,30(d,1H)
109.	$CDCl_3$	2,8-3,2(m,5H), 4,1(s,2H), 6,9-7,1(q,1H), 7,2-7,4(m,6H)
112.	$CDCl_3$	2,02(s,1H), 2,64(td,2H), 2,82-3,28(m,5H), 4,39(t,2H), 7,36(d,1H), 7,80(dd,1H)
113.	d_6-DMSO	1,70(d,3H), 2,96-3,19(m,5H), 5,78(m,1H), 7,86-8,08(m,2H)
115.	$CDCl_3$	1,3(t,3H), 1,4-1,5(d,3H), 2,8-3,2(m,5H), 4,1-4,2(q,1H), 4,2-4,3(q,2H), 4,55(d,1H), 4,75(d,1H), 7,2-7,3(d,1H), 7,3-7,4(d,1H)
116.	$CDCl_3$	2,8-3,2(m,5H), 3,37(s,3H), 3,72(m,2H), 4,45(t,2H), 7,35(d,1H), 7,78(d,1H)
117.	$CDCl_3$	1,35(d,3H), 2,86-3,22(m,5H), 3,38(s,3H), 3,55(m,2H), 5,35(m,1H), 7,35(d,1H), 7,73(d,1H)
118.	$CDCl_3$	0,92(t,3H), 1,35(d,3H), 1,70(heptetti ,2H), 2,85-3,25(m,5H), 5,10(sekstetti,1H), 7,35(d,1H), 7,7(dd,1H)
121.	d_6-asetoni	2,2(s,3H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,8(s,2H), 5,1(d,2H), 6,9(d,1H), 7,1(t,1H)
122.	d_6-asetoni	0,9(t,3H), 1,7(m,2H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H) 3,9(m,2H), 4,7(s,2H), 7,0(d,1H), 7,1(d,1H)
135.	$CDCl_3$	1,65-2,00(m,2H), 2,20(m,2H), 2,45(m,2H), 2,85-3,25(m,5H), 5,20(kvintetti ,1H), 7,30(d,1H), 7,75(d,1H)
138.	d_6-asetoni	3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,7(s,2H), 6,8(d,1H), 6,9(d,1H), 9,8(l* ,1H)

Taulukko 5 (jatkoa)

Koe n:o	Liuotin	(200 MHz, siirtymäasteikko miljoonasosina, tetrametyylisilaani (TMS) -standardi)
139.	d_6-asetoni	2,6(s,3H), 3,2(lm* ,4H), 3,6(m,1H), 4,9(s,2H), 7,1(d,1H), 7,7(d,1H)
142.	d_6-asetoni	3,1(lm ,4H), 3,6(m,1H), 4,0(s,3H), 4,8(s,2H), 7,0(d,1H), 7,4(d,1H)
143.	d_6-asetoni	1,5(d,6H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,6(s,2H), 4,7(m,1H), 6,9(d,1H), 7,2(d,1H)
144.	$CDCl_3$	1,55(d,3H), 2,5(d,1H), 2,8-3,3(m,5H), 4,3(m,1H), 4,55(d,1H), 4,80(d,1H), 7,2(d,1H), 7,35(d,1H)
146.	d_6-asetoni	0,9(d,6H), 1,8(m,4H), 3,0(m,4H), 3,5(m,1H), 4,5(lm ,1H), 4,7(s,2H), 6,9(d,1H), 7,2(d,1H)
149.	d_6-DMSO	0,9(d,3H), 3,2(m,4H), 3,6(m,1H), 4,8(s,2H), 6,0(kvintetti ,1H), 7,1(d,1H), 7,3(d,1H)
150.	$CDCl_3$	2,75-3,25(m,5H), 4,6(d,2H), 5,3(t,2H), 6,0-6.1(m,1H), 7,2(t,1H), 7,7(dd,1H), 8,4(s,1H)
189.	d_6-asetoni	2,1(m,4H), 2,3(m,4H), 3,2(m,4H), 3,5(m,1H), 4,6(s,2H), 4,7(m,1H), 7,0(d,1H), 7,4(d,1H)
208.	d_6-asetoni	1,8(m,1H), 1,9(m,3H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 3,8(m,2H), 4,2(m,3H), 4,7(s,2H), 6,9(d,1H), 7,2(d,1H)
210.	d_6-asetoni	2,2(m,2H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 3,8(m,2H), 3,9(m,2H), 4,6(s,2H), 5,5(m,1H), 7,0(d,1H), 7,3(dd,1H)
220.	d_6-asetoni	3,0-3,4(m,4H), 3,55(m,1H), 5,45(s,2H), 7,35(dd,1H), 7,53(d,1H), 7,62(d,1H), 7,85(td,1H), 7,98(dd,1H), 8,59(d,1H)

Taulukko 5 (jatkoa)

Koe n:o	Liuotin	(200 MHz, siirtymäasteikko miljoonasosina, tetrametyylisilaani (TMS) -standardi)
221.	d_6-asetoni	1,34(t,3H), 2,13(s,3H), 3,0-3,3(m,4H), 3,55(m,1H), 4,22(q,2H), 7,65(d,1H), 7,90(dd,1H)
235.	d_6-asetoni	1,1(t,3H), 1,9(m,2H), 2,8(d,1H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,7(m,3H), 7,0(m,2H)
237.	d_6-asetoni	1,5(d,6H), 2,9-3.2(m,5H), 5,2(heptetti ,1H), 6,2(tdd,1H), 7,5(dd,1H), 7,8(dd,1H)
239.	d_6-asetoni	2,6(m,1H), 2,7(m,1H), 3,1(m,4H), 3,5(m,b,2H), 3,8(dt,1H), 4,3(dt,1H), 4,8(s,2H), 6,9(d,1H), 7,2(t,1H)
240.	$CDCl_3$	1,5(d,3H), 3,0(m,5H), 4,65 (t, 1H), 5,15(d,1H), 5,25(d,1H), 5,85(m,1H), 6,65(dd,1H), 7,25(d,1H)

*ls = leveä singletti

*lm = leveä multipletti

Esimerkki A 4-kloori-2-fluori-5-propargyylioksianiliinin valmistus

Kolmikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen ja 300 millilitran (ml) vetoiseen pulloon, joka oli varustettu päältäpäin asennetulla sekoittajalla, tiputussuppilolla ja lämpömittarilla, tuotiin 5-asetamidi-2-kloori-4-fluorifenolia (21,0 grammaa (g)), 0,103 moolia ja dimetyylisulfoksidia (DMSO) (100 ml). Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä ja siihen lisättiin pisaroittain vesipitoista kaliumhydroksidia (KOH) (7,0 g KOH, 88 paino-%, 1,01 ekvivalenttia (ekv.) liuotettuna 10 ml:aan H_2O:ta) 10 minuutin aikana. Havaittiin lämmönmuodostusta (25°C:sta 40°C:hen) lisäyksen aikana. Liuosta sekoitettiin 1 tunnin ajan ja siihen lisättiin sitten pisaroittain propargyylibromidiliuosta (80-%:sta liuosta tolueenissa, 12,7 ml, 1,10 ekv.). Havaittiin lämmönmuodostusta (25°C:sta 40°C:hen) lisäyksen aikana. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä yön yli.

Aamulla havaittiin levykromatografialla (TLC) (silikageeli, 1/1 tilavuusosia käyttäen valmistettu heksaaniseos/etyyliasetaatti (EtOAc) -seos), että reaktio oli mennyt loppuun. Seos kaadettiin veteen (600 ml), suodatettiin, pestiin vedellä ja kuivattiin tyhjiössä 50 °C:ssa yön yli ja näin saatiin odotettua propargyylioksiasetanilidia kullanruskeana jauheena (24,0 g, 96 %, sp. 142—145°C).

Kolmikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen ja 250 millilitran (ml) vetoiseen pulloon, joka oli varustettu päältäpäin asennetulla sekoittajalla, lämpömittarilla ja pystyjäähdyttäjällä, tuotiin propargyylioksiasetanilidia (9,64 g, 40 millimoolia, etanolia (absoluuttista, 43 ml), vettä (56 ml) ja väkevää vesipitoista suolahappoa (HCl) (35 paino-%, 37,5 ml). Seoksen kuumentamiseksi palautusjäähdytyslämpötilaan käytettiin kuumennusvaippaa seosta samalla sekoittaen. Kun palautusjäähdytystä oli pidetty yllä (92°C) yhden

tunnin pituisen ajan, emäksiseksi tehdyllä näytteellä suoritettu TLC (silikageeli, 3:1 tilavuussuhteessa valmistettu heksaaniseos/EtOAc -seos) osoitti, että reaktio oli mennyt loppuun. Seos kaadettiin jääveteen (200 ml) ja sen pH nostettiin 10:ksi käyttäen 50-%:sta natriumhydroksidia (NaOH) (25 ml), jona aikana saatin ruskean kiinteän aineen saostuma. Seos uutettiin eetterillä (3 x 100 ml) ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin (2 x 50 ml vettä, 1 x 50 ml suolavettä) ja kuivattiin vedettömän magnesiumsulfaatin ($MgSO_4$) päällä. Seos suodatettiin, liuotin haihdutettiin tyhjiössä ja kuivattiin yön yli 25°C:ssa, jonka jälkeen odotettu aniliini saatiin ruskeana öljynä.

Esimerkki B 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridi

Lisättiin 5 ml:ssa THF:ää olevaan 115 mg:n erään metallista natriumia (leikattu pieniksi paloiksi ja pesty heksaaniseoksella) 10 ml:ssa THF:ää olevan dietyylimalonaatin (800 mg, 5 millimoolia) liuos. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä kunnes kaikki metallinen natrium oli kulunut (2—3 tuntia). Lisättiin katalyyttinen määrä tetrabutyyliammoniumbromidia, jonka jälkeen lisättiin etyyli-4,4,4-trifluorikrotonaatin (0,84 g, 5 millimoolia) THF-liuosta (10 ml). Tämä seos lämmitettiin 40°C:een ja sitä sekoitettiin 17 tuntia. Kun se oli jäähdytetty 10°C:een, siihen lisättiin jääetikkaa (300 mg, 5 millimoolia) ja THF poistettiin tyhjiössä. Tulokseksi saatu jäännös käsiteltiin 10 ml:aan vettä tehdyllä 87,3-%:sella KOH-liuoksella (1,28 g, 20 millimoolia) ja palautusjäähdytettiin 4,5 tuntia. Kun tämä oli jäähdytetty 10°C:een, siihen lisättiin pipetillä pisaroittain 2,5 ml (26 millimoolia) väkevää HCl:ää ja seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan ja palautusjäähdytystä jatkettiin, kunnes CO_2:n kehittyminen oli lakannut (noin 1 tunti). Liuos jäähdytettiin 15°C:een ja se uutettiin Et_2O:lla (3 x 10 ml). Yhdistetyt orgaaniset faasit kuivattiin Na_2SO_4:n päällä, suodatettiin ja väkevöitiin tyh-

jiössä ja näin saatiin 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoa valkeana kiinteänä aineena saaliin ollessa 95 % (sp. oli 100—100,5°C).

Kolmikaulaiseen 2 litran vetoiseen pulloon, joka oli varustettu mekaanisella sekoittajalla ja palautusjäähdyttäjällä, lisättiin 320 g (1,6 moolia) 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoa ja 775 ml etikkahappoanhydridiä. Liuosta palautusjäähdytettiin 2,5 tuntia ja sen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Pääosa etikkahappoanhydridistä poistettiin tyhjiössä (80°C) ja näin saatiin ruskeaa kiinteää ainetta, joka liuotettiin 800 ml:aan $CHCl_3$:a vesihöyryhauteella.

Sen jälkeen kun seokseen oli lisätty 200 ml heksaaniseosta, siihen alkoi muodostua valkea saostuma. Pidemmälle jatkuvan kiteytymisen laukaisemiseksi seos varastoitiin jääkaapissa. Valkea hiutaleinen kiinteä aine suodatettiin ja kuivattiin uunissa (50°C, 4 kPa) ja näin saatiin 261 g (89-%:nen saanto) haluttua tuotetta, jonka sp. oli 88—91°C.

<u>Esimerkki 1</u> N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-propargyylioksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaraamihappo

Kolmikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen ja 1 litran vetoiseen pulloon, joka oli varustettu päältäpäin asennetulla sekoittajalla, tiputussuppilolla, lämpömittarilla ja aukolla typen (N_2) johtamiseksi, tuotiin 3-(trifluorimetyyli)-glutaarihappoanhydridiä (18,2 g, 0,100 moolia) ja metyleenikloridia (CH_2Cl_2) (250 ml). Seosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen ja siihen lisättiin pisaroittain 10 minuutin aikana CH_2Cl_2:een (50 ml) tehtyä 4-kloori-2-fluori-5-propargyylioksianiliinin (19,9 g, 0,100 moolia) liuosta, josta saatiin kirkas liuos. Seosta sekoitettiin yön yli huoneenlämmössä, jona aikana muodostui paksu valkea sakka.

Aamulla reaktioseos suodatettiin tyhjiössä ja pestiin pienellä määrällä CH_2Cl_2:ta ja näin saatiin glutaraamihappoa valkeana kiinteänä aineena, 36,6 g (96-%:nen saanto) sp. 140—142°C.

Esimerkki 2 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-propargyylioksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 10)

Kolmikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen ja 500 millilitran vetoiseen pulloon, joka oli varustettu magneettisekoittajan sauvalla, jäähdyttimellä, lämpömittarilla ja typen (N_2) johtamiseen tarkoitetulla sovittimella, tuotiin N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-propargyylioksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaraamihappoa (13,1 g, 0,034 moolia), etikkahappoanhydridiä (150 ml) ja natriumasetaattia (0,45 g). Seosta sekoitettiin ja kuumennettiin 95°C:ssa yli yön. Haihtuvat aineet poistettiin tislaamalla käyttäen lyhyttä pystyjäähdytintä jäähdyttimen lämpötilan ollessa alle 50°C (133-666 Pa). Jäännös liuotettiin EtOAc:hen (150 ml) ja pestiin (1 x 100 ml kylläiseksi tehtyä vesipitoista natriumvetykarbonaattia ($NaHCO_3$), 1 x 100 ml vettä, 1 x 100 ml suolavettä), kuivattiin ($MgSO_4$), suodatettiin ja haihdutettiin tyhjiössä ruskeaksi öljyksi. Kuivauksesta tyhjiössä 50°C:ssa saatiin vaaleanruskeaa kiinteää ainetta (9,8 g, 79-%:nen saanto, sp. 80—82°C). Uudelleenkiteytys metanoli/-vesi -seoksesta antoi tulokseksi glutaari-imidiä kullanruskeana kiinteänä aineena, sp. 88—91°C.

Käyttäen samoja menetelmiä kuin mitä käytettiin esimerkeissä 1 ja 2, valmistettiin taulukoissa 1, 2 ja 4 annettujen määritysten mukaiset yhdisteet 1—9, 11, 16—18, 20, 21, 23—28, 33, 39—41, 50, 51, 56, 57, 59—62, 64, 65, 71, 72, 79—83, 86, 92, 94, 95, 99, 106—109, 115, 119, 120, 125, 132, 144, 152, 160, 180, 185, 191, 192, 203, 206, 207, 209,

212, 214, 223, 224, 228, 229, 241 ja 275, paitsi että aniliini- tai aminoyhdiste (kaava II) oli: 4-kloori-2-fluori-5-metoksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-etoksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-n-propyylioksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-n-butyylioksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-isopropyylioksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-s-butyylioksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-isobutyylioksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-hydroksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-allyylioksianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-syaanimetoksianiliini, 2,4,6-trifluorianiliini, 4-bromi-2-fluorianiliini, 2,4-difluorianiliini, 3,4-dikloorianiliini, 4-bromi-3-(trifluorimetyyli)aniliini, p-toluidiini, 4-kloori-3-propargyylioksianiliini, 2,4-dikloori-5-propargyylioksianiliini, 5-amino-2-klooripyridiini, 4-kloori-2-fluoribentsyyliamiini, 4-klooribentsyyliamiini, 2-amino-5-klooribentsonitriili, 4-(metyylitio)aniliini,4-kloori-2-fluori-5-(isopropyylitio)-aniliini,4-kloori-2-fluori-5-((isopropyylioksikarbonyyli)-metyylitio)aniliini,5-amino-2-kloori-4-fluori(isopropyylibentsoaatti), 4-kloori-2-fluori-5-((metoksikarbonyyli)metyylitio)aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-((karboksi)metyylitio)aniliini, 5-amino-2-kloori-4-fluoritiofenoli, 4-kloori-2-fluori-5-(metyylitio)aniliini, 5-amino-2-kloori-4-fluori(metyylibentsoaatti), 5-amino-2-kloori-4-fluoribentsoehappo, 4-kloorifenoksiamiini, 3-metoksikarbonyyli-4-nitrofenoksiamiini, 5-amino-2-kloori-4-fluori(etyylibentsoaatti), 5-amino-2-kloori-4-fluori(n-propyylibentsoaatti), 4-kloori-2-fluori-5-(hydroksimetyyli)-aniliini, 5-amino-2,4-dikloori(isopropyylibentsoaatti), 4-kloori-2-fluori-5-(metoksimetyyli)aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-(isopropyylioksimetyyli)aniliini,4-kloori-2-fluori-5-(propargyylioksimetyyli)aniliini, 6-aminoindatsoli, 5-amino-2-kloori-4-fluoritolueeni,5-amino-2-kloori-4-fluoribentsaldehydi, 3-(propargyylioksi)aniliini, 3,4-(metyleenidioksi)aniliini, 1,4-bentsodioksaani-6-amiini, 5-amino-2-metyylibentsotiatsoli,4-kloori-2-fluori-5-(isopropyylitio-

metyyli)aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-(etyylitiometyyli)-aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-(fenoksimetyyli)aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-(fenyylimetyylitio)aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-((1-etoksikarbonyyli)etoksimetyyli)aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-((3-butynyyli-2-oksi)metyyli)aniliini,4-kloori-2-fluori-5-(metoksietoksi)aniliini, 3-amino-4-fluori-isopropyylibentsoaatti, 4-kloori-2,6-difluorianiliini, 4-syaani-2-fluorianiliini, 5-amino-2-kloori-4-fluoriasetofenoni, 6-amino-3,4-bentsokumariini, 4-(trifluorimetoksi)-aniliini, 4-nitroaniliini, 4-(trifluorimetyyli)aniliini, 4-kloori-5-syklopentyylioksi-2-fluorianiliini, 4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylitio)aniliini,5-amino-2-bromi-4-fluoribentsoaatti, 5-amino-2-kloori-isopropyylibentsoaatti, 2,4,5-trifluorianiliini, 2,4-difluori-5-propargyylioksi-aniliini, 3-kloori-4-metyylianiliini, 5-amino-2,4-difluori-isopropyylibentsoaatti, 4-bromi-2-fluori-5-propargyylioksianiliini, 5-amino-4-fluori-2-(trifluorimetyyli)isopropyylibentsoaatti, 2-fluori-4,5-dimetoksianiliini tai 4-kloori-5-(2-klooriallyylioksi)-2-fluorianiliini.

Lisäksi käytettiin esimerkkien 1 ja 2 mukaisia valmistusvaiheita taulukoissa 1, 2 ja 3 kuvattujen yhdisteiden 30, 35, 38, 43—49, 91, 201, ja 237 valmistamiseksi, paitsi että kaavan III mukaisen sopivan glutaarihappoanhydridin, ts. 3-metyyliglutaarihappoanhydridin,3-etyyliglutaarihappoanhydridin, 3,3-dimetyyliglutaarihappoanhydridin, 3-(fluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin,3-(difluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin, 3-(pentafluorietyyli)glutaarihappoanhydridin, 3-isopropyyliglutaarihappoanhydridin, 3-fenyyliglutaarihappoanhydridin tai homoftaalihappoanhydridin annettiin reagoida aniliiniyhdisteen (kaava II) kanssa, joka yhdiste oli 4-kloori-2-fluori-5-propargyylioksi-aniliini, 4-kloori-2-fluori-5-propargyylioksianiliini, 4-bromi-2-fluorianiliini, 5-amino-2-kloori-4-fluori-isopropyylibentsoaatti tai 5-amino-2-klooripyridiini.

Esimerkki 3 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(metoksimetoksi)-fenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaariamidi (yhdiste 12)

a. 4-kloori-2-fluori-5-(metoksimetoksi)nitrobentseeni

Lisättiin 2 ml dimetoksimetaania 100 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaan 1,12 g:n (5,9 millimoolia) erään 2-kloori-4-fluori-5-nitrofenolia, jonka jälkeen lisättiin 7,48 g (53 millimoolia) fosforipentoksidia. Reaktion annettiin tapahtua sekoittaen huoneenlämmössä 3 tunnin ajan, jonka ajan jälkeen lisättiin vielä 100 ml:n erä CH_2Cl_2:ta. Reaktioseos kaadettiin 200 ml:aan jäitä ja tuloksena olevat kerrokset erotettiin toisistaan. Vesifaasi uutettiin vielä kerran CH_2Cl_2:lla (1 x 100 ml) ja yhdistetyt orgaaniset faasit pestiin vedellä (2 x 100 ml), kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja väkevöitiin, jolloin saatiin 1,16 g (95-%:nen saanto) kellertävää kiinteää ainetta, 4-kloori-2-fluori-5-(metoksimetoksi)nitrobentseeniä.

Nitrobentseenivälituote muunnettiin vastaavaksi aniliiniksi rautaa ja etikkahappoa käyttäen, kuten esimerkissä 13c on kuvattu. Aniliini muunnettiin taulukon 1 mukaiseksi yhdisteeksi 12 esimerkeissä 1 ja 2 kuvattuja toimenpiteitä käyttäen.

Esimerkki 4 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(bentseenisulfonyylioksi)fenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi(yhdiste 13)

Noin 20 ml:ssa metyleenikloridia olevaan N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(hydroksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidin (1,64 g, 5,05 millimoolia, yhdiste 19) liuokseen lisättiin ruiskulla miltei 2,5 ekv. pyridiiniä (1 ml), joka oli juuri tislattu CaH_2:sta. Tämän jälkeen lisättiin hitaasti pisaroittain 4,5 ml:ssa metyleenikloridia olevaa bentseenisulfonyylikloridin (0,64 ml, 5,0 millimoolia) liuosta reaktioseokseen, jota jäähdytettiin jäähauteella.

Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin 12 tuntia. Siihen lisättiin sitten 0,17 g:n lisäerä glutaari-imidiä ja reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä tämän jälkeen vielä 12 tuntia. Reaktioseos kaadettiin 50 ml:aan vettä ja kerrokset erotettiin toisistaan. Orgaaninen kerros haihdutettiin tyhjiössä ja jäännös kuivattiin tyhjiölämpökaapissa (2,7—6,7 kPa, 50°C). Tuloksena ollut ruskea kiinteä aine huuhdeltiin noin 5 ml:lla metyleenikloridia ja suodatettiin imun avulla, jolloin saatiin 1,9 g (82-%:nen saanto) haluttua tuotetta valkeahkona jauheena (sp. 214—215°C).

Yhdiste 190 valmistettiin käyttäen olennaisesti tässä esimerkissä kuvattua työskentelytapaa, paitsi että bentseenisulfonyylikloridin tilalla käytettiin etaanisulfonyylikloridia.

Esimerkki 5 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(isopropyylioksifenyyli)-4-(trifluorimetyyli)-2-piperidoni (yhdiste 14)

a. N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(isopropyylioksifenyyli)-5-hydroksi-3-(trifluorimetyyli)pentaaniamidi

20 ml:ssa tetrahydrofuraania (juuri natrium/bentsofenoni -seoksesta tislattua) olevaan N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(isopropyylioksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)-glutaraamihapon (4,32 g, 11,4 millimoolia) liuokseen lisättiin ruiskulla hitaasti 10-molaarisen boraanin ja metyylisulfidin kompleksia (1,18 ml). Lämpötila pidettiin 10—20°C:ssa jäähauteella voimakkaan kuplimisen ollessa samalla havaittavissa. Seoksen annettiin lämmetä hitaasti huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin 150 tunnin ajan sen ollessa typen alla, se kuumennettiin 55°C:een 6 tunnin pituiseksi ajaksi ja sitten jäähdytettiin huoneenlämpöön ja annettiin olla sellaisenaan 16 tunnin pituisen ajan. Pullo jäähdytettiin jää/vesihauteessa ja sitten siihen lisättiin 7 ml metanolia (MeOH) hitaasti tiputussuppilosta. Reaktio-

seos tuli liian paksuksi, jotta sekoitusta olisi voitu jatkaa. Sen annettiin lämmetä hitaasti huoneenlämpöön, jolloin sekoitussauva kykeni taas sekoittamaan seosta. MeOH ja THF poistettiin tyhjiössä (2,7—6,7 kPa) ja jäännökselle suoritettiin salamakromatografia (5,08 cm x 17,78 cm pylväs, 3 : 1 suhteessa valmistettu heksaaniseos/etyyliasetaatti -seos), 75 ml:n fraktiot). Fraktiot 18—45 yhdistettiin ja liuotin poistettiin tyhjiössä. Jäännös kuivattiin tyhjiössä 50°C:ssa, josta saatiin 1,66 g:n saanto (39 %) pentaaniamidia lähes värittömänä öljynä.

b. N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(isopropyylioksifenyyli)-5-kloori-3-(trifluorimetyyli)pentaaniamidi

Lisättiin 100 ml:ssä metyleenikloridia olevaan N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(isopropyylioksifenyyli)-5-hydroksi-3-(trifluorimetyyli)pentaaniamidin (1,2 g, 3,2 millimoolia) liuokseen pipetistä yhtenä eränä tionyylikloridia (0,24 ml). Liuos muuttui ruskeaksi. Se kuumennettiin 40—50°C:n lämpötilaan 7 tunnin pituiseksi ajaksi, annettiin olla sellaisenaan huoneenlämmössä 64 tuntia, kuumennettiin 40°C:een 3 tunnin pituiseksi ajaksi ja sekoitettiin sitten huoneenlämmössä 18 tuntia. Lisättiin uusi erä tionyylikloridia (0,1 ml) ja lämmitettiin uudelleen 40°C:n lämpötilaan noin 4 tunnin pituiseksi ajaksi. Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpöön ja liuotin poistettiin tyhjiössä. Jäännös kuivattiin tyhjiössä (50°C) ja tuloksena oleva kullanruskea, puolikiinteä seos puhdistettiin salamakromatografialla (20 ml:n fraktiot, 5,08 cm x 17,78 cm pylväs, 1 : 9 suhteessa valmistettu etyyliasetaatti/heksaaniseos -seos) ja näin saatiin ruskeaa kiinteää ainetta, sp. 57—63°C.

c. N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-isopropyylioksifenyyli)-4'-(trifluorimetyyli)-2-piperidoni

Lisättiin tetrahydrofuraanissa (16 ml) olevaan 1,4 g:n (3,6 millimoolin) erään N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(isopropyyli-

oksifenyyli)-5-kloori-3-(trifluorimetyyli)pentaaniamidia 16 ml vettä ja 2 ml 50-%:sta NaOH:n vesiliuosta. Seos kuumennettiin 50°C:n lämpötilaan samalla voimakkaasti sekoittaen. Kuuden tunnin jälkeen reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön, sekoitus lopetettiin ja vesipitoinen kerros poistettiin. Orgaaninen kerros haihdutettiin tyhjiössä ja jäännös otettiin sitten talteen eetteriin (50 ml) ja pestiin vedellä (2 x 50 ml) ja sitten suolavedellä. Alkuperäinen vesipitoinen kerros uutettiin toisella 50 ml:n erällä eetteriä, yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin suolavedellä (50 ml) ja kuivattiin ($MgSO_4$). Liuotin poistettiin tyhjiössä ja näin saatiin 1,3 g ruskeaa kiinteää ainetta, joka kiteytettiin uudelleen heksaaniseoksesta, jolloin saatiin 0,81 g (64-%:nen saanto) ruskeaa kiinteää ainetta (sp. 98—102°C).

Esimerkki 6 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-propargyylioksifenyyli)-4'-(trifluorimetyyli)piperidiini (yhdiste 15)
Kolmikaulaiseen pyöreäpohjaiseen pulloon tuotiin 0,56 g (15 millimoolia) litiumaluminiumhydridiä ja 60 ml tetrahydrofuraania. Muhvi, joka sisälsi 3,60 g (10,0 millimoolia) N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-propargyylioksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiä, asetettiin Soxhlet-uuttolaitteeseen ja tämä liitettiin reaktioastiaan. Öljyhaude kuumennettiin 85°C:een ja lisättiin 11 ml THF:ää ja 25 ml eetteriä. Kuuden tunnin kuluttua oli suurin osa glutaari-imidistä uuttunut reaktioseokseen, jonka seurauksena reaktioastiaan oli muodostunut harmaata kiinteää ainetta, joka esti sekoituksen. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Lisättiin hitaasti vettä (0,56 ml) ja tämän jälkeen 15-%:sta NaOH:ta (0,56 ml). Tämän jälkeen lisättiin lisää vettä (1,68 ml) litiumsuolojen saostamiseksi. Seos suodatettiin imun avulla ja kiinteä aines pestiin eetterillä. Suodos haihdutettiin tyhjiössä ja näin saatiin 3,4 g ruskeaa öljyä. Öljylle suoritettiin kromatografia (silika-

geeli, heksaaniseos/metyleenikloridi -seos valmistettuna suhteessa 3 : 1) ja näin saatiin 100 mg (3-%:nen saanto) haluttua tuotetta öljynä.

Esimerkki 7 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-hydroksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 19)

a. N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-hydroksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaraamihappo

Kolmikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen ja 1 litran vetoiseen pulloon, joka oli varustettu magneettisekoittajan sauvalla, lämpömittarilla, tiputussuppilolla, jäähdyttimellä ja N_2:n sisääntulolla, tuotiin 4-kloori-2-fluori-5-hydroksianiliinia (25,7 g, 0,159 moolia), vettä (24 ml), etikkahappoa (8,4 ml) ja tetrahydrofuraania (THF) (48 ml). Seosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen ja se kuumennettiin sitten 40°C:een ja siihen lisättiin pisaroittain tiputussuppilosta THF:ssä (60 ml) olevaa 3-(trifluorimetyyli)-glutaarihappoanhydridiä (34,8 g, 0,191 moolia) ja samalla havaittiin 3—4°C lämmönnousu. Saatu seos kuumennettiin 50°C:een ja pidettiin siinä 3 tuntia ja jäähdytettiin sitten huoneenlämpöön.

Reaktioseos kaadettiin 600 ml:aan jäitä. Kun jää suli, erotettiin kiinteä aine imusuodatuksella karkean lasisintterisuppilon läpi. Kiinteä aine pestiin hyvin vedellä ja kuivattiin tyhjiössä 50°C:ssa ja näin saatiin glutaaraamihappoa harmaana kiinteänä aineena (51,91 g, 95-%:nen saanto, sp. 171—174°C).

b. N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-hydroksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi

Kolmikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen ja 250 millilitran vetoiseen pulloon, joka oli varustettu magneettisekoittajan sauvalla, N_2:n sisääntulolla ja kumiseptalla, tuotiin N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-hydroksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)-

glutaraamihappoa (9,51 g, 24 millimoolia) ja EtOAc:a (75 ml). Seosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen, siihen lisättiin ruiskulla tionyylikloridia (99+%, 3,87 ml, 2 ekvivalenttia), jonka jälkeen lisättiin 0,25 ekvivalenttia vedetöntä dimetyyliformamidia. Reaktioseos kuumennettiin noin 80°C:een ja pidettiin siinä noin 6 tuntia ja se jätettiin sitten yön yli huoneenlämpöön.

Reaktioseos kaadettiin 125 ml:aan vettä ja se uutettiin kahdesti yhteensä 100 ml:lla EtOAc:ta. Orgaaniset kerrokset yhdistettiin ja ne pestiin sitten kahdesti 100 ml:lla vettä ja kerran 50 ml:lla suolavettä. Orgaaninen kerros erotettiin, kuivattiin $MgSO_4$:llä, haihdutettiin alipaineessa ja kuivattiin tyhjiössä (2,7—6,7 kPa, 50°C). Jäännös kiinteytyi itsekseen jätettynä, jolloin saatiin 8,6 g (99-%:nen saanto) glutaari-imidiä tummanruskeana kiinteänä aineena, sp. 112—114°C).

Käyttäen tässä esimerkissä käytettyjä työtapoja valmistettiin myös taulukon 1 mukainen yhdiste 58 sillä poikkeuksella, että aniliiniyhdiste (kaava II) oli 5-amino-2-kloori-4-fluoritiofenoli.

<u>Esimerkki 8</u> N-(4'-bromifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)-glutaari-imidi (yhdiste 22)

Yksikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen ja 50 ml:n vetoiseen pulloon, jossa oli sekoitussauva, tuotiin 2,50 g (7,96 moolia) N-(4'-bromifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaraamihappoa (joka oli valmistettu esimerkissä 1 kuvatulla tavalla asianmukaisesta aniliinista ja glutaarihappoanhydridistä) ja asetyylikloridia (15 ml). Seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan ja pidettiin siinä 6 tuntia, jolloin tuloksena oli kirkas, vaalean harmaa liuos. Asetyylikloridi poistettiin tislaamalla normaalipaineessa lyhyttä tislauskolonnia käyttäen. Tulokseksi saatu vaalean harmaa kiteinen

kiinteä aine jauhettiin hienoksi heksaaniseoksessa, suodatettiin ja pestiin heksaaniseoksella, jolloin saatiin valkeahko kiteinen kiinteä aine, joka kuivattiin tyhjiössä 50°C:ssa, ja näin saatiin 2,10 g (89-%:nen saanto) tuotetta, jonka sp. oli 163—164°C.

Käyttäen tässä esimerkissä käytettyjä työtapoja valmistettiin myös taulukoiden 1 ja 2 mukaiset yhdisteet 29, 34, 37, 42, 63, 66, 68, 69, ja 70.

Esimerkki 9 N-(4'-fluorifenyyli)-3-metyylitioglutaari-imidi (yhdiste 36)

Seos, joka oli 50 ml:n vetoisessa pyöreäpohjaisessa pullossa ja joka koostui 1,02 g:sta (4,68 millimoolia) N-(4'-fluorifenyyli)-3-metyyliglutaari-imidiä (yhdiste 66), 0,88 g:sta (2,2 millimoolia) 2,4-bis(4-metoksifenyyli)-1,3-ditia-2,4-difosfetaani-2,4-disulfidia (tunnettu Lawessonin reagenssina) ja 6 ml:sta heksametyylifosforamidia, lämmitettiin 95—100°C:een ja pidettiin siinä 21 tuntia. Lisättiin vielä 1,05 g:n erä (2,5 millimoolia) Lawessonin reagenssia ja kuumennusta 100°C:ssa jatkettiin vielä 30 tuntia. Seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön ja siihen lisättiin vettä (50 ml). Seos uutettiin eetterillä (4 x 50 ml). Orgaaniset osat yhdistettiin, kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja liuotin poistettiin tyhjiössä. Tuloksena oleva 2 g:n erä oranssinväristä öljyä puhdistettiin salamakromatografialla (silikageeli, heksaaniseos/metyleenikloridi -seos valmistettuna suhteessa 1 : 1), josta saatiin 300 mg (28-%:nen saanto) keltaista öljyä, joka kiinteytyi kiinteäksi aineeksi, sp. 84,5—87,5°C.

Esimerkki 10 N-(4'kloori-2'-fluori-5'-((fenyylitio)-metoksyylifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 52)

Typen alla pitäen pestiin 0,15 g (3,7 millimoolia, 60-%:nen

dispersio öljyssä) natriumhydridiä pentaaniseoksella (2 x 0,5 ml) ja tämä suspendoitiin sitten 2 ml:aan kuivaa THF:ää (joka oli juuri tislattu natrium/bentsofenoni -seoksesta). Tähän liuokseen, joka oli jäähdytetty jäähauteella, lisättiin 1,1 g (3,4 millimoolia) N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-hydroksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiä (yhdiste 19), joka oli liuotettu 3,5 ml:aan kuivaa THF:ää (joka oli juuri tislattu natrium/bentsofenoni -seoksesta) ja kaksi 1 ml:n suuruista huuhteluerää kuivaa THF:ää. Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin 15 minuutin pituisen ajan. Pullo jäähdytettiin uudelleen jäähauteessa samalla kun siihen lisättiin pisaroittain 3 ml:ssa kuivaa THF:ää olevaa kloorimetyylifenyylisulfidiliuosta (0,46 ml, 0,54 g, 3,4 millimoolia). Reaktioseoksen annettiin lämmetä hitaasti huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin noin 24 tuntia ja sitten se lämmitettiin 50°C:een ja pidettiin siinä 54 tuntia. THF haihdutettiin tyhjiössä (0,27—1,3 kPa) ja reaktioseos otettiin talteen 12 ml:aan vedetöntä dimetyyliformamidia. Reaktioseos kuumennettiin 100°C:een ja pidettiin siinä 8 tuntia ja jäähdytettiin sitten huoneenlämpöön. Reaktioseos imusuodatettiin ohuen neutraalin aluminiumoksidikerroksen läpi ja huuhdottiin 30 ml:lla EtOAc:ta. Suodos haihdutettiin tyhjiössä ja jäännös kuivattiin tyhjiökuivauskaapissa . 12 tunnin ajan (2,7—6,7 kPa, 50°C). Tulokseksi saatu öljy tislattiin tyhjiössä (0,27—1,3 kPa, 70°C). Jäännökselle suoritettiin kromatografia (silikageeli, heksaaniseos/metyleenikloridi -seos valmistettuna suhteessa 1 : 1), josta saatiin 350 mg (23-%:nen saanto) haluttua tuotetta valkeana kiinteänä aineena, sp. 108—109,5°C.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös taulukossa 1 kuvatut yhdisteet 53, 54, 55, 73 ja 76 sillä poikkeuksella, että kloorimetyylifenyylisulfidin tilalla käytettiin sopivalla tavalla substituoitua

asyylihalogenidia (esim. bentsyylikloridia yhdisteen 73 ollessa kyseessä).

Esimerkki 11 N-(4'-kloorifenyyli)-3-metyyliglutaari-imidi (yhdiste 67)

Yksikaulaiseen pyöreäpohjaiseen pulloon, joka sisälsi sekoitussauvan, oli yhdistetty keskenään 3-metyyliglutaarihappoanhydridiä (6,41 g, 0,05 moolia), p-kloorianiliinia (6,39 g, 0,05 moolia) ja tetrahydrofuraania (50 ml). Seosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen ja siinä havaittiin viivästynyt (noin 5 minuutin kuluttua tapahtunut) lämmönnousu. Vaaleankeltaisen liuoksen annettiin jäädä sikseen yön yli.

Seos haihdutettiin tyhjiössä ja kuivattiin sitten noin 0,27—1,3 kPa:n paineessa olevassa tyhjiössä lämmittäen vielä lisää, jolloin muodostui kullanruskeaa kiinteää ainetta. Kiinteä aine kuivattiin yön yli tyhjiössä ja näin saatiin N-(4'-kloorifenyyli)-3-metyyliglutaraamihappoa kullanruskeana kiinteänä aineena (12,72 g, 99,4 %, sp. 116—118°C).

Glutaraamihappo käsiteltiin esimerkissä 8 kuvatulla tavalla ja näin saatiin N-(4'-kloorifenyyli)-3-metyyliglutaarimidiä (96-%:nen saanto, sp. 163—164°C).

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös taulukossa 1 kuvatut yhdisteet 31 ja 32.

Esimerkki 12 N-(5'-(2-metyylipropyylioksikarbonyyli)-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 75)

a. N-(5'-kloorikarbonyyli-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi

Seokseen, joka koostui N-(5'-karboksi-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidistä (yhdiste

62) (3,0 g, 8,5 millimoolia) ja 35 ml:n erästä tolueenia, lisättiin tionyylikloridia (0,80 ml, 1,3 g, 1,1 millimoolia) ja tämän jälkeen kaksi pisaraa N,N-dimetyyliformamidia ja suspensio kuumennettiin 90°C:een kahden tunnin pituiseksi ajaksi. Saatu kirkas oranssinvärinen liuos jäähdytettiin huoneenlämpöön ja liuottimet poistettiin tyhjiössä (0,13 kPa). Saatua N-(5'-kloorikarbonyyli-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiä, tummaa puolikiinteää ainetta, voitiin käyttää puhdistamatta sitä pidemmälle.

b. N-(5'-(2-metoksipropyylioksikarbonyyli)-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi

N-(5'-kloorikarbonyyli-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidin (3,1 g, 8,3 millimoolia) ja 20 ml:n suuruisen THF-erän seos jäähdytettiin 0—10°C:n lämpötilaan ja siihen lisättiin 2-metyylipropanolia (0,80 ml, 0,64 g, 8,6 millimoolia), jonka jälkeen lisättiin trietyyliamiinia (1,2 ml, 0,86 g, 8,5 millimoolia). Valkea sakka alkoi muodostua, kun reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön. Suspensiota sekoitettiin huoneenlämmössä yön yli, jolloin muodostui paksua valkeaa lietettä. Reaktioseos partitioitiin veden (50 ml) ja etyyliasetaatin (50 ml) kesken ja kerrokset erotettiin. Vesifaasi uutettiin etyyliasetaatilla (3 x 25 ml) ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin (1 x 25 ml kylläistä $NaHCO_3$:a, 1 x 25 ml suolavettä) ja kuivattiin $MgSO_4$:n päällä. Väkevöinnin jälkeen saatiin 3,1 g oranssinruskeaa kiinteää ainetta, joka vietiin silikageelipylvään (100 g) läpi 50-%:sesta etyyliasetaatista ja heksaaneista muodostetulla seoksella. Uudelleenkiteytys metanoli/vesi -seoksesta antoi tulokseksi 2,8 g (82-%:nen saalis karboksyylihaposta) odotettua tuotetta kullanruskeana kiinteänä aineena, sp. 82—85°C.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen val-

mistettiin myös taulukossa 1 kuvatut yhdisteet 74, 77, 78, 100—104, 110—114, 116—118, 127, 130, 133, 135, 161—164, 194, 195, 197, 199, 215, 218—221 ja 242 sillä poikkeuksella, että 2-metyylipropanolin tilalla käytettiin sopivalla tavalla substituoitua alkoholia, tiolia, oksiimia, oksimidaattia, amiinia tai amiinihydrokloridia (esim. isopropyyliamiinia yhdisteen 78 ollessa kyseessä).

Esimerkki 13 4-propargyyli-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)-glutaari-imido))-2H-1,4-bentsoksatsin-3-(4H)-oni (yhdiste 85)

a. 6-nitro-2H-1,4-bentsoksatsin-3-(4H)-oni

Seokseen, jossa oli 10,6 g (182 millimoolia) kaliumfluoridia ja 55 ml vedetöntä dimetyyliformamidia, lisättiin 7,76 ml (72 millimoolia) etyylibromiasetaattia ja reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 15 minuuttia. Sitten lisättiin 10,79 g (70,0 millimoolia) 2-amino-4-nitrofenolia ja reaktioseos kuumennettiin 55°C:n lämpötilaan ja pidettiin siinä 6 tuntia. Reaktioseos jäähdytettiin hitaasti huoneenlämpöön, sekoitettiin 12 tuntia ja kaadettiin 300 ml:n erään jäitä. Muodostunut kiinteä aine erotettiin suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin (2,7—6,7 kPa, 50°C, 16 tuntia). Tulokseksi saatu oranssinvärinen kiinteä aine otettiin talteen 100 ml:aan EtOAC:ta ja 100 ml:aan vettä. Vesikerros uutettiin EtOAc:lla (2 x 100 ml). Tämän jälkeen orgaaniset kerrokset yhdistettiin ja pestiin vedellä (3 x 150 ml) ja 10-%:sella HCl:llä ja kuivattiin ($MgSO_4$). Liuotin poistettiin tyhjiössä ja tulokseksi saatu kiinteä aine kiteytettiin uudelleen etyleenidikloridista ja näin saatiin 3,6 g (27-%:nen saanto) 6-nitro-2H-1,4-bentsoksatsin-3-(4H)-onia oranssinvärisenä kiinteänä aineena, jonka sp. oli 221—223°C.

b. 6-nitro-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3-(4H)-oni

N_2:n alla pitäen pestiin 0,81 g (20 millimoolia) natrium-

hydridiä (60-%:nen dispersio öljyssä) 3 ml:lla pentaaniseosta ja tämä suspendoitiin 20 ml:aan vedetöntä dimetyyliformamidia. Tähän seokseen, jota pidettiin jäähdytettynä jääsuolahauteella, lisättiin 3,59 g (18,5 millimoolia) 6-nitro-2H-1,4-bentsoksatsin-3-(4H)-onia kuivan jauheen annosteluun tarkoitetusta suppilosta (noin 5°C:n lämmönnousu). Lisättiin uusi 10 ml:n erä DMF:ää ja seosta sekoitettiin 0°C:ssa 30 minuutin pituisen ajan. Tämän jälkeen lisättiin 2,06 ml (18,5 millimoolia) propargyylibromidin tolueenissa olevaa 80-%:sta liuosta ja seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 12 tunnin pituisen ajan. Reaktioseos kaadettiin 50 ml:aan vettä ja tämä uutettiin EtOAc:lla (2 x 50 ml). Orgaaniset kerrokset yhdistettiin, pestiin vedellä (2 x 50 ml) ja kuivattiin ($MgSO_4$). Liuotin poistettiin tyhjiössä ja näin saatiin 4 g 6-nitro-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3-(4H)-onia keltaisena kiinteänä aineena (93-%:nen saanto).

c. 6-amino-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

Lietteeseen, joka koostui 42,5 ml:sta 5-%:seen vesipitoiseen etikkahappoon lietetystä 5,1 g:n erästä (91 millimoolia) rautajauhoa, lisättiin pisaroittain liuosta, joka koostui 42,5 ml:aan jääetikkaa ja 42,5 ml:aan EtOAc:ta liuotetusta 4 g:n erästä (17 millimoolia) 6-nitro-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3-(4H)-onia. Reaktioseosta kuumennettiin varovasti palautusjäähdyttäen 1 tunnin pituisen ajan, jonka jälkeen se jäähdytettiin huoneenlämpöön. Rauta poistettiin imusuodatuksella. Suodokseen lisättiin EtOAc:ta (50 ml) ja kerrokset erotettiin. Vesifaasi uutettiin EtOAc:llä (2 x 50 ml) ja orgaaniset kerrokset yhdistettiin, pestiin kylläisellä natriumvetykarbonaattiliuoksella (100 ml) ja kuivattiin ($MgSO_4$). Liuotin poistettiin tyhjiössä, jolloin saatiin notkeaa, ruskeaa öljyä, joka otettiin talteen veteen ja uutettiin uudelleen EtOAc:llä (3 x 50 ml). Orgaaniset kerrokset yhdistettiin, pestiin vedel-

lä (2 x 50 ml) ja sitten kuivattiin ($MgSO_4$). Liuotin poistettiin tyhjiössä ja näin saatiin 2,55 g 6-amino-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia, tummanruskeaa kiinteää ainetta, jonka sp. oli 136—140°C.

6-amino-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 esitetyllä tavalla ja näin saatiin haluttu tuote, jonka sp. oli 203—204,5°C.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös taulukoissa 3 ja 4 kuvatut yhdisteet 84, 90 ja 171 sillä poikkeuksella, että yhdisteen 84 ollessa kyseessä bromietyyliasetaatin tilalla käytettiin (2-kloori)metyylipropionaattia, yhdisteen 90 ollessa kyseessä käytettiin etyyliasetaatissa olevaa fosfeenia, jonka annettiin reagoida 2-amino-4-nitrofenolin kanssa, ja yhdisteen 171 ollessa kyseessä 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin tilalla käytettiin 3-metyyliglutaarihappoanhydridiä.

Tämän esimerkin osissa b ja c käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös yhdisteet 87, 123, 153, ja 170 käyttäen lähtöaineina 6-nitroindolia, 6-nitroindoliinia ja 6-nitroindatsolia.

Esimerkki 14 7-fluori-2-metyyli-4-propargyyli-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)glutaariamido))-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni (yhdiste 88)

a. 2-(3-fluorifenoksi)propionihappo

Vesipitoisen 25-%:sen natriumhydroksidin 79,2 ml:n suuruisessa erässä olevan m-fluorifenolin (24,2 g, 0,22 moolia) liuokseen, joka oli öljyhauteessa kuumennettu 45°C:een, lisättiin 29,5 ml (0,26 moolia) (2-kloori)metyylipropionaattia. Reaktioseos kuumennettiin 80°C:een ja pidet-

tiin siinä 17 tuntia ja sen annettiin sitten jäähtyä. Kun saavutettiin noin 40°C:n lämpötila, lisättiin väkevää HCl:ää (25 ml) ja reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Reaktioseos uutettiin kahdesti 100 ml:lla etyylieetteriä. Orgaaniset kerrokset yhdistettiin ja pestiin 200 ml:lla 1,5-molaarista vesipitoista natriumkarbonaattia. Vesipitoinen kerros erotettiin ja se tehtiin happamaksi pH-arvoon 1 pH-paperiliuskalla määritettynä lisäämällä väkevää HCl:ää. Happamaksi tehty vesipitoinen kerros uutettiin 200 ml:lla etyylieetteriä. Orgaaninen kerros erotettiin, kuivattiin $MgSO_4$:llä ja suodatettiin. Liuotin poistettiin tyhjiössä ja näin saatiin 17 g (41-%:nen saanto) 2-(3-fluorifenoksi)propionihappoa keltaisena kiinteänä aineena (sp. 72,5—74°C).

b. 2-(2',4'-dinitro-5'-fluorifenyyli)propionihappo

Liuokseen, joka koostui 11,5 ml:n erään väkevää rikkihappoa (H_2SO_4) liuotetusta 5 g:n (25 millimoolia) erästä 2-(3-fluorifenoksi)propionihappoa, lisättiin jäähauteella jäähdyttäen tiputussuppilon kautta hitaasti seos, joka koostui 3,59 ml:sta 70-%:sta typpihappoa (2,1 ekvivalenttia) ja 3,2 ml:sta väkevää H_2SO_4:ää. Reaktioseoksen annettiin lämmetä hitaasti huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin 3 tuntia. Reaktioseos kaadettiin 200 ml:aan jäävettä ja tuloksena oleva kiinteä aine kerättiin talteen suodattamalla ja kuivattiin (2,7—6,7 kPa, 50°C) 12 tuntia, jolloin saatiin 3,6 g (50-%:nen saanto) 2-(2',4'-dinitro-5'-fluorifenyyli)-propionihappoa, jonka sp. oli 141—142°C.

c. 6-amino-7-fluori-2-metyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

26,5 ml:aan 5-%:sta vesipitoista etikkahappoa liuotettuun 5,05 g:n (90 millimoolin) erään rautajauhoa lisättiin pisaroittain liuosta, joka koostui 26,5 ml:aan EtOAc:ta ja 26,5 ml:aan jääetikkaa liuotetusta 3,6 g:n erästä (12,5

millimoolia) 2-(2',4'-dinitro-5'fluorifenyyli)propionihappoa. Reaktioseosta kuumennettiin varovasti palautusjäähdyttäen 1 tunnin pituisen ajan, jonka jälkeen se jäähdytettiin huoneenlämpöön. Rauta poistettiin imusuodatuksella pienen Celite®-kerroksen läpi ja suodatinkerros pestiin 50 ml:lla EtOAc:tä. Suodos vietiin erotussuppiloon ja faasit erotettiin. Vesipitoinen kerros uutettiin EtOAc:llä (3 x 50 ml) ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin natriumvetykarbonaatilla (2 x 50 ml), kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja suodatettiin. Liuotin poistettiin suodoksesta tyhjiössä, ja tästä saatiin 1,5 g (61-%:nen saanto) 6-amino-7-fluori-2-metyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia ruskeana kiinteänä aineena, jonka sp. oli 208—211°C.

d. 6-amino-7-fluori-2-metyyli-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

N_2:n alla pitäen pestiin 0,30 g (7,4 millimoolia) natriumhydridiä (60-%:nen dispersio öljyssä) 1 ml:lla pentaaniseosta ja tämä suspendoitiin 2 ml:aan vedetöntä dimetyyliformamidia. Liuos, joka koostui 10 ml:aan dimetyyliformamidia liuotetusta 1,36 g:n (6,9 millimoolin) erästä 6-amino-7-fluori-2-metyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia, lisättiin hitaasti ruiskulla natriumhydridilietteeseen, jota samalla jäähdytettiin jäissä, ja reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 0,5 tuntia. Tähän lisättiin sitten ruiskulla 0,77 ml (8,6 millimoolia) propargyylibromidia samalla jäähauteella jäähdyttäen. Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön, sitä sekoitettiin 84 tuntia ja se kaadettiin sitten 50 ml:aan vettä. Tuloksena oleva seos uutettiin EtOAc:lla (2 x 50 ml) ja orgaaniset kerrokset yhdistettiin ja pestiin vedellä (3 x 50 ml), kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja suodatettiin. Liuotin poistettiin tyhjiössä ja näin saatiin kullanväristä kiinteää ainetta, joka kiteytettiin uudelleen kloroformista, jolloin saatiin 0,66 g 6-amino-7-fluori-2-metyyli-4-propargyyli-2H-1,4-

bentsoksatsin-3(4H)-onia ruskeana kiinteänä aineena, jonka sp. oli 142—145°C.

6-amino-7-fluori-2-metyyli-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)-glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla halutun tuotteen aikaansaamiseksi ja halutun tuotteen sp. oli 147—148°C.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös taulukossa 3 kuvatut yhdisteet 89, 97, 137—139, 155, 182, 208, 210, 226, 230 ja 233 sillä poikkeuksella, että osan a tilalla käytettiin esimerkissä 17a käytettyä työskentelytapaa ja propargyylibromidin tilalla käytettiin sopivasti substituoitua alkyylihalogenidia tai mesylaattia (esimerkiksi allyylibromidia yhdisteen 97 ollessa kyseessä).

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös yhdiste 235 sillä poikkeuksella, että osan a tilalla käytettiin esimerkissä 17a käytettyä työskentelytapaa ja metyylibromiasetaatin tilalla käytettiin (2-bromi)etyylibutyraattia.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös yhdiste 145 sillä poikkeuksella, että 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin tilalla käytettiin 3-metyyliglutaarihappoanhydridiä.

<u>Esimerkki 15</u> N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(O-metyylioksimyyli)fenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 93) Absoluuttisessa etanolissa (10 ml) olevaan metoksyyliamiinihydrokloridin (0,55 g, 6,6 millimoolia) suspensioon lisättiin pipetillä pyridiiniä (0,52 g, 6,6 ml). Reaktioseosta sekoitettiin tunti huoneenlämmössä ja sen jälkeen siihen

lisättiin kiinteänä N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-formyylifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiä (2,3 g, 6,0 millimoolia) (yhdiste 94). Lisättiin vielä lisää etanolia (31 ml) ja saatua meripihkanväristä liuosta sekoitettiin typen alla yön yli. Liuotin poistettiin tyhjiössä ja jäännös partitioitiin etyyliasetaatin ja veden kesken. Orgaaninen faasi pestiin 2,5-%:sella HCl:llä (1 x 25 ml) ja suolavedellä (1 x 25 ml) ja sitten se kuivattiin $MgSO_4$:n päällä. Väkevöimisen jälkeen saatiin kullanruskeaa kiinteää ainetta, joka kiteytettiin uudelleen MeOH/H_2O -seoksesta, jolloin saatiin haluttua glutaari-imidiä kullanruskeina kiteinä (1,33 g, 60-%:nen saanto, sp. 150,5—152,5°C).

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös yhdisteet 150, 156, 158, 159, 168, 186, 187 ja 205 sillä poikkeuksella, että yhdisteen 94 tilalla käytettiin N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-asetyylifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiä (yhdiste 95) ja sen annettiin reagoida asianmukaisen alkoksiamiinin tai alkoksiamiinisuolan kanssa.

<u>Esimerkki 16</u> 4-propargyyli-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)-glutaari-imido))-2H-1,4-bentstiats-(3(4H)-oni (yhdiste 124)

a. S-(2,4-dinitrofenyyli)merkaptoetyyliasetaatti

Pyöreäpohjaiseen 100 ml:n vetoiseen pulloon tuotiin 14,8 g (10 ml, 79,6 millimoolia) 2,4-dinitrofluoribentseeniä, THF:ää (20 ml, natriumbentsofenonista juuri tislattua) ja trietyyliamiinia (11,1 ml, 79,6 millimoolia). Reaktioseosta jäähdytettiin jäähauteella samalla kun siihen lisättiin pisaroittain 9,55 g (8,73 ml, 79,6 millimoolia) (2-merkapto)etyyliasetaattia, joka oli liuotettu 10 ml:aan THF:ää. Tulokseksi saadun miltei mustan liuoksen annettiin lämmetä hitaasti huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin 18 tuntia. Reaktioseos kaadettiin 150 ml:n erään jäitä ja tulokseksi saadut kerrokset erotettiin. Vesifaasi uutettiin EtOAc:llä

(2 x 125 ml). Orgaaniset kerrokset yhdistettiin ja pestiin vedellä (100 ml), kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja väkevöitiin kuivaksi tyhjiössä, jolloin saatiin 16,9 g punaruskeaa kiinteää ainetta (74,1-%:nen saanto).

b. 6-amino-2H-1,4-bentstiats-3(4H)-oni

Rautajauheen (15 g, 0,27 moolia) suspensioon, joka oli 21,7 ml:ssa vesipitoista 5-%:sta etikkahappoa, lisättiin tiputussuppilosta pisaroittain S-(2,4-dinitrofenyyli)-etyylimerkaptoasetaatin (5,91 g, 20,6 millimoolia) liuosta, joka oli tehty 20,6 ml:aan jääetikkaa ja 21 ml:aan EtOAc:tä. Reaktioseos kuumennettin 80°C:een kahden tunnin pituiseksi ajaksi ja jäähdytettiin sitten huoneenlämpöön. Rauta poistettiin imusuodatuksella ja suodos uutettiin EtOAc:llä (3 x 75 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin kerran 100 ml:lla vettä ja kahdesti 100 ml:lla kylläistä vesipitoista natriumvetykarbonaattia, kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöitiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin 2,3 g tummanruskeaa kiinteää ainetta.

6-amino-2H-1,4-bentstiats-3(4H)-oni alkyloitiin propargyylibromidilla esimerkissä 13b kuvatulla tavalla ja muunnettiin sitten yhdisteeksi 124 esimerkeissä 1 ja 2 kuvattuja työtapoja käyttäen.

Yhdiste 184 valmistettiin edellä kuvattua työtapaa käyttäen sillä poikkeuksella, että 2,4-dinitrofluoribentseenin tilalla käytettiin 2,4-dinitro-1,5-difluoribentseeniä.

Esimerkki 17 7-fluori-4-isobutyyli-6-N-(3-(trifluorimetyyli)glutaariamido))-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni (yhdiste 128)

a. 5-fluori-2-nitrofenoksimetyyliasetaatti

100 ml:ssa metyylietyyliketonia olevaan 10 g:n (63,7 millimoolin) erään 5-fluori-2-nitrofenolia lisättiin 10,5 g

(76,4 millimoolia) hienoksi jauhettua kaliumkarbonaattia, jonka jälkeen lisättiin 10,7 g (70,1 millimoolia) bromometyyliasetaattia. Saatua suspensiota palautusjäähdytettiin 6 tuntia ja sen jälkeen sitä sekoitettiin huoneenlämmössä yön yli. Tänä aikana väri muuttui syvänpunaisesta vaaleankeltaiseksi. Reaktioseos kaadettiin yhteen litraan vettä, kerrokset erotettiin ja vesipitoinen kerros uutettiin vielä kahdesti EtOAc:lla (2 x 100 ml). Orgaaniset kerrokset yhdistettiin, kuivattiin (Na_2SO_4), suodatettiin ja haihdutettiin kuivaksi tyhjiössä, jolloin saatiin 13,3 g (91-%:nen saanto) 5-fluori-2-nitrofenoksimetyyliasetaattia vaaleankeltaisena kiinteänä aineena (sp. 85—87°C).

b. 7-fluori-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

Parr-pullossa olevaan 500 mg:n erään 5-%:sta Pd/C:tä lisättiin 100 ml EtOH:ta, jonka jälkeen lisättiin 5,0 g (21,8 millimoolia) 5-fluori-2-nitrofenoksimetyyliasetaattia. Pullo asetettiin Parr-laitteeseen, siihen imettiin tyhjiö ja se täytettiin vedyllä. Suspensiota ravisteltiin sitten 2 tuntia. Sen jälkeen kun pulloon oli imetty uudelleen tyhjiö ja se oli täytetty typellä, kiinteät aineet poistettiin tyhjiösuodatuksella Celite®:n läpi. Koska jonkin verran tuotetta saostui, suodatinkerros huuhdeltiin useaan kertaan EtOAc:lla (200 ml). Suodosta palautusjäähdytettiin 4 tunnin pituisen ajan ja haihdutettiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin haluttua materiaalia, 7-fluori-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia, valkeana kiinteänä aineena (sp. 201—202°C) saannon ollessa kvantitatiivinen.

c. 7-fluori-4-isobutyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

150 ml:ssa N,N-dimetyyliformamidia olevaan 3,96 g:n (99 millimoolia) erään heksaaniseoksella pestyä 60-%:sta natriumhydridiä lisättiin erinä yhteensä 15 g (90 millimoolia) kiinteää 7-fluori-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia. Kun lisäykset oli suoritettu, reaktioseosta sekoitettiin huoneen-

lämmössä 10 minuuttia, jonka jälkeen lisättiin 19,8 g (108 millimoolia) isobutyylijodidia. Reagoivia aineita sekoitettiin sitten yli yön ennen reaktion lopettamista kaatamalla nämä aineet 200 ml:aan vettä. Vesifaasi uutettiin EtOAc:llä (2 x 150 ml) ja yhdistetyt orgaaniset faasit kuivattiin Na_2SO_4:n päällä, suodatettiin ja haihdutettiin tyhjiössä ja näin saatiin haluttua alkyloitua tuotetta keltaisena öljynä (13 g, 65-%:nen saanto).

d. 7-fluori-4-isobutyyli-6-nitro-1,4-bentsoksatsin-(34H)-oni

25 ml:ssa etikkahappoanhydridiä olevaan 2,5 g:n (11,2 millimoolia) erään 7-fluori-4-isobutyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia lisätiin pisaroittain 10 minuutin aikana 5 ml:ssa jääetikkaa oleva 2,5 g:n (26,9 millimoolia) erä 70-%:sta typpihappoa. Kun lisäys oli tehty, reaktioseosta sekoitettiin tunti huoneenlämmössä ja reaktio lopetettiin sitten kaatamalla seos 50 ml:aan jäävettä. Tuloksena oleva valkea sakka kerättiin talteen tyhjiösuodatuksella ja kuivattiin tyhjiökuivauskaapissa 60°C:ssa yön yli ja näin saatiin 2,71 g (90-%:nen saanto) haluttua nitrattua tuotetta, jonka sp. oli 108—110°C.

e. 6-amino-7-fluori-4-isobutyyli-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

2,82 g:n erään (50,5 millimoolia) rautajauhetta, joka oli suspendoitu 30 ml:aan vesipitoista 5-%:sta jääetikkaa, lisättiin pisaroittain puolen tunnin aikana 2,71 g (10,1 millimoolia) 7-fluori-4-isobutyyli-6-nitro-1,4-bentsoksatsin-(34H)-onia, joka oli liuotettu 60 ml:aan 1 : 1 -suhteessa valmistettua EtOAc/jääetikkaseosta. Kun lisäys oli tehty, reaktioseosta palautusjäähdytettiin 2 tuntia ja kiinteät aineet poistettiin tyhjiösuodatuksella. Suodos uutettiin EtOAc:lla (2 x 100 ml) ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin $NaHCO_3$:lla (kylläinen liuos, 2 x 150 ml) ja kuivattiin Na_2SO_4:n päällä, jonka jälkeen tehtiin suodatus ja vä-

kevöinti (tyhjiössä) ja näin saatiin 2,32 g (96-%:nen saanto) haluttua aniliinia, 6-amino-7-fluori-4-isobutyyli-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia, punaisena puolikiinteänä massana.

6-amino-7-fluori-4-isobutyyli-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla ja näin saatiin haluttua tuotetta, jonka sp. oli 180—181°C.

Käyttämällä asianmukaisia alkyloivia aineita isobutyylijodidin tilalla vaiheessa c käytettiin edellä kuvattuja työskentelyvaiheita valmistettaessa yhdisteet 96, 98, 122, 126, 129, 131, 134, 143, 146, 149, 165, 166, 189 ja 204. Yhdiste 188 valmistettiin olennaisesti samoja työvaiheita käyttäen, paitsi että osan c tilalla käytettiin esimerkin 3a mukaisia reaktio-olosuhteita.

Yhdiste 238 valmistettiin edellä kuvattuja työskentelyvaiheita käyttäen paitsi että isobutyylijodidin tilalla käytettiin propargyylibromidia ja saadun 6-amino-7-fluori-4-propargyyli-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla.

Esimerkki 18 4-(n-propyyli)-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)-glutaari-imido))-1,4-bentsoksatsoliini (yhdiste 136)
100 ml:ssa TFF:ää olevaan litiumaluminiumhydridin (1,2 g, 31,6 millimoolia) lietteeseen lisättiin tiputussuppilon kautta pisaroittain 6-amino-4-n-propyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia (valmistettu esimerkissä 13 käytetyllä valmistustavalla) (1,89 g, 9,16 millimoolia), joka oli liuotettu 60 ml:aan THF:ää. Hitaasta lisäyksestä seurasi varovainen palautusjäähdytysprosessi. Kun lisäys oli tehty kokonaan, reaktioseosta palautusjäähdytettiin 72 tuntia ja jäähdytettiin sitten huoneenlämpöön. Lisättiin varovasti

vettä (1,2 ml), tämän jälkeen 3,6 ml 15-%:sta vesipitoista NaOH:ta ja sitten vielä lisää vettä (1,2 ml). Kun pieni lämmönnousu oli ohi, reaktioseos imusuodatettiin ja kiinteät aineet pestiin 100 ml:lla THF:ää. Suodos väkevöitiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin 1,43 g (74-%:nen saanto) 6-amino-4-n-propyyli-1,4-bentsoksatsoliinia ruskeana öljynä.

Aniliinin annettiin reagoida esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla halutun glutaari-imidin aikaansaamiseksi.

Esimerkki 19 N-(5'-(3-butynyylioksi)-4'-kloori-2'-fluorifenyyli-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 140)
Kaliumkarbonaattia (7,8 g, 56 millimoolia) lisättiin 50 ml:ssa metyylietyyliketonia olevaan 5-amino-2-klori-4-fluorifenolin (3,23 g, 19,9 millimoolia) liuokseen ja reaktioseosta sekoitettiin 1 tunti huoneenlämmössä. Tämän jälkeen lisättiin 4,2 g (19,9 millimoolia) 4-fenyylisulfonyylioksi-1-butyynia (valmistettu bentseenisulfonyylikloridista ja 3-butyn-1-olista tunnetun valmistusmenetelmän mukaan) ja reaktioseosta palautusjäähdytettiin 24 tunnin ajan. Reaktioseos kaadettiin 50 ml:aan vettä ja kerrokset erotettiin. Vesipitoinen kerros uutettiin EtOAc:lla (1 x 50 ml) ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin H_2O:lla (3 x 50 ml), kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja väkevöitiin. Jäännös liuotettiin 110 ml:aan CH_2Cl_2:ta ja suodatettiin ohuen silikageelikerroksen läpi huuhdellen useaan kertaan CH_2Cl_2:lla (4 x 100 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset väkevöitiin tyhjiössä ja näin saatiin 0,95 g (22-%:nen saanto) halutttua tuotetta ruskeana öljynä.

Aniliinin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla halutun tuotteen, jonka sp. oli 89—91°C, aikaansaamiseksi.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös yhdisteet 141, 196, 216 231, 232, 234 ja 236 sillä poikkeuksella, että 4-fenyylisulfonyylioksi-1-butyynin tilalla käytettiin asianmukaista alkyloivaa ainetta (valmistettu metaanisulfonyylikloridista ja alkoholista tunnettuja valmistusmenetelmiä käyttäen).

Esimerkki 20 7-fluori-4-metoksikarbonyyli)-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)glutaari-imido))-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni (yhdiste 142)

10 ml:ssa N,N-dimetyyliformamidia olevaan 0,165 g:n (4,13 millimoolia) erään heksaaniseoksella pestyä 60-%:sta natriumhydridiä lisättiin 1,3 g (3,75 millimoolia) 20 ml:ssa DMF:ää olevaa 7-fluori-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)glutaari-imido))-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia(yhdiste 138). Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 10 minuuttia ennenkuin siihen lisättiin 0,425 g (4,50 millimoolia) metyylikloroformaattia. Seosta sekoitettiin tunti ja tämän jälkeen se kaadettiin 50 ml:aan jäävettä ja uutettiin EtOAc:lla (2 x 50 ml). Orgaaniset kerrokset yhdistettiin, kuivattiin vedettömän Na_2SO_4:n päällä ja haihdutettiin kuivaksi tyhjiössä. Jäännökselle suoritettiin kromatografia (silikageeli, heksaaniseos/EtOAc -seos valmistettuna suhteessa 1 : 1) ja näin saatiin 0,58 g (38-%:nen saanto) haluttua tuotetta keltaisena öljynä.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen valmistettiin myös yhdisteet 121, 179 ja 200 sillä poikkeuksella, että metyylikloroformaatin tilalla käytettiin asianmukaista alkyloivaa ainetta.

Esimerkki 21 N-(3-asetamido-4-metoksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 148)

Hankittiin 2-metoksi-5-nitroaniliinia ja se asyloitiin

H_2O/THF:ssä olevalla HOAc/Ac_2O:lla tunnettujen menetelmien mukaan 2-metoksi-5-nitroasetanilidin muodostamiseksi. Tämä pelkistettiin katalyyttistä vedytystä käyttäen (PtO_2, H_2 ja EtOH) 3-asetamido-4-metoksianiliinin muodostamiseksi ja viimemainitun annettiin reagoida esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla halutun glutaari-imidin aikaansaamiseksi.

Esimerkki 22 4-metoksimetyyli-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)-glutaari-imido))-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni (yhdiste 151)

a. 6-nitro-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

150 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaan 2-amino-4-nitrofenolin (10,7 g, 69,4 millimoolia) lietteeseen lisättiin 19,37 ml (139 millimoolia) trietyyliamiinia ja seosta sekoitettiin kunnes se oli homogeenista. Reaktioastia jäähdytettiin sitten 0°C:een samalla kun siihen lisättiin pisaroittain 50 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaa klooriasetyylikloridin (11,06 ml, 139 millimoolia) liuosta. Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin 16 tuntia, jonka jälkeen se kaadettiin 250 ml:n erään jäitä. Tuloksena oleva valkea sakka kerättiin talteen tyhjiösuodatuksella, pestiin CH_2Cl_2:lla (25 ml) ja kuivattiin tyhjiökuivauskaapissa 50°C:ssa ja näin saatiin 20,56 g (90-%:nen saanto) haluttua välituotetta.

Liuokseen, joka koostui 25 ml:aan THF:ää liuotetusta 7,82 g:n (25,6 millimoolia) erästä N,O-bis(kloorimetyylikarbonyyli)-2-amino-4-nitrofenolia, lisättiin 2,67 ml (51,2 millimoolia) 50-%:sta NaOH:ta ja 10 ml vettä. Kaksifaasista reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 16 tuntia ja liuottimet poistettiin tyhjiössä. Jäännös partitioitiin Et_2O:n (100 ml) ja veden (100 ml) kesken ja kerrokset erotettiin. Vesikerros uutettiin peräkkäin Et_2O:lla (2 x 100 ml) ja EtOAc:llä (2 x 100 ml) ja yhdistetyt orgaaniset faasit kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja väkevöitiin tyhjiössä

ja näin saatiin 1,3 g (26-%:nen saanto) haluttua tuotetta keltaisena kiinteänä aineeena.

b. 4-metoksimetyyli-6-nitro-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni

100 ml:ssa kloroformia olevaan 0,976 g:n (5,02 millimoolia) erään 6-nitro-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia lisättiin 2 ml dimetoksimetaania. Lisättiin annoksina fosforipentoksidia (5 g, 35 millimoolia) ja reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 16 tuntia. TLC-analyysit osoittivat lähtöainetta olevan vielä läsnä; sen vuoksi lisättiin uusi erä dimetoksimetaania (2 ml) ja useita fosforipentoksidi-eriä (2 x 1,2 g ja 2 g) sekä kloroformia (50 ml). Reaktioseosta sekoitettiin vielä 16 tuntia ja reaktio lopetettiin varovasti vedellä (50 ml). Reaktioseos neutraloitiin hitaasti 50 ml:lla 1-N NaOH:ta, jona aikana esiintyi lämmönkehitystä. Kun reaktioseos oli jäähtynyt huoneenlämpöön, kerrokset erotettiin ja vesifaasi uutettiin kloroformilla (2 x 50 ml). Yhdistetyt orgaaniset faasit pestiin vedellä (2 x 50 ml), kuivattiin $MgSO_4$:n päällä ja väkevöitiin ja näin saatiin 0,5 g (42-%:nen saanto) haluttua välituotetta vaaleankeltaisena kiinteänä aineena.

Nitroyhdiste pelkistettiin esimerkissä 13c kuvattua menetelmää käyttäen ja näin saatiin 6-amino-4-metoksimetyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-onia, jonka annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla ja näin saatiin haluttua tuotetta, jonka sp. oli 138—140°C.

Tässä esimerkissä käytettyä työskentelytapaa käyttäen, paitsi että osan b tilalla käytettiin 13b:n mukaista menetelmää, valmistettiin myös yhdisteet 105, 147, 154, 157, 167, 211 ja 217 asianmukaista alkyloivaa ainetta käyttäen.

Esimerkki 23 N-(4'-kloori-5'-syaani-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 169)

2,0 g vedetöntä $MgSO_4$:ää sisältävässä CH_2Cl_2:ssa (30 ml) olevaan 1.07 g:n (3,03 millimoolia) erään N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(N'-oksimyylifenyyli))-3(trifluorimetyyli)-glutaari-imidiä (yhdiste 159) lisättiin 0,40 g (0,25 ml, 3,36 millimoolia) tionyylikloridia. Reaktioseosta sekoitettiin voimakkaasti huoneenlämmössä 3 päivää, jonka ajan jälkeen TLC-analyysit osoittivat lähtöainetta olevan vielä läsnä. Lisättiin uusi erä tionyylikloridia (0,1 ml) ja reaktioseosta palautusjäähdytettiin 3 tuntia. Tällöin tehty TLC osoitti, että lähtöaine oli reagoinut. $MgSO_4$ suodatettiin ja liuotin poistettiin tyhjiössä, jolloin jäljelle jäi vaaleankeltainen kiinteä aine (0,90 g, 89-%:nen saanto), joka tunnistettiin NMR:llä halutuksi syaaniyhdisteeksi, jonka sp. oli 210—212°C.

Esimerkki 24 N-(5'-isopropyyliaminiumkarboksylaatti)-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 177)

10 ml:aan EtOAc:ta liuotettuun N-(5'-karboksi-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiin(yhdiste 62) (1,3 g, 3,6 millimoolia) lisättiin 0,31 ml (0,21 g, 3,6 millimoolia) isopropyyliamiinia. Kun tätä seosta oli sekoitettu 15 minuuttia huoneenlämmössä, muodostui valkea sakka. Tämä hienojakoinen jauhe suodatettiin ja kuivattiin tyhjiössä, jolloin saatiin 0,95 g (75-%:nen saanto) haluttua suolaa, jonka sp. oli 168—173°C (hajoava).

Esimerkki 25 N-(5'-kaliumkarboksylaatti)-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 213)

KH-suspensioon (0,6 g 35 paino-%:sta mineraaliöljyyn tehtyä dispersiota, joka oli pesty 2 x 5 ml:lla heksaaniseosta), joka oli 5 ml:ssa THF:ää, lisättiin pisaroittain 20 ml:ssa

THF:ää olevaa N-(5'-karboksi-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiä (yhdiste 62) (1,8 g, 5,1 millimoolia). Kun vedyn kehittyminen päättyi, kirkasta liuosta sekoitettiin 10 minuuttia ja se suodatettiin sitten jäljellä olevan kiinteän aineksen poistamiseksi. Suodoksen väkevöinnistä saatiin 1,8 g (90-%:nen saanto) haluttua kaliumsuolaa valkeana kiinteänä aineena, sp. 133—143°C.

Esimerkki 26 N-(3'-metyyliasetamido)-4'-kloorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 183)

a. N-metyyli-2-kloori-5-nitroasetanilidi

N_2:n alla pitäen pestiin 3,12 g (78 millimoolia) natriumhydridiä (60-%:nen dispersio öljyssä) pentaaniseoksella (2 x 2,5 ml) ja tämä suspendoitiin 150 ml:aan vedetöntä DMF:ää. Tähän suspensioon lisättiin 14,0 g (65,1 millimoolia) 2-kloori-5-nitroasetanilidia, jonka jälkeen lisättiin huuhtelemista varten 50 ml DMF:ää. Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 15 minuuttia ja sen jälkeen lisättiin metyylijodidia (20 ml, 45 g, 32 millimoolia) ja reaktioseos kuumennettiin 45°C:een 3 tunniksi ja sitä sekoitettiin huoneenlämmössä vielä 85 tuntia. Reaktioseos kaadettiin 500 ml:aan vettä ja uutettiin 500 ml:lla EtOAc:ta. Orgaaninen kerros pestiin vedellä, (3 x 200 ml) ja suolavedellä (1 x 200 ml), kuivattiin ($MgSO_4$) ja väkevöitiin tyhjiössä ja näin saatiin 13,3 g (89-%:nen saanto) N-metyyli-2-kloori-5-nitroasetanilidia keltaisena kiinteänä aineena.

b. N-metyyli-4-amino-2-klooriasetanilidi

Parr-pullossa olevaan 300 ml:n erään absoluuttista etanolia lisättiin 12,55 g (54,9 millimoolia) N-metyyli-2-kloori-5-nitroasetanilidia. Kun typpeä oli kuplitettu liuoksen läpi 15 minuuttia, lisättiin 300 mg platina(IV)oksidia. Pullo asetettiin Parr-laitteeseen ja sitä ravisteltiin 20 minuutin pituisen ajan H_2-atmosfäärissä. Katalyytti pois-

tettiin suodattamalla Celiten läpi ja suodos väkevöitiin tyhjiössä ja näin saatiin 10,25 g (94-%:nen saanto) haluttua aniliinia keltaisena kiinteänä aineena.

N-metyyli-4-amino-2-klooriasetanilidin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla ja näin saatiin haluttua tuotetta, jonka sp. oli 203—204°C.

Esimerkki 27 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(1,3-dioksanyyli)-fenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 193)
110 ml:ssa tolueenia olevaan 3,4 g:n (10 millimoolia) erään N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-formyylifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidiä (yhdiste 94) lisättiin 0,94 g (15 millimoolia) etyleeniglykolia ja katalyyttinen määrä p-tolueenisulfonihappomonohydraattia (0,48 g, 2 millimoolia). Seosta palautusjäähdytettiin 72 tuntia samalla kun siitä poistettiin vesi Dean-Stark -loukkua käyttäen. Liuotin poistettiin tyhjiössä ja jäännös partitioitiin EtOAc:n ja veden kesken. Orgaaniset kerrokset pestiin vedellä ja suolavedellä, kuivattiin $MgSO_4$:n päällä, jonka jälkeen suoritettiin suodatus ja väkevöinti, jolloin jäljelle jäi 4,1 g (105-%:nen saanto) öljymäistä toffeeta muistuttavaa ainetta, joka NMR-analyysin perusteella sisälsi suurimmaksi osaksi tuotetta. Uudelleenkiteytys Et_2O:sta tuotti 1,0 g tätä 1,3-dioksaania vaaleankeltaisena kiinteänä aineena, jonka sp. oli 158—161°C.

Esimerkki 28 N-(5'-isobutyylisulfonyyli-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 202)
a. 4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylitio)asetanilidi
Lisättiin kaliumkarbonaattia (26 g, 188 millimoolia) 50 ml:ssa vedetöntä DMF:ää olevaan 5-asetamido-2-kloori-4-fluoritiofenolin (11,35 g, 52,4 millimoolia) liuokseen ja reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 10 minuutin

pituisen ajan. Tämän jälkeen lisättiin 6,63 ml (57 millimoolia) 1-jodi-2-metyylipropaania ja reaktioseos kuumennettiin 50°C:een 18 tunnin pituiseksi ajaksi. Reaktioseos kaadettiin 200 ml:aan vettä ja sitten se imusuodatettiin, jotta siitä voitaisiin erottaa miltei valkoinen kiinteä aine, joka kuivattiin tyhjiössä, jolloin saatiin 13,31 g (93-%:nen saanto) alkyloitua tuotetta valkeahkona kiinteänä aineena.

b. 4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylisulfonyyli)asetanilidi
Metaklooriperoksibentsoehappoa (7,7 g, 36,6 millimoolia) lisättiin 50 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaan 4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylitio)asetanilidin (4,9 g, 17,8 millimoolia) liuokseen. Kun reaktioseosta oli sekoitettu huoneenlämmössä 2,5 tuntia, lisättiin vielä kerran metaklooriperoksibentsoehappoa (4,6 g, 21,9 millimoolia) ja reaktioseosta sekoitettiin vielä 30 minuuttia ennenkuin se kaadettiin 50 ml:aan vettä. Orgaaninen kerros erotettiin ja suoritettiin peräkkäiset pesut kylläisellä vesipitoisella natriumvetykarbonaatilla (vesipitoinen $NaHCO_3$) (2 x 50 ml), vedellä (1 x 50 ml) ja vesipitoisella $NaHCO_3$:lla (2 x 50 ml). Liuotin poistettiin tyhjiössä ja jäännös liuotettiin 100 ml:aan CH_2Cl_2:ta, jonka jälkeen se pestiin 10-%:lla vesipitoisella natriumsulfiitilla (1 x 100 ml) ja vesipitoisella $NaHCO_3$:lla (1 x 100 ml). Orgaaninen kerros väkevöitiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin 5,5 g keltaista kiinteää ainetta, jonka NMR-analyysin avulla todettiin sisältävän suurimmaksi osaksi haluttua tuotetta. Tätä raakamateriaalia käytettiin seuraavassa reaktiossa.

c. 4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylisulfonyyli)aniliini
Lisättiin väkevää suolahappoa (16,65 ml, 200 millimoolia) vedessä (24,85 ml) ja etanolissa (19,08 ml) olevaan 4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylisulfonyyli)asetanilidin (5,46 g, 17,7 millimoolia) lietteeseen. Reaktioseosta palautusjääh-

dytettiin 2 tuntia, se kaadettiin 200 ml:aan jäitä ja tehtiin vahvasti emäksiseksi lisäämällä 50-%:sta NaOH:ta. Vesifaasi uutettiin Et_2O:lla (2 x 100 ml) ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin vedellä (1 x 100 ml) ja suolavedellä (1 x 100 ml), kuivattiin (Na_2SO_4) ja väkevöitiin tyhjiössä. Saadun ruskean kiinteän aineen (3,8 g, 81-%:nen saanto) osoitettiin NMR:n avulla sisältävän pääkomponenttinaan haluttua aniliinia.

4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylisulfonyyli)aniliinin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla yhdisteen 202, sp. 48—51°C, valmistamiseksi.

Esimerkki 29 N-(5'-bis-asetamidi-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 225)
Parr-pullossa olevaan 100 ml:aan absoluuttista etanolia lisättiin 3,21 g (8,61 millimoolia) N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-nitrofenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaraamihappoa(valmistettu 4'-kloori-2'-fluori-5'-nitroaniliinista ja 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridistä käyttäen esimerkin 1 mukaista menetelmää). Kun liuoksen läpi oli kuplitettu typpeä 15 minuutin ajan, lisättiin 100 mg platina(IV)-oksidia. Pullo asetettiin Parr-laitteeseen ja sitä ravisteltiin 1 tunnin ajan vetyatmosfäärissä. Kiinteät aineet poistettiin suodattamalla Celiten läpi ja suodos väkevöitiin kuivaksi ja näin saatiin 3,1 g (100-%:nen saanto) valkeahkoa kiinteää ainetta, joka sisälsi N-(5'-amino-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaraamihappoa.

Esimerkissä 2 kuvattua menetelmää käyttäen muunnettiin N-(5-amino-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)-glutaraamihappo yhdisteeksi 225, jonka sp. oli 164—160°C.

Esimerkki 30 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(4'',4''-dimetyyli-

2-oksatsolin-2-yyli)fenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaarimidi (yhdiste 227)

a. 2-kloori-4-fluori-5-nitrobentsoyylikloridi

Lisättiin 65 ml:ssa tolueenia olevaan 2-kloori-4-fluori-5-nitrobentsoehapon (4,0 g, 10 millimoolia) liuokseen 2 pisaraa DMF:ää, jonka jälkeen lisättiin 1,8 ml (25 millimoolia) tionyylikloridia. Seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan ja palautusjäähdytystä jatkettiin 18 tuntia, jonka jälkeen se jäähdytettiin huoneenlämpöön ja liuotin poistettiin tyhjiössä, jolloin saatiin 4,0 g (93-%:nen saanto) valkeaa kiinteää ainetta, joka tunnistettiin IR:llä ja NMR:llä halutuksi bentsoyylikloridiksi. Tätä raakamateriaalia käytettiin sellaisenaan seuraavassa vaiheessa.

b. N-(1,1-dimetyyli-2-hydroksietyyli)-2-kloori-4-fluori-5-nitrobentsamidi

Lisättiin CH_2Cl_2:ssa (10 ml) olevaan 2-amino-2-metyyli-1-propanolin (2,4 ml, 2,2 g, 25 millimoolia) jäähdytettyyn (0°C) liuokseen pisaroittain tiputussuppilosta 3,0 g (12 millimoolia) 20 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaa 2-kloori-4-fluori-5-nitrobentsoyylikloridia. Lisäyksen jälkeen seoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön ja tällöin muodostui valkea saostuma. Kun 1,5 tuntia oli kulunut, lisättiin 10 ml vettä ja seos suodatettiin, jolloin saatiin 2,1 g vaaleankeltaista kiinteää ainetta, joka tunnistettiin NMR:llä halutuksi tuotteeksi. Suodos uutettiin EtOAc:lla (3 x 75 ml) ja yhdistetyt orgaaniset faasit pestiin suolavedellä, kylläisellä natriumvetykarbonaatilla, vielä kerran suolavedellä ja kuivattiin tämän jälkeen $MgSO_4$:n päällä. Väkevöinnin jälkeen saatiin vielä 1,0 g lisää tuotetta (3,1 g, 86-%:nen kokonaissaanto).

c. 2-(2'-kloori-4'-fluori-5'-nitrofenyyli)-4,4'dimetyyli-2-oksatsoliini

Lisättiin 30 ml:ssa EtOAc:ta olevaan N-(1,1-dimetyyli-2-

hydroksietyyli)-2-kloori-4-fluori-5-nitrobentsamidin (2,0 g, 6,9 millimoolia) suspensioon pisaroittain 1,6 ml (2,6 g, 22 millimoolia) tionyylikloridia. Saatua kirkasta ja keltaista liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 25 minuuttia, jona aikana muodostui valkea sakka. Reaktioseos käsiteltiin sitten 30 ml:lla 10-%:sta NaOH:ta, joka aiheutti pienen lämmönkehityksen kiinteiden aineiden liuetessa. Vesifaasi uutettiin EtOAc:lla (3 x 25 ml) ja orgaaniset kerrokset pestiin suolavedellä ja kuivattiin ($MgSO_4$). Väkevöinnin jälkeen saatiin 1,85 g (98-%:nen saanto) tuotetta keltaisena kiinteänä aineena.

2-(2'-kloori-4'-fluori-5'-nitrofenyyli)-4,4'dimetyyli-2-oksatsoliini pelkistettiin esimerkissä 13c kuvatulla tavalla vastaavaksi aniliiniksi, joka muunnettiin glutaari-imidiksi (yhdiste 227) käyttäen esimerkeissä 1 ja 2 kuvattuja työskentelytapoja.

Esimerkki 31 6-fluori-3-n-propyyli-5-N-(3-trifluorimetyyli)glutaari-imido))-1,3-bentsoksalin-2(3H)-oni (yhdiste 181)

a. 2-amino-5-fluorifenoli

Lisättiin 50 ml vedetöntä etanolia sisältävässä Parr-pullossa olevaan 500 mg:n erään 10-%:sta palladioitua hiiltä 10 g:n erä (64 millimoolia) 5-fluori-2-nitrofenolia, joka oli 150 ml:ssa etanolia. Pulloon muodostettiin tyhjiö, se täytettiin vedyllä ja sitä ravisteltiin Parr-laitteessa 1 tunnin ajan. Katalyytti poistettiin suodattamalla Celiten® läpi ja suodos haihdutettiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin 7,54 g (93-%:nen saanto) tummaa kiinteää ainetta.

b. 6-fluori-1,3-bentsoksatsolin-2(3H)-oni

Lisättiin 0°C:ssa 150 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaan 5,0 g:n (39,3 millimoolia) erään 2-amino-5-fluorifenolia, 13,4 g (98 millimoolia) kaliumkarbonaattia ja 23 g (47 millimoolia) tolu-

eenissa olevaa 20 paino-%:sta fosgeenia. Kun reaktioseos oli lämmitetty huoneenlämpöön, sitä sekoitettiin vielä tunti ennenkuin reaktio pysäytettiin kaatamalla se 200 ml:aan jäävettä. Kerrokset erotettiin ja vesifaasi uutettiin EtOAc:lla (1 x 100 ml) ennen orgaanisten faasien yhdistämistä ja kuivausta Na_2SO_4:n päällä. Liuotin poistettiin tyhjiössä ja näin saatiin 5,76 g (95-%:nen saanto) haluttua tuotetta ^1H NMR-määrityksellä määritettynä.

c. 6-fluori-3-n-propyyli-1,3-bentsoksatsolin-2(3H)-oni
20 ml:ssa DMF:ää olevaan 670 mg:n (16,74 millimoolia) erään heksaaniseoksella pestyä natriumhydridiä lisättiin 2,33 g (15,22 millimoolia) 40 ml:ssa DMF:ää olevaa 6-fluori-1,3-bentsoksatsolin-2(3H)-onia. Reaktioseosta sekoitettiin 10 minuuttia ennenkuin siihen lisättiin 3,11 g (18,3 millimoolia) 1-jodipropaania ja seosta sekoitettiin tämän jälkeen 3 tuntia huoneenlämmössä. Kun reaktio oli pysäytetty kaatamalla seos 50 ml:aan jäävettä, uutettiin vesifaasi EtOAc:lla (2 x 100 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin vedellä (1 x 100 ml), kuivattiin Na_2SO_4:n päällä ja haihdutettiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin 2,2 g (75-%:nen saanto) alkyloitua tuotetta ruskeana kiinteänä aineena.

d. 6-fluori-5-nitro-3-n-propyyli-1,3-bentsoksatsolin-2(3H)-oni
Lisättiin 25 ml:ssa etikkahappoanhydridiä olevaan 2,0 g:n (10,3 millimoolia) erään 6-fluori-3-n-propyyli-1,3-bentsoksatsolin-2(3H)-onia pisaroittain 2 ml:ssa jääetikkaa oleva 2,3 g:n (24,7 millimoolia) erä 70-%:sta typpihappoa. Kun lisäys oli tehty kokonaan, reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 2 tuntia ja tämän jälkeen seos kaadettiin 50 ml:aan jäävettä. Vesifaasi uutettiin EtOAc:lla (2 x 70 ml) ja yhdistetyt orgaaniset faasit kuivattiin Na_2SO_4:n päällä ja haihdutettiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin

1,66 g (67-%:nen saanto) nitrattua tuotetta keltaisena öljynä.

Edellisessä vaiheessa valmistettu 6-fluori-5-nitro-3-n-propyyli-1,3-bentsoksatsolin-2(3H)-oni pelkistettiin vastaavaksi aniliiniksi esimerkin 17e mukaista työskentelytapaa käyttäen ja aniliinin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla ja tästä saatiin haluttu tuote, jonka sp. oli 148—152°C.

Esimerkki 32 N-(6-fluori-1-n-propyyli-4H-3,1-bentsoksatsin-2(1H)-on-7-yyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 198)

a. 3,1,4-bentsoksatsin-2(1H)-oni

Lisättiin 200 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaan 4,0 g:n (32,5 millimoolia) erään 2-aminobentsyylialkoholia 11,2 g (81,2 millimoolia) kaliumkarbonaattia, jonka jälkeen lisättiin 19,3 g (39 millimoolia) tolueenissa olevaa 20 paino-%:sta fosgeenia. Reaktioseos lämmitettiin hitaasti huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin sitten 5 tuntia. Reaktioseos kaadettiin 200 ml:aan kylläistä $NaHCO_3$:a, kerrokset erotettiin ja orgaaninen faasi kuivattiin Na_2SO_4:n päällä. Väkevöinnistä saatiin 4,55 g (84-%:nen saanto) haluttua tuotetta valkeana kiinteänä aineena.

Tämä 3,1,4-bentsoksatsin-2(1H)-oni muunnettiin halutuksi glutaari-imidiksi (sp. 158—160) esimerkeissä 17c—e ja esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla, paitsi että isobutyylijodidin tilalla käytettiin 1-jodipropaania.

Esimerkki 33 7-fluori-4-epoksipropyyli-6-N-(3-trifluorimetyyli)-glutaari-imido))-2H-1,4-bentsoksatsin-(3(4h)-oni (yhdiste 239)

Lisättiin 50 ml:ssa CH_2Cl_2:ta olevaan 1,0 g:n (2,6 millimoo-

lia) erään 4-allyyli-7-fluori-6-N-(3-trifluorimetyyli)-glutaari-imido))-2H-1,4-bentsoksatsin-(3(4h)-onia (yhdiste 97) 2,45 g (7,8 millimoolia) m-klooriperoksibentsoehappoa. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä yön yli ja sen jälkeen se kaadettiin 50 ml:aan kylläistä $NaHCO_3$:a. Kerrokset erotettiin ja orgaaninen faasi kuivattiin Na_2SO_4:n päällä, ennen kuin se haihdutettiin kuiviin tyhjiössä. Raakatuote käsiteltiin kromatografisesti preparatiivisellä levykromatografialla käyttäen heksaaniseos/EtOAc -seosta, joka oli valmistettu suhteessa 60/40 ja tästä saatiin 400 mg (38-%:nen saanto) haluttua epoksidia kirkkaana öljynä.

Yhdiste 245 valmistettiin edellistä työskentelytapaa käyttäen paitsi että lähtöaineena oli N-(5'allyylioksi-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 9) ja reaktioseosta palautusjäähdytettiin yön yli $CHCl_3$:ssa.

Esimerkki 34 N-(4'kloori-5'-(3,3-dikloori-allyylioksi)-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 244)
Lisättiin 5 ml:aan vettä liuotettua kaliumhydroksidia (1,95 g, 34,8 millimoolia) 40 ml:ssa dimetyylisulfoksidia olevaan 5-amino-2-kloori-4-fluorifenoliin (5,65 g, 34,8 millimoolia). Saatua seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 18 tuntia, jonka jälkeen se kaadettiin 100 ml:aan vettä ja uutettiin Et_2O:lla (2 x 100 ml), kuivattiin Na_2SO_4:n päällä ja suodatettiin ohuen neutraalin alumiinioksidikerroksen läpi Et_2O:lla (3 x 50 ml:n huuhteluerät). Suodos väkevöitiin tyhjiössä ja tästä saatiin 7,56 g (74-%:nen saanto) ruskeaa öljyä, joka sisälsi suurimmaksi osaksi haluttua tuotetta ^1H NMR-määrityksellä todettuna.

Tämän raakatuotteena saadun aniliinin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimer-

keissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla ja tästä saatiin haluttua tuotetta, jonka sp. oli 106—-108°C.

Yhdiste 240 valmistettiin käyttäen samaa valmistustapaa kuin mitä tässä esimerkissä käytettiin, paitsi että alkyloiva aine oli 2-kloori-1-buteeni. Yhdiste 243 valmistettiin samoin tällä menetelmällä, mutta alkyloivana aineena oli propargyylibromidi ja aniliinin annettiin reagoida 3-(difluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin sijaan.

Esimerkki 35 N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-nitrofenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 222)

a. 4-kloori-2-fluori-5-nitroasetanilidi

Pyöreäpohjaiseen kolmikaulaiseen ja 500 ml:n vetoiseen pulloon, joka oli varustettu mekaanisella sekoittajalla, tuotiin 4-kloori-2-fluoriasetanilidia (56 g, 0,3 moolia) ja väkevää H_2SO_4:ää (100 ml). Pitäen seosta 0°C:ssa lisättiin savuavaa typpihappoa (21 g, 0,33 moolia) 30 minuutin aikana ja reaktioseos kaadettiin sitten 2 litraan jäitä. Kun jää oli sulanut, kiinteä tuote kerättiin talteen suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin tyhjiössä ja näin saatiin 44 g (63-%:nen saanto) nitrattua materiaalia kullanruskeana kiinteänä aineena.

b. 4-kloori-2-fluori-5-nitroaniliini

Seosta, jossa oli 4-kloori-2-fluori-5-nitroasetanilidia (10,88 g, 46,8 millimoolia), 50,4 ml etanolia, 65,7 ml vettä ja 43,8 ml (526 millimoolia) väkevää suolahappoa palautusjäähdytettiin 1 tunnin pituisen ajan, jonka jälkeen se kaadettiin 300 ml:aan jäitä. Vesifaasi tehtiin vahvasti emäksiseksi lisäämällä 50-%:sta vesipitoista natriumhydroksidia ja suoritettiin uutto 2 x 200 ml:lla Et_2O:ta. Yhdistetyt orgaaniset kerrokset pestiin vedellä (200 ml) ja suolavedellä (200 ml) ja kuivattiin sitten Na_2SO_4:n päällä ja

väkevöitiin kuivaksi tyhjiössä ja näin saatiin lopuksi 8 g (90-%:nen saanto) haluttua aniliinia keltaisena kiinteänä aineena.

Tämän aniliinin annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)-glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla halutun glutaari-imidin, sp. 164—167°C, muodostamiseksi.

Esimerkki 36 N-(5'isobutyylisulfoksi-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi (yhdiste 246) Lisättiin 0°C:een jäähdytettyyn, 30 ml:ssa etanolia olevaan 4-kloori-2-fluori-5-(isobutyylitio)asetanilidin (1,04 g, 3,8 millimoolia) liuokseen 6 ml:ssa vettä oleva erä natriumperjodaattia (1,29 g, 6,0 millimoolia). Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin 18 tuntia. Kiinteät aineet poistettiin imusuodatuksella ja suodos liuotettiin 75 ml:aan CH_2Cl_2:ta, jonka jälkeen tämä seos pestiin vedellä (50 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin Na_2SO_4:n päällä ja väkevöitiin kuivaksi ja tästä saatiin 1 g (90-%:nen saanto) haluttua sulfoksidia valkeana kiinteänä aineena.

Esimerkin 28c mukaista menetelmää käytettiin vastaavan aniliinin valmistamiseksi ja näin saadun yhdisteen annettiin reagoida 3-(trifluorimetyyli)glutaarihappoanhydridin kanssa esimerkeissä 1 ja 2 kuvatulla tavalla halutun glutaari-imidin, sp. 133—134°C, muodostamiseksi.

Tämän keksinnön mukaiset yhdisteet ovat laajakirjoisia herbisidejä ja niitä voidaan käyttää edullisesti yksisirkkaisten ja/tai kaksisirkkaisten rikkakasvien valikoivaan torjuntaan maataloudessa tavattavilla viljelmillä ja puutarhaviljelyksillä, metsätaloudessa, hedelmätarhoissa, turpeessa, viinitarhoissa tai kaikkien rikkakasvien torjuntaan.

Tämän keksinnön mukaiset yhdisteet ovat valikoivia tai ei-valikoivia sen mukaan, millaista määrää käytetään, mitkä ovat ne kasviyhdistelmät, joihin niitä käytetään ja käytetäänkö niitä ennen maanpäällisten kasvinosien ilmaantumista vai tämän jälkeen. Nämä muuttujat ovat ammattimiehen hallittavissa. Nämä aineet ovat suurina määrinä ei-valikoivia, kun taas pieninä määrinä niillä on taipumusta olla valikoivia. Esimerkiksi eetteri- ja tioeetteriglutaari-imidiyhdisteet ovat aktiivisia sekä ennen maanpäällisten kasvinosien ilmaantumista että sen jälkeen ja niille on ominaista vehnän maanpäällisten kasvinosien ilmaantumisen jälkeinen torjuntakyky kaksisirkkaisia vastaan; glutaari-imidiestereille on ominaista kaksi- ja yksisirkkaisten torjuntakyky sekä ennen maanpäällisten kasvinosien ilmaantumista että tämän jälkeen, jolloin kaksisirkkaisten torjumiseksi tarvitaan pienempi annos kuin mitä tarvitaan yksisirkkaisia vastaan; ja heterosyklisille glutaari-imideille on ominaista valikoivuus ennen maanpäällisten kasvinosien ilmaantumista ja sen jälkeen viljyksillä, kuten vehnä-, maissi-, riisi-, soijapapu-, auringonkukka-, maapähkinä- ja puuvillaviljelyksillä, kuitenkaan näihin rajoittumatta.

Tässä hakemusjulkaisussa kuvattuja glutaari-imidejä voidaan käyttää mikä tahansa määrä, joka on riittävä haitallisten kasvien torjumiseksi. Tämän keksinnön mukaisten herbisidien käyttömäärä on noin 0,000 11—13,6 kg hehtaaria kohti ja edullisesti noin 0,0011—5,6 kg glutaari-imidiyhdistettä hehtaaria kohti. Edullisimmin glutaari-imidiyhdistettä käytetään määrä, joka on noin 0,0022—2,2 kg hehtaaria kohti.

Tämän keksinnön mukaiset yhdisteet ovat käyttökelpoisia sekä ennen maanpäällisten kasvinosien ilmaantumista että sen jälkeen käytettäviä herbisidejä. Ennen maanpäällisten kasvinosien ilmaantumista käytettäviä herbisidejä voidaan

levittää maanpinnalle tai ne voidaan muokata maan sisään. Maanpäällisten kasvinosien ilmaantumisen jälkeen käytettävät herbisidit ovat niitä herbisidejä, joita levitetään sekä sen jälkeen kun kasvit ovat tulleet näkyville että koko kasvukauden aikana. Tämän keksinnön mukaisia glutaari-imidejä voidaan levittää maan pinnalle ennen kasvien ilmaantumista tai ne voidaan muokata maahan tai muuhun kasvualustaan ennen kylvöä. Tämä muokkauksen mukana antaminen voidaan suorittaa millä tahansa käyttökelpoisella tavalla, mukaanlukien yksinkertaisen maahan sekoittamisen, glutaari-imidin levittämisen maan pinnalle ja sen jälkeisen lautas- tai piikkiäestyksen haluttuun syvyyteen tai käyttämällä nestemäistä kantajaa tarpeellisen tunkeutuvuuden ja imeytymisen aikaansaamiseksi.

Tämän keksinnön mukainen glutaari-imidi voidaan levittää kasvualustaan maanpäällisten kasvinosien ilmaantumisen jälkeen tai käsiteltäviin kasveihin joko yksinään tai, kuten yleensä tehdään, komponenttina herbisidikoostumuksessa, joka myös käsittää maanviljelyksessä hyväksyttävän kantaja-aineen. Glutaari-imidin pitoisuus herbisidikoostumuksessa voi vaihdella alueella, joka alkaa noin 0,000 1 %:sta, edullisesti noin 1 %:sta ja ulottuu noin 98 %:iin.

Maanviljelyksessä hyväksyttävällä kantaja-aineella tarkoitetaan mitä tahansa ainetta, jota voidaan käyttää herbisidisen yhdisteen liuottamiseksi, dispergoimiseksi tai diffusoimiseksi koostumukseen herbisidisen yhdisteen tehokkuutta vahingoittamatta ja jolla ei itsellään ole vahingollisia vaikutuksia maaperään, välineisiin, viljelmiin tai maatalousympäristöön. Tämän keksinnön mukaisten glutaari-imidien seoksia voidan myös käyttää missä tahansa näissä herbisidisissä formulaatioissa. Tämän keksinnön mukaiset herbisidiset koostumukset voivat olla joko kiinteitä tai nestemäisiä koostumuksia tai liuoksia. Glutaari-imidit voi-

daan formuloida esimerkiksi kostutettaviksi jauheiksi, liuoksiksi, emulsifioituviksi tiivisteiksi, pölytteiksi, rakeistetuiksi formulaatioiksi, aerosoleiksi, veteen dispergoituviksi rakeistetuiksi formulaatioiksi tai juokseviksi tiivisteiksi, jotka ovat alan ammattimiesten tiedossa. Näissä formulaatioissa yhdisteisiin lisätään nestemäinen tai kiinteä kantaja-aine ja niihin liitetään mukaan haluttaessa sopivia pinta-aktiivisia aineita tai emulgoivia aineita. Esimerkkeihin liuottimista, jotka ovat käyttökelpoisia tätä keksintöä käytettäessä, kuuluvat vesi, alkoholit, ketonit, aromaattiset hiilivedyt, halogenoidut hiilivedyt, dimetyyliformamidi, dioksaani, dimetyylisulfoksidi ja näitä vastaavat liuottimet. Näiden liuottimien seoksia voidaan myös käyttää.

Tavallisesti on haluttua se, että erityisesti sovellutuksissa, jotka koskevat maanpäällisten kasvinosien ilmestymisen jälkeisiä sovellutuksia, mukaan lisätään lisäaineita, kuten kosteutusaineita, leviämistä edistäviä aineita, dispergointiaineita, tarttumista edistäviä aineita, liimoja ja näitä vastaavia aineita maataloudessa harjoitettavan käytännön mukaisesti. Esimerkkejä tällä alalla tavallisesti käytettävistä lisäaineista on saatavissa kustantajan John W. McCutcheon Inc. julkaisusta "Detergents and Emulsifiers Annual".

Tämän keksinnön mukaisia glutaari-imidejä voidaan myös sekoittaa lannoitteisiin tai lannoitemateriaaleihin ennen niiden käyttöä. Yhdentyyppisessä kiinteässä lannoitekoostumuksessa, jossa glutaari-imidejä voidaan käyttää, voidaan lannoite- tai lannoitteen ainesosien partikkelit, kuten ammoniumsulfaatti, ammoniumnitraatti tai ammoniumfosfaatti, päällystää yhdellä tai useammalla glutaari-imidillä. Kiinteä glutaari-imidi ja kiinteä lannoitemateriaali voidaan myös sekoittaa sekoituslaitteessa tai ne voidaan liittää

mukaan lannoitteisiin rakeisina formulaaatioina. Voidaan käyttää mitä tahansa glutaari-imidin ja lannoitteen keskinäistä suhdetta, joka soveltuu käsiteltäville kasveille ja rikkakasveille.

Tämän keksinnön mukaisia glutaari-imidejä voidaan levittää herbisidiruiskutteina yleisesti käytetyillä ruiskutusmenetelmillä, kuten tavanomaisina suuritilavuuksisina hydraulisina ruiskutteina, pienitilavuuksisina ruiskutteina, paineilmaruiskutteena, ilmaruiskutteena ja sumutteina. Joitakin sovellutuksia varten voidaan yhdistää kaksi tai useampi tämän keksinnön mukaisista glutaari-imideistä, jolloin tästä saadaan lisäetuja ja parempi tehokkuus. Kun käytetään tämän keksinnön mukaisten glutaari-imidien seoksia, kunkin yhdisteen suhteellinen osuus riippuu näiden yhdisteiden seoksessa olevasta suhteellisesta tehokkuudesta käsiteltävien kasvien suhteen.

Joitakin sovellutuksia varten tämän keksinnön mukaisiin glutaari-imideihin voidaan lisätä yhtä tai useampaa herbisidiä, jolloin tästä saadaan lisäetuja ja parempi tehokkuus. Kun käytetään herbisidien seoksia, näissä käytettävät suhteelliset osuudet riippuvat näiden yhdisteiden seoksessa olevasta suhteellisesta tehokkuudesta käsiteltävien kasvien suhteen. Esimerkkejä muista herbisideistä, joita voidaan yhdistää tämän keksinnön mukaisiin glutaari-imideihin ovat:

Karboksyylihappojohdannaiset
2,3,6-triklooribentsoehappo ja sen suolat,
2,3,5,6-tetraklooribentsoehappo ja sen suolat,
2-metoksi-3,5,6-triklooribentsoehappo ja sen suolat,
2-metoksi-3,6-diklooribentsoehappo ja sen suolat,
2-metyyli-3,6-diklooribentsoehappo ja sen suolat,

2,3-dikloori-6-metyylibentsoehappo ja sen suolat,
2,4-dikloorifenoksietikkahappo ja sen suolat ja esterit,
2,4,5-trikloorifenoksietikkahappo ja sen suolat ja esterit,
2-metyyli-4-kloorifenoksietikkahappo ja sen suolat ja esterit,
2-(2,4,5-trikloorifenoksi)propionihappo ja sen suolat ja esterit,
4-(2,4-dikloorifenoksi)voihappo ja sen suolat ja esterit,
4-(2-metyyli-4-kloorifenoksi)voihappo ja sen suolat ja esterit,
2,3,6-trikloorifenyylietikkahappo ja sen suolat,
3,6-endoksoheksahydroftaalihappo ja sen suolat,
2,3,5,6-tetraklooridimetyylitereftalaatti,
trikloorietikkahapppo ja sen suolat,
2,2-diklooripropionihappo ja sen suolat,
2,3-dikloori-isovoihappo ja sen suolat,
2-(4-isopropyyli-4-metyyli-5-okso-2-imidatsolin-2-yyli)-isopropyyliammoniumnikotinaatti,
2-(4,5-dihydro-4-metyyli-4-(1-metyylietyyli)-5-okso-1H-imidatsol-2-yyli)-3-kinoliinikarboksyylihappo,
2-(4,5-dihydro-4-metyyli-4-(1-metyylietyyli)-5-okso-1H-imidatsol-2-yyli)-m-toluiinihappometyyliesteri ja 2-(4,5-dihydro-4-metyyli-4-(1-metyylietyyli)-5-okso-1H-imidatsol-2-yyli)-p-toluiinihappometyyliesteri,
N-(fosfonometyyli)glysiinin isopropyyliammoniumsuola,
(3,5,6-trikloori(2-pyridinyyli)oksi)etikkahappo,
3,7-dikloori-8-kinoliinikarboksyylihappo,
ammonium-dl-homoalanin-4-yyli(metyyli)fosfinaatti,

Karbaamihappojohdannaiset
N,N-di(n-propyyli)tiolietyylikarbamaatti,
N,N-di(n-propyyli)tioli-n-propyylikarbamaatti,
N-etyyli-N-(n-butyyli)tiolietyylikarbamaatti,
N-etyyli-N-(n-butyyli)tioli-n-propyylikarbamaatti,
N,N-dietyyliditio-2-klooriallyylikarbamaatti,

N-metyyliditiokarbaamihapposuolat,
1-heksametyleeni-iminietyylikarbotiolaatti,
N-fenyyli-isopropyylikarbamaatti,
N-(m-kloorifenyyli)isopropyylikarbamaatti,
4-kloori-2-butynyyli-N-(m-kloorifenyyli)karbamaatti,
N-(3,4-dikloorifenyyli)metyylikarbamaatti,
dinitro-o-(sek. butyyli)fenoli ja sen suolat,
pentakloorifenoli ja sen suolat
S-(4-klooribentsyyli)-N,N-dietyylitiolikarbamaatti,

Substutituoidut ureat
2-kloori-N-((4-metoksi-6-metyyli-1,3,5-triatsin-2-yyli)-aminokarbonyyli)bentseenisulfonamidi,
3-(3,4-dikloorifenyyli)-1,1-dimetyyliurea,
3-fenyyli-1,1-dimetyyliurea,
3-(3,4-dikloorifenyyli)-3-metoksi-1,1-dimetyyliurea,
3-(4-kloorifenyyli)-3-metoksi-1,1-dimetyyliurea,
3-(3,4-dikloorifenyyli)-1-n-butyyli-1-metyyliurea,
3-(3,4-dikloorifenyyli)-1-metoksi-1-metyyliurea,
3-(4-kloorifenyyli)-1-metoksi-1-metyyliurea,
3-(3,4-dikloorifenyyli)-1,1,3-trimetyyliurea,
3-(3,4-dikloorifenyyli)dietyyliurea,
dikloraaliurea,
(((((4,6-dimetyyli-2-pyrimidinyyli)amino)karbonyyli)amino)-sulfonyyli)metyylibentsoaatti,
N-((6-metoksi-4-metyyli-1,3,5-triatsin-2-yyli)aminokarbonyyli)-2-(2-kloorietoksi)bentseenisulfonamidi,
2-((((4-kloori-6-metoksipyrimidin-2-yyli))aminokarbonyyli)-amino)sulfonyyli)bentsoehapon etyyliesteri,
2-(((((4-metoksi-6-metyyli-1,3,5-triatsin-2-yyli)amino)-karbonyyli)amino)sulfonyyli)metyylibentsoaatti,
3-(((((4-metoksi-6-metyyli-1,3,5-triatsin-2-yyli)amino)-karbonyyli)amino)sulfonyyli)metyyli-2-tiofeenikarboksylaatti,
(((((4,6-dimetoksipyrimidin-2-yyli)amino)karbonyyli)-

amino)sulfonyyli)metyyli)metyylibentsoaatti,
2-((((4-metoksi-6-metyyli-1,3,5-triatsin-2-yyli)metyyli-
amino)karbonyyli)amino)sulfonyyli)metyylibentsoaatti,

Substituoidut triatsiinit
2-kloori-4,6-bis(etyyliamino)-s-triatsiini,
2-kloori-4-etyyliamino-6-isopropyyliamino-s-triatsiini,
2-kloori-4,6-bis(metoksi-n-propyyliamino)-s-triatsiini,
2-metoksi-4,6-bis(isopropyyliamino)-s-triatsiini,
2-kloori-4-etyyliamino-6-(3-metoksi-n-propyyliamino)-s-tri-
atsiini,
2-metyylimerkapto-4,6-bis(isopropyyliamino)-s-triatsiini,
2-metyylimerkapto-4,6-bis(etyyliamino)-s-triatsiini,
2-metyylimerkapto-4-etyyliamino-6-isopropyyliamino-s-tri-
atsiini,
2-kloori-4,6-bis(isopropyyliamino)-s-triatsiini,
2-metoksi-4,6-bis(etyyliamino)-s-triatsiini,
2-metoksi-4-etyyliamino-6-isopropyyliamino-s-triatsiini,
2-metyylimerkapto-4-(2-metoksietyyliamino-6-isopropyyli-
s-triatsiini,
4-amino-6-(t-butyyli)-3-(metyylitio)-1,2,4-triatsin-5(4H)-
oni,

Difenyylieetterijohdannaiset
2,4-dikloori-4'-nitrodifenyylieetteri,
2,4,6-trikloori-4'-nitrodifenyylieetteri,
2,4-dikloori-6-fluori-4'-nitrodifenyylieetteri,
3-metyyli-4'-nitrodifenyylieetteri,
3,5-dimetyyli-4'-nitrodifenyylieetteri,
2,-4'-nitro-4-trifluorimetyyli)difenyylieetteri,
2,4-dikloori-3'-metoksi-4'-nitrodifenyylieetteri,
5-(2-kloori-4-(trifluorimetyyli)fenoksi)-2-nitrobentsoaatin
natriumsuola,
2-kloori-1-(3-etoksi-4-nitrofenoksi)-4-trifluorimetyyli)-
bentseeni,

5-(2-kloori-4-(trifluorimetyyli)fenoksi)-2-nitrobentsoaatin 1-(karboetoksi)etyylijohdannainen,
5-(2-kloori-4-(trifluorimetyyli)fenoksi)-N-(metyylisulfonyyli)-2-nitrobentsamidi,

Anilidit
2-kloori-N-(2-etyyli-6-metyylifenyyli)-N-(2-metoksi-1-metyylietyyli)asetamidi,
2-kloori-2'-6'-dietyyli-N-(2-propyylioksietyyli)-asetanilidi,
N-(3,4-dikloorifenyyli)propionamidi,
N-(3,4-dikloorifenyyli)metakryyliamidi,
N-(3-kloori-4-metyylifenyyli)-2-metyylipentaaniamidi,
N-(3,4-dikloorifenyyli)trimetyyliasetamidi,
N-(3,4-dikloorifenyyli)alfa,alfa-dimetyylivaleramidi,
N-isopropyyli-N-fenyyliklooriasetamidi,
N-n-butoksimetyyli-N-(2,6-dietyylifenyyli)klooriasetamidi,
N-metoksimetyyli-N-(2,6-dietyylifenyyli)klooriasetamidi,

Oksifenoksiherbisidit
2-(4-(2,4-dikloorifenoksi)fenoksi)metyylipropionaatti,
2-(4-(3-kloori-5-(trifluorimetyyli)-2-pyridinyylioksi)-fenoksi)metyylipropanoaatti,
(R)-2-(4-(5-(trifluorimetyyli)-2-pyridinyylioksi)-fenoksi)butyylipropionaatti,
2-(4-((6-kloori-2-bentsoksatsolyl)oksi)fenoksi)etyylipropionaatti,
2-(4-((5-(trifluorimetyyli)-2-pyridinyl)oksi)-fenoksi)butyylipropionaatti,
2-(4-((6-kloori-2-kinoksalinyl)oksi)fenoksi)propionihapon etyyliesteri,

Urasiilit
5-bromi-3-s-butyyli-6-metyyliurasiili,
5-bromi-3-sykloheksyyli-1,6-dimetyyliurasiili,

3-sykloheksyyli-5,6-trimetyleeniurasiili,
5-bromi-3-isopropyyli-6-metyyliurasiili,
3-tert-butyyli-5-kloori-6-metyyliurasiili,

Nitriilit
2,6-diklooribentsonitriili, difenyyliasetonitriili,
3,5-dibromi-4-hydroksibentsonitriili,
3,5-dijodi-4-hydroksibentsonitriili,

Muut orgaaniset herbisidit
2-kloori-N,N-diallyyliasetamidi,
N-(1,1-dimetyyli-2-propynyyli)-3,5-diklooribentsamidi,
maleiinihapon hydratsidi,
3-amino-1,2,4-triatsoli,
mononatriummetaaniarsonaatti,
dinatriummetaaniarsonaatti,
N,N-dimetyyli-alfa,alfa-difenyyliasetamidi,
N,N-di(n-propyyli)-2,6-dinitro-4-(trifluorimetyyli)-aniliini,
N,N-di(-n-propyyli)-2,6-dinitro-4-metyylianiliini,
N,N-di(n-propyyli)-2,6-dinitro-4-metyylisulfonyylianiliini,
O-(2,4-dikloorifenyyli)-O-metyyli-isopropyylifosforamidotioaatti,
4-amino-3,5,6-triklooripikoliinihappo,
2,3-dikloori-1,4-naftokinoni,
di(metoksitiokarbonyyli)sisulfidi,
3-(1-metyylietyyli)-1H-2,1,3-bentsotiadiatsin-(4)3H-oni-2,2-dioksidi,
6,7-dihydroodipyridoli(1,2-a:2',1'-c)pyratsidi-iumsuolat
1,1'-dimetyyli-4,4'bipyridiniumsuolat,
3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimetyyli-2-tio-2H-1,3,5-tiadiatsiini,
2-(1-(etoksi-imino)butyyli)-5-(2-(etyylitio)propyyli)-3-hydroksi-2-sykloheksen-1-oni,
2-(2-kloorifenyyli)metyyli-4,4-dimetyyli-3-isoksatsolidino-

ni,
N-(1-etyylipropyyli)-3,4-dimetyyli-2,6-dinitrobentsamidi,
4-kloori-5-(metyyliamino)-2-(α,α,α-trifluori-m-toluyyli)-3(2H)-pyridatsinoni ja
2-(3,5-dikloorifenyyli)-2-(2,2,2-trikloorimetyyli)-oksiraani.

Tämän keksinnön mukaisten glutaari-imidien herbisidinen aktiivisuus useita yleisiä rikkakasveja vastaan arvioitiin käyttäen kasvihuonetestausmenetelmää. Jäljempänä kuvattuja menetelmiä käyttäen arvioitiin tämän keksinön mukaisten glutaari-imidien torjuntakyky rikkakasveja vastaan, jotka olivat:

Yksisirkkaiset:

'barnyardheinä', hirssin sukuinen heinä:	
(Barnyardgrass (BYG))	Echinochloa crus-galli
Digitaria-suvun heinä:	
(Crabgrass CRB))	Digitaria sanguinilis
puntarpää:	
(Foxtail (FOX))	Setaria viridis
johnsonheinä:	
(Johnsongrass (JON))	Sorghum halepense
nurmipuntarpää:	
(Meadow foxtail (MF))	Alopecurus pratensis
maakastanja:	
(Nutsedge (NUT))	Cyperus esculentus
villikaura:	
(Wild oat (WO))	Avena fatua

Kaksisirkkaiset

karvarusokki:	
(Beggartick (BID))	Bidens pilosa
sappiruoho:	
(Cocklebur (CKL))	Xanthium strumarium
päivänsini:	

(Morningglory (MG))	Ipomoea lacunosa
koiso	
(Nightshade (NS))	Solanum nigrum
viherrevonhäntä:	
(Pigweed (PIG))	Amaranthus retroflexus
ukontatar:	
(Smartweed (SMT))	Polygonum lapathifolium
kelta-aulio:	
(Velvetleaf (VEL))	Abutilon theophrasti

Käytettiin seuraavia koemenetelmiä. Valittujen kasvien siemenet istutettiin laatikkoihin tai ruukkuihin. Testeissä, joissa tutkittiin vaikutuksia ennen näkyvien kasvinosien ilmaantumista, ruiskutettiin testattavat yhdisteet suoraan mullan pintaan. Laatikoita tai ruukkuja kasteltiin sitten päältäpäin. Testeihin, joissa tutkittiin aineiden vaikutuksia näkyvien kasvinosien ilmaantumisen jälkeen, siementen annettiin itää ja kasvaa 10—21 päivää. Kukin testikasvisarja valittiin yhdenmukaisuuden, koon ja kehitysvaiheen perusteella. Testikasvit käsiteltiin sitten testattavalla yhdisteellä. Näkyvien kasvinosien ilmaantumisen jälkeen tapahtuviin testeihin kuuluvia kasveja kasteltiin pelkästään alustaa kastelemalla.

Arvioitava yhdiste liuotettiin sopivaan liuottimeen, tavallisesti asetoniin, ja se ruiskutettiin laatikoiden tai ruukkujen päälle käyttäen kantaja-aineen tilavuutena tilavuutta, joka vastasi 0,23 tai 0,47 l/m^2, ja annosmäärää, joka vastasi taulukossa esitettyä määrää (kg/ha). Kasvin kasvun tila tarkastettiin noin 10—21 päivää testattavalla yhdisteellä suoritetun käsittelyn jälkeen. Kukin laji arvioitiin mitta-asteikolla, joka oli 0—100, jossa 0 tarkoittaa aktiivisuuden puuttumista ja 100 tarkoittaa täydellistä torjunta-aktiivisuutta. Taulukoissa 6 ja 7 on esitetty tulokset, jotka on saatu testattavien yhdisteiden esitetyillä käsittelymäärillä.

Taulukko 6 : Herbisidinen aktiivisuus

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
1	2,2	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,2	jälkeen	100	100	100	100	-	100	100	99	98	100
2	2,2	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,2	jälkeen	100	100	100	100	-	100	100	99	5	100
3	2,2	ennen	100	100	100	100	-	100	100	100	80	99
	2,2	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	99	80	90
4	2,2	ennen	0	100	100	100	100	100	100	85	10	90
	2,2	jälkeen	99	100	100	100	100	100	100	65	10	70
5	1,1	ennen	71	100	100	100	100	100	100	100	65	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	99	100	90	90	100
6	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	98	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	0	60
7	1,1	ennen	100	100	100	100	100	99	100	100	0	100
	1,1	jälkeen	100	99	100	100	100	100	100	100	0	35
8	1,1	ennen	0	90	0	100	15	41	98	0	0	0
	1,1	jälkeen	45	15	100	100	100	45	75	15	0	35
9	2,2	ennen	75	100	100	100	-	100	100	90	80	90
	2,2	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	70	65	100
10	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	30	100
	1,1	jälkeen	71	100	100	100	100	100	100	100	100	100
11	1,1	ennen	0	0	0	100	0	0	21	15	0	0
	1,1	jälkeen	70	60	95	100	100	15	25	5	0	0
12	1,1	ennen	0	100	100	100	100	99	100	95	80	98
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	98	10	100
13	4,5	ennen	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4,5	jälkeen	15	45	100	45	15	10	30	10	0	10
14	4,5	ennen	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4,5	jälkeen	0	100	100	100	0	100	100	98	45	98
15	4,5	ennen	0	0	100	100	100	10	100	20	0	0
	4,5	jälkeen	5	35	20	60	10	15	90	10	0	5
16	4,5	ennen	0	95	100	100	0	0	95	0	0	27
	4,5	jälkeen	0	80	100	100	10	20	100	10	0	10
17	4,5	ennen	100	100	100	100	100	100	100	98	100	75
	4,5	jälkeen	100	100	100	100	100	100	99	25	65	65

Taulukko 6 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
18	4,5	ennen	0	100	100	100	50	100	100	70	98	65
	4,5	jälkeen	35	55	100	100	98	85	100	10	80	10
19	4,5	ennen	0	90	100	100	0	45	100	0	20	25
	4,5	jälkeen	100	90	98	100	20	100	100	25	10	85
20	4,5	ennen	0	0	100	100	50	0	0	0	0	0
	4,5	jälkeen	100	20	100	100	100	90	100	20	10	15
21	4,5	ennen	31	61	100	100	100	0	100	0	0	0
	4,5	jälkeen	15	10	100	95	100	0	0	0	0	0
22	4,5	ennen	98	100	100	100	100	100	100	80	75	51
	4,5	jälkeen	55	55	100	100	85	20	100	5	45	5
23	4,5	ennen	0	0	100	100	0	90	100	15	0	0
	4,5	jälkeen	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0
24	1,1	ennen	0	100	100	100	100	70	100	85	70	10
	1,1	jälkeen	100	99	100	100	100	40	100	20	10	20
25	1,1	ennen	0	100	100	100	100	99	100	85	85	90
	1,1	jälkeen	40	100	100	100	100	100	100	30	10	25
26	4,5	ennen	0	0	100	15	0	15	100	20	0	0
	4,5	jälkeen	15	15	90	100	35	0	15	5	0	0
27	4,5	ennen	0	0	100	20	-	75	100	51	0	20
	4,5	jälkeen	0	70	100	35	100	70	45	15	0	15
28	4,5	ennen	0	90	100	100	100	98	100	95	25	85
	4,5	jälkeen	0	5	100	100	100	5	5	0	0	0
29	2,2	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,2	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	85	95	99
30	1,1	ennen	0	100	100	100	100	100	100	80	85	80
	1,1	jälkeen	45	100	90	100	100	95	95	40	0	45
31	4,5	ennen	0	0	100	100	-	50	100	85	-	0
	4,5	jälkeen	0	0	5	0	-	0	0	0	0	0
32	4,5	ennen	0	15	100	100	80	75	100	0	60	21
	4,5	jälkeen	0	5	10	5	10	0	0	0	0	0
34	4,5	ennen	0	5	100	100	0	75	100	5	5	0
	4,5	jälkeen	5	45	90	100	98	20	15	5	0	5

Taulukko 6 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
35	4,5	ennen	0	0	-	100	0	0	21	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0
36	4,5	ennen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	20	15	25	0	10	5	0	0	0
37	4,5	ennen	0	0	0	21	51	21	51	51	51	61
	4,5	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38	1,1	ennen	0	0	100	100	100	60	100	25	0	15
	1,1	jälkeen	5	10	15	10	10	0	0	0	0	0
39	4,5	ennen	0	0	-	45	0	0	0	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	4,5	ennen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
41	1,1	ennen	0	100	-	100	100	98	100	100	0	98
	1,1	jälkeen	100	70	100	100	100	80	75	15	10	65
42	4,5	ennen	0	15	0	100	70	0	85	0	10	0
	4,5	jälkeen	15	25	10	5	10	10	25	0	0	5
43	2,2	ennen	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100
	2,2	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100
44	1,1	ennen	0	50	100	100	100	100	100	15	100	75
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	80	100	70	0	30
45	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	99	55	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	99	85	70	20	85
46	1,1	ennen	15	70	100	100	100	100	100	90	100	80
	1,1	jälkeen	100	80	100	100	100	80	60	45	10	25
47	1,1	ennen	10	100	100	100	100	98	100	45	11	90
	1,1	jälkeen	90	90	100	100	100	20	5	5	5	15
48	1,1	ennen	0	90	100	100	100	85	100	15	0	60
	1,1	jälkeen	95	90	100	100	100	25	10	10	0	10
49	4,5	ennen	0	0	-	90	20	0	15	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	10	0	0	-	0	0	0	0	0
50	1,1	ennen	0	100	100	100	100	95	100	80	0	10
	1,1	jälkeen	100	100	70	100	100	80	40	30	0	20

Taulukko 6 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
51	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	80	65	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	45	100
53	1,1	ennen	61	100	100	100	100	25	100	75	20	15
	1,1	jälkeen	100	20	98	100	95	10	35	0	0	10
54	1,1	ennen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	0	100	100	100	100	95	15	0	0	10
55	4,5	ennen	0	85	100	20	90	0	15	0	0	0
	4,5	jälkeen	80	100	100	100	100	45	40	5	0	5
56	1,1	ennen	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	80	100	100	100	100	100	35	90	10	60
57	1,1	ennen	0	100	0	100	100	0	0	-	0	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	90	20	25	0	0	0
58	1,1	ennen	0	20	100	100	25	0	0	-	0	0
	1,1	jälkeen	5	80	65	70	100	0	0	25	0	0
59	1,1	ennen	0	0	100	100	0	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	75	100	15	70	10	0	0
60	1,1	ennen	51	100	100	100	100	70	100	90	0	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	20	25
61	1,1	ennen	0	0	0	50	0	0	85	0	0	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	30	45
62	1,1	ennen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	98	70	100	100	85	90	100	35	0	0
63	4,5	ennen	0	0	0	100	100	0	75	0	0	10
	4,5	jälkeen	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
64	2,2	ennen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2,2	jälkeen	-	0	85	15	100	15	0	0	0	0
65	2,2	ennen	-	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	2,2	jälkeen	30	30	100	90	100	0	10	10	0	0
66	4,5	ennen	0	0	0	25	0	0	5	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	0	10	35	0	0	0	0	0	0
67	4,5	ennen	-	0	100	0	100	-	0	90	0	0
	4,5	jälkeen	0	5	5	10	0	0	0	0	0	5

Taulukko 6 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
68	4,5	ennen	0	0	-	100	25	0	5	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
69	4,5	ennen	0	0	0	100	0	90	0	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	15	5	0	5	0	0	0	0	0
70	4,5	ennen	0	0	-	100	0	0	11	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
71	1,1	ennen	36	100	100	100	-	80	100	25	0	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	60	75
72	1,1	ennen	0	100	-	100	-	90	100	0	0	60
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	85	5	65
73	1,1	ennen	0	95	-	0	-	75	100	0	0	20
	1,1	jälkeen	60	20	80	100	100	15	80	5	15	5
74	1,1	ennen	0	0	0	100	0	0	15	5	0	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	95	10	25
75	1,1	ennen	15	100	100	100	100	70	100	60	0	70
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	75	0	10
76	1,1	ennen	0	100	100	100	100	100	100	90	35	90
	1,1	jälkeen	55	100	100	100	25	80	95	80	10	40
77	4,5	ennen	30	100	100	100	100	99	100	80	0	55
	4,5	jälkeen	45	70	100	95	100	15	40	0	0	0
78	4,5	ennen	90	100	100	100	100	100	100	99	45	75
	4,5	jälkeen	25	20	20	100	100	0	25	0	0	0
79	4,5	ennen	0	100	100	100	100	99	95	95	0	15
	4,5	jälkeen	35	50	55	95	100	0	0	10	10	10
80	4,5	ennen	90	100	100	100	100	100	100	100	15	99
	4,5	jälkeen	60	85	100	100	100	100	100	85	30	45
81	1,1	ennen	80	100	100	100	100	100	100	100	75	90
	1,1	jälkeen	55	100	100	100	98	30	60	15	20	30
82	1,1	ennen	0	100	100	100	100	100	100	98	25	85
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	95	35	80
83	1,1	ennen	25	100	100	100	100	100	100	95	25	50
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	70	20	0

Taulukko 6 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
84	4,5	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	70	98
	4,5	jälkeen	30	100	100	100	100	15	70	100	100	70
85	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	60	100	100	100	100	0	100	100	0	0
86	4,5	ennen	0	0	-	0	0	0	20	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	0	100	99	0	80	100	70	0	10
87	4,5	ennen	30	100	100	100	100	100	100	100	98	90
	4,5	jälkeen	45	10	100	100	100	50	65	55	35	15
88	1,1	ennen	80	100	100	100	100	100	100	100	15	95
	1,1	jälkeen	70	100	90	100	100	25	50	50	0	0
89	0,3	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	80	100
	0,3	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	85	100
90	0,3	ennen	60	100	100	100	100	55	100	60	0	0
	0,3	jälkeen	100	100	100	100	100	20	35	25	15	25
91	4,5	ennen	0	0	100	60	100	0	100	15	0	20
	4,5	jälkeen	5	0	20	0	0	0	0	0	0	0
92	1,1	ennen	95	15	100	100	100	100	100	100	100	80
	1,1	jälkeen	100	75	100	100	100	100	100	95	100	40
96	1,1	ennen	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	75	100	100	100	100	85	90	35	100	0
97	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	75
98	1,1	ennen	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	98	100	100	100	100	100	100	100	100	95
99	4,5	ennen	0	0	0	20	-	0	45	0	0	0
	4,5	jälkeen	0	25	45	70	0	5	10	0	0	0
100	1,1	ennen	0	20	100	100	65	0	30	10	0	0
	1,1	jälkeen	35	90	100	100	65	25	15	15	10	15
101	1,1	ennen	0	0	100	50	100	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	20	25	10	65	100	25	0	0	0	0
102	1,1	ennen	100	100	100	100	100	90	100	85	0	15
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	60	10	0

Taulukko 6 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
103	1,1	ennen	0	0	100	90	99	0	25	0	0	0
	1,1	jälkeen	100	98	100	100	100	50	98	20	0	0
104	1,1	ennen	100	100	100	100	100	95	100	95	0	50
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	40	95	10	0	0
105	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	65	100
	1,1	jälkeen	85	100	100	100	100	55	85	85	35	-
106	1,1	ennen	0	50	100	100	100	85	100	60	0	95
	1,1	jälkeen	10	10	70	100	60	15	30	10	0	15
107	1,1	ennen	0	90	100	100	100	90	100	60	0	75
	1,1	jälkeen	15	30	100	100	95	15	20	15	0	15
108	1,1	ennen	10	20	100	100	100	55	100	70	0	10
	1,1	jälkeen	30	65	35	100	100	0	0	10	15	15
109	1,1	ennen	0	0	100	10	0	55	10	0	0	0
	1,1	jälkeen	40	65	10	99	95	0	0	0	0	0
110	1,1	ennen	10	20	100	100	100	90	100	30	5	10
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	90	100	100	85	20	15
111	1,1	ennen	100	95	100	100	100	100	100	90	20	95
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	80	95
112	1,1	ennen	15	90	100	100	100	100	100	45	10	45
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	20	80	100
113	1,1	ennen	50	85	-	100	100	95	100	75	0	10
	1,1	jälkeen	75	90	100	100	100	100	100	30	15	90
114	1,1	ennen	90	100	100	100	100	100	100	95	25	99
	1,1	jälkeen	50	35	95	95	99	70	100	70	0	45
115	1,1	ennen	75	65	100	100	100	100	100	100	35	80
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	15	80
116	1,1	ennen	100	100	100	100	100	98	100	85	15	98
	1,1	jälkeen	95	95	100	100	100	100	100	65	15	80
117	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	99	65	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	55	100
118	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	45	100

Taulukko 6 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
119	4,5	ennen	10	0	100	100	0	85	100	45	0	15
	4,5	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
120	4,5	ennen	0	0	95	100	85	95	100	80	0	15
	4,5	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
122	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
124	1,1	ennen	85	100	100	100	100	100	-	100	100	70
	1,1	jälkeen	10	0	100	100	100	35	15	100	35	0
125	4,5	ennen	0	0	100	100	55	95	100	-	10	10
	4,5	jälkeen	0	0	70	100	0	0	20	0	0	0
126	1,1	ennen	95	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	65	35	30	100	70	75	100	85	0	0
128	1,1	ennen	100	100	-	100	100	100	100	100	98	100
	1,1	jälkeen	55	98	100	100	100	100	100	98	75	90
129	1,1	ennen	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	80	100	100	100	100	100	95	65	40	80
131	1,1	ennen	100	100	-	100	100	100	100	100	100	95
	1,1	jälkeen	25	100	100	100	65	95	30	100	60	0
132	4,5	ennen	80	100	-	100	100	100	100	85	98	95
	4,5	jälkeen	25	100	100	100	60	85	98	25	0	35
134	1,1	ennen	100	90	-	100	100	100	100	65	20	60
	1,1	jälkeen	75	50	100	80	100	0	25	15	0	0
136	1,1	ennen	35	55	-	100	100	100	100	100	30	85
	1,1	jälkeen	35	40	100	100	100	0	100	60	0	0
137	1,1	ennen	75	100	-	100	100	100	100	100	0	95
	1,1	jälkeen	55	70	100	75	100	0	15	10	40	0
138	1,1	ennen	85	100	-	100	100	100	100	100	0	95
	1,1	jälkeen	70	55	100	100	100	70	98	55	25	0

* "-" tarkoittaa: ei testattu

Taulukko 7

Herbisidinen aktiivisuus

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
33	1,1	ennen	50	0	100	100	100	95	100	80
	1,1	jälkeen	40	100	100	100	95	20	75	20
52	2,2	ennen	100	-	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	40	20	10	0
93	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
94	1,1	ennen	95	40	100	100	0	100	90	0
	1,1	jälkeen	40	100	70	100	20	40	25	0
95	1,1	ennen	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	95	100	100	95
121	1,1	ennen	100	-	100	100	100	100	100	75
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	75	75	85	20
123	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	10
	1,1	jälkeen	75	-	75	100	20	20	90	0
127	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	90	20	100	40
130	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	60	100	20
133	1,1	ennen	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	-	100	100	95	100	100	25
135	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	-	100	100	100	100	100	95
139	3,4	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	3,4	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
140	1,1	ennen	-	100	100	100	98	-	100	-
	1,1	jälkeen	-	100	15	100	100	-	70	-
141	1,1	ennen	-	100	100	100	99	-	100	-
	1,1	jälkeen	-	100	100	100	100	-	100	-
142	1,1	ennen	80	90	100	100	95	100	100	80
	1,1	jälkeen	90	100	100	100	25	40	50	0

Taulukko 7 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
143	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
144	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	100	100	100	100
145	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	-	100	100	100	100	100	100
146	1,1	ennen	100	100	100	-	100	-	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	95
147	1,1	ennen	100	100	-	100	95	-	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	98	85	80	70
148	1,1	ennen	90	90	0	100	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0
149	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	95
150	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	-	100	100	100	100	100	70
151	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	-	100	100	100	100	100	90
152	1,1	ennen	100	60	80	100	40	0	0	0
	1,1	jälkeen	80	-	0	100	0	40	20	0
153	1,1	ennen	75	50	0	100	25	80	70	0
	1,1	jälkeen	75	80	0	20	10	0	20	0
154	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
155	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
156	1,1	ennen	90	100	100	100	0	100	100	90
	1,1	jälkeen	40	100	80	100	10	0	0	30
157	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	90	60
158	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100

Taulukko 7 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
159	1,1	ennen	95	100	100	100	10	100	100	10
	1,1	jälkeen	80	100	100	100	10	80	20	10
160	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
161	1,1	ennen	100	100	100	100	0	95	100	0
	1,1	jälkeen	35	100	100	100	40	80	50	0
162	1,1	ennen	100	100	100	100	50	100	100	95
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	100	85	90	60
163	1,1	ennen	100	100	100	100	90	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	80	90	50
164	1,1	ennen	100	100	100	100	85	95	100	95
	1,1	jälkeen	75	100	100	100	60	80	60	20
165	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
166	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
167	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	95
168	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
169	1,1	ennen	100	100	100	100	80	100	100	10
	1,1	jälkeen	75	100	100	100	10	90	25	10
170	1,1	ennen	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	40	60	0	0	0	0	0	0
171	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	75	-	100	100	100	100	100	60
172	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
173	1,1	ennen	95	100	100	100	80	100	100	50
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	50
174	1,1	ennen	85	100	100	100	90	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100

Taulukko 7 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
175	1,1	ennen	25	100	100	100	0	100	100	100
	1,1	jälkeen	30	-	100	100	60	90	80	75
176	1,1	ennen	95	100	100	100	95	100	100	95
	1,1	jälkeen	95	-	100	100	95	100	95	75
177	1,1	ennen	90	100	100	100	95	100	100	40
	1,1	jälkeen	100	-	100	100	95	100	100	50
178	1,1	ennen	40	0	100	90	0	100	100	25
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	75	60	90	50
179	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	95	100
180	1,1	ennen	10	100	0	95	0	95	95	0
	1,1	jälkeen	75	80	0	40	0	90	40	0
181	1,1	ennen	100	100	100	100	75	100	100	95
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	75
182	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
183	1,1	ennen	0	0	0	0	0	0	0.	0
	1,1	jälkeen	10	20	20	0	0	0	0	0
184	1,1	ennen	100	0	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	70
185	1,1	ennen	0	0	0	50	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	50	75	0	35	0	20	0	0
186	1,1	ennen	95	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	60
187	1,1	ennen	90	100	100	100	95	100	100	95
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	100	100	100	50
188	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
189	1,1	ennen	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	95	95	100	80
190	1,1	ennen	100	100	100	100	90	100	100	95
	1,1	jälkeen	100	100	95	100	95	100	100	95

Taulukko 7 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
191	1,1	ennen	100	50	0	100	0	100	95	25
	1,1	jälkeen	80	95	20	95	20	50	40	0
192	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
193	1,1	ennen	100	100	95	100	95	100	100	95
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	95	90	95	75
194	1,1	ennen	95	100	100	100	100	100	100	95
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	95
195	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
196	1,1	ennen	100	100	-	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
197	1,1	ennen	100	80	100	100	100	100	100	95
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	95
198	1,1	ennen	75	90	0	100	0	60	0	0
	1,1	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0
199	1,1	ennen	100	0	100	100	95	100	100	75
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	95
200	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	90	100	100	100	80	50	90	10
201	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	100
202	1,1	ennen	50	85	100	100	10	95	100	90
	1,1	jälkeen	20	20	60	20	0	0	0	0
203	1,1	ennen	100	100	100	100	80	100	100	90
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	95	95	100	95
204	1,1	ennen	95	100	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	80	0	60	50
205	1,1	ennen	90	90	90	100	20	80	95	40
	1,1	jälkeen	10	100	90	50	0	0	0	0
206	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100

Taulukko 7 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
207	1,1	ennen	95	100	100	100	95	95	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	85	100	95
208	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	95	75	100	100
209	1,1	ennen	40	20	100	100	0	95	100	80
	1,1	jälkeen	85	100	95	100	60	60	85	40
210	1,1	ennen	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	95	80	95	90
211	1,1	ennen	100	40	100	100	40	100	100	90
	1,1	jälkeen	90	60	100	95	60	10	40	10
212	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
213	1,1	ennen	0	0	0	100	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	100	75
214	1,1	ennen	0	0	100	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0
215	1,1	ennen	95	90	100	100	35	90	100	90
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	95	100	100	90
216	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
217	1,1	ennen	100	95	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	75	100	80
218	1,1	ennen	100	90	100	100	100	100	100	95
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	95
219	1,1	ennen	80	70	100	100	95	100	100	50
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	95	100	100	70
220	1,1	ennen	80	0	95	100	80	100	100	40
	1,1	jälkeen	100	95	100	100	60	30	100	20
221	1,1	ennen	0	10	100	100	25	80	95	0
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	70	95	100	25
222	1,1	ennen	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	25	80	0	95	0	0	0	0

Taulukko 7 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
223	1,1	ennen	70	10	100	100	100	100	100	80
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	50
224	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
225	1,1	ennen	0	0	0	75	0	0	0	0
	1,1	jälkeen	90	100	80	100	0	0	20	0
226	1,1	ennen	70	10	20	75	40	80	100	25
	1,1	jälkeen	90	100	100	90	25	0	60	10
227	1,1	ennen	95	90	80	100	70	100	100	80
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	80	100	90
228	1,1	ennen	90	95	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	75	100	100	100	95	90	70	70
229	1,1	ennen	95	100	0	95	0	70	90	0
	1,1	jälkeen	80	100	10	100	10	20	25	0
230	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
231	1,1	ennen	70	80	90	100	90	100	100	95
	1,1	jälkeen	0	0	0	0	0	0	0	0
232	1,1	ennen	85	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	100	75	100	80
233	1,1	ennen	85	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	40	100	100	95	100	25	90	40
234	1,1	ennen	95	100	100	100	10	90	100	90
	1,1	jälkeen	40	100	100	100	0	0	50	0
235	1,1	ennen	100	-	-	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	95	100	100	100	100	70	95	80
236	1,1	ennen	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	85	75	80	20
237	1,1	ennen	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
238	1,1	ennen	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100

Taulukko 7 (jatkoa)

Yhdiste n:o	Annos kg/ha	Tyyppi	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
239	1,1	ennen	95	100	100	100	25	100	100	10
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	60	75	85	0
240	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	100
241	1,1	jälkeen	95	100	100	100	95	95	60	95
242	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	100	100	95
243	1,1	ennen	100	100	100	100	80	100	90	100
	1,1	jälkeen	100	100	100	100	100	95	50	80
244	1,1	ennen	60	95	0	95	40	100	80	85
	1,1	jälkeen	70	100	100	100	10	10	35	20
245	1,1	ennen	0	80	0	90	0	95	80	0
	1,1	jälkeen	90	100	85	100	10	25	30	0
246	1,1	ennen	60	90	40	100	0	80	20	10
	1,1	jälkeen	75	95	95	50	0	0	10	0

* "-" tarkoittaa: ei testattu

Tämän keksinnön mukaiset yhdisteet ovat myös käyttökelpoisia algisideinä. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää edullisesti levien kasvun ehkäisemiseen tai rajoittamiseen. Tarvittava glutaari-imidin tarkka määrä vaihtelee tietysti sen mukaan, mikä suojattava väliaine, torjuttava levä ja käytettävä nimenomainen glutaari-imidi on kyseessä ja mitkä muut alan ammattimiehen tuntemat tekijät ovat kyseessä. Edulliset levän torjuntaan soveltuvat yhdisteet ovat: N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-propargyylioksifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi, N-(5'-(isopropyylioksi)-karbonyyli-4'-kloori-2'-fluorifenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi, 4-propargyyli-6-(N-(3-(trifluorimetyyli)glutaari-imido))-2H-1,4-bentsoksatsin-3(4H)-oni, N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-propargyylioksifenyyli)-3-(pentafluorietyyli)glutaari-imidi,N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-isopropyylioksifenyyli)-3-(pentafluorietyyli)glutaari-imidi tai N-(4'-kloori-2'-fluori-5'-(metoksiaminokarbonyyli)fenyyli)-3-(trifluorimetyyli)glutaari-imidi.

Kun tämän keksinnön mukaisia glutaari-imidejä käytetään levien torjuntaan, niitä voidaan käyttää millaisina tahansa haitallisten kasvien torjuntaan tarkoitettuina edellä kuvattuina formulaatiotyyppeinä. Näihin formulaatioihin kuuluvat nestemäiset liuokset, kuten emulsifioitavat tiivisteet ja laimeat ruiskutteet ja kuivat jauheet, kuten kostutettavat jauheet ja pölytteet.

Tämän keksinnön mukaisten yhdisteiden leviä tuhoavat ja levien kasvua rajoittavat aktiivisuudet määritettiin seuraavan menetelmän mukaisesti.

Mikrotiitterilevyn erillisiin kuoppiin (levy A) vietiin myöhempänä kuvattavassa muunnetussa Allenin kasvatusliuoksessa olevat 100 µl:n erät testattavan yhdisteen sarjalaimennuksia. Lisäksi yksi kuoppa sisälsi kontrollina vain Allenin kasvatusliuosta (ei yhdistettä). Levyn kuhunkin kuoppaan ympättiin levien seosta sisältävää viljelmää. Neljän tunnin kuluttua poistettiin 5 µl:n erä kustakin kuopas-

ta ja se vietiin toisen mikrotiitterilevyn kuoppaan (levy B), joka sisälsi 100 µl Allenin muunnettua kasvatusliuosta. Levyt peitettiin kirkkailla muovikansilla ja asetettiin kirkkaaseen muovipussiin, jossa oli kostutettuja paperipyyhkeitä korkean kosteuspitoisuuden aikaansaamiseksi ja haihtumisen estämiseksi levyistä.

Levyjä sisältävät muovipussit asetettiin kirkkaaseen valaistukseen (2200—7500 Lux) huoneenlämmössä. Levystä A määritettiin 5 tai 14 päivän kuluttua pienin inhiboiva pitoisuus (MIC), joka tarvittiin kasvun ehkäisemiseen. Kasvun estymisen aiheuttava vaikutus määritellään staattisena vaikutuksena. Levystä B määritettiin 8—10 päivän kuluttua yhdisteen 4 tunnissa tappava vaikutus (organismin kuoleminen). Mikrotiitterilevyjen lukemiseen staattisen tai tappavan vaikutuksen määrittämiseksi käytettiin stereomikroskooppia pienellä suurennuksella kasvun tai sen puuttumisen havaitsemiseksi kussakin kuopassa. Käytettiin myös levynlukijoita kasvun tai kasvun puutteen lukemiseksi.

Muunnetun Allenin liuoksen valmistamiseksi käytettiin seuraavaa menetelmää.

Valmistettiin seitsemän kantaliuosta seuraavasti:

$NaNO_3$	10,0 g 400 ml:ssa deionisoitua vettä
$CaCl_2$	1,0 g 400 ml:ssa deionisoitua vettä
$MgSO_4 \times 7\ H_2O$	3,0 g 400 ml:ssa deionisoitua vettä
K_2HPO_4	3,0 g 400 ml:ssa deionisoitua vettä
KH_2PO_4	7,0 g 400 ml:ssa deionisoitua vettä
NaCl	1,0 g 400 ml:ssa deionisoitua vettä
$FeCl_3$	1,0 g 400 ml:ssa deionisoitua vettä

Kukin näistä liuoksista steriloitiin suodattamalla.

940 ml:aan steriiliä deionisoitua vettä lisättiin 1 pisara $FeCl_3$-liuosta ja 10,0 ml kaikkia muita liuoksia. Tämän liuoksen pH oli noin 6,1 ja kovuus noin 65 miljoonasosaa kalsiumkarbonaattina ilmoitettuna. pH ja veden kovuus säädettiin taulukon 8 mukaiseen pH-arvoon steriilillä, 1-nor-

maalisella (N) KOH:lla tai HCl:llä pH:n säätämiseksi ja taulukon 8 mukaisen veden kovuuden säätämiseksi steriilillä $NaHCO_3$-liuoksella (56,03 g $NaHCO_3$ 1,0 l:ssa keitettyä ja tislattua vettä), jonka jälkeen tehtiin suodatus ja sterilointi.

Levien sekaviljelmä saatiin Spring Housen, PA, teollisuustiloissa olevasta jäähdytystornista ja sitä kasvatettiin laboratoriossa yleisesti tunnetulla tavalla. Sekaviljelmä sisälsi viherleviä ja sinivihreitä bakteereita.

Taulukossa 8 on esitetty tämän keksinnön mukaisten yhdisteiden leviä tappava aktiivisuus (miljoonasosina) muunnetussa Allenin liuoksessa 8000 Luxin valaistuksessa.

On selvää, että muutoksia ja muunnelmia voidaan tehdä poikkeamatta tämän keksinnön hengestä ja liitteenä olevien patenttivaatimusten määrittämästä suojapiiristä.

Taulukko 8

Leviä tappava vaikutus

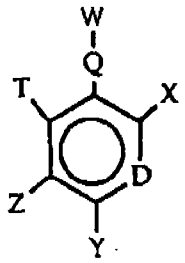
	Yhdiste n:o	Päivien lkm	pH 6,1 393 miljoonasosaa* Staattinen	Tappava	pH 8 200 miljoonasosaa Staattinen
Koe 1	10	5	<0,015	<2	-**
Koe 2	10	5	0,25	-	-
	85	5	0,125	-	-
	51	5	0,25	-	-
Koe 3	2	14			32
	12	14			32
	19	14			125
	27	14			125
	34	14			125
	38	14			63
	41	14			63
	45	14			<2
	46	14			4
	49	14			32
	56	14			250
	57	14			32
	62	14			63
	64	14			125
	76	14			125
	78	14			250
	80	14			63
	81	14			63
	87	14			125
	91	14			63
	92	14			125
	99	14			250
	110	14			63
	114	14			<2
	148	14			125

* veden kovuus miljoonasosina kalsiumkarbonaattina ilmoitettuna

** ei testattu

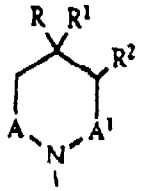
Patenttivaatimukset

1. Yhdiste, jolla on kaava



jossa

W on



A on karbonyyli-, tiokarbonyyli- tai metyleeniryhmä,

A_1 on karbonyyli- tai metyleeniryhmä,

edellyttäen, että kun Z on vetyatomi niin A ja A^1 eivät ole samanaikaisesti metyleeniryhmiä,

D on CH-ryhmä tai silloin kun X on H niin se on N,

Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1, tai happiatomi,

R on (C_1-C_4)alkyyliryhmä, (C_1-C_4)halogeenialkyyliryhmä, joka sisältää yhdestä yhdeksään halogeeniatomia tai fenyyliryhmä,

R^1 on vetyatomi tai $(C_1—C_2)$alkyyliryhmä,

R^2 on vetyatomi, tai

R, R^1 ja R^2 muodostavat toisiinsa liittyneenä fenyylirenkaan,

edellyttäen, että R^1 on vetyatomi silloin kun X ja Z ovat toisistaan riippumatta vetyatomi tai halogeeniatomi ja Y on halogeeniatomi,

X on vetyatomi, syaaniryhmä tai halogeeniatomi,

Y on vetyatomi, halogeeniatomi, syaani-, $(C_1—C_3)$alkyyli-B-, halogeeni$(C_1—C_3)$alkyyli-B-, $(C_1—C_3)$alkyyli-, halogeeni-

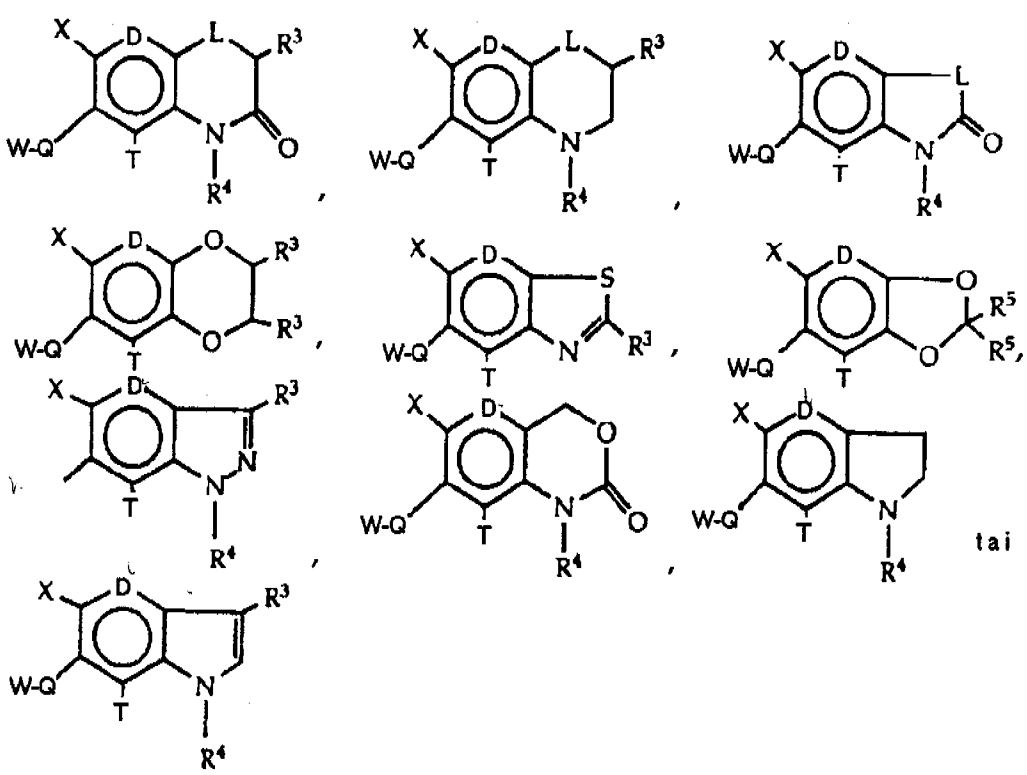
(C_1—C_3)alkyyli-, nitro-, halogeeni(C_1—C_3)alkoksi- tai (C_1—C_3)alkoksiryhmä,
edellyttäen, että silloin kun Y on vetyatomi niin R on trifluorimetyyliryhmä (CF_3), R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja ja Z ei ole vetyatomi,
T on vety- tai fluoriatomi ja
Z on vetyatomi, hydroksyyliryhmä, halogeeniatomi, syaani-, tioli-, (C_1—C_8)alkyylisulfonyylioksi-, fenyylisulfonyylioksi-, (C_1—C_8)alkyyli-, (C_1—C_8)alkoksi-, (C_3—C_8)alkenyylioksi-, (C_3—C_8)alkynyylioksi-, (C_3—C_8)sykloalkoksi-, (C_3—C_8)sykloalkyyli(C_1—C_8)alkoksi-, fenyyli(C_1—C_8)alkoksi-, (C_1—C_8)alkyyli-B-, (C_1—C_8)alkenyyli-B-, (C_1—C_8)alkynyyli-B-, (C_3—C_8)sykloalkyyli-B-, (C_3—C_8)sykloalkyyli-(C_1—C_8)alkyyli-B-, fenyyli-(C_1—C_8)alkyyli-B-, (C_1—C_8)alkanoyylioksi-, (C_1—C_8)alkanoyyli-B-, (C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-(C_1—C_8)alkyyli-B-, (C_1—C_8)alkoksikarbonyyli(C_1—C_8)alkoksi-, (C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-((C_1—C_8)alkoksi)(C_1—C_8)alkoksi-, (C_1—C_8)alkoksi(C_1—C_8)alkoksi-, (C_1—C_8)alkyyli-B-(C_1—C_8)alkoksi-, (C_1—C_8)alkoksi-(C_1—C_8)alkyyli-B-, (C_1—C_8)alkyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-B-, (fenyyli-B-)(C_1—C_8)alkoksi-, fenoksi(C_1—C_8)alkoksi-, fenyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-B-, karboksi(C_1—C_8)alkyyli-B-, karboksi(C_1—C_8)alkoksi-, heterosyklyylioksi-, heterosyklyyli(C_1—C_8)alkyylioksikarboksi-, karboksi-, formyyli-, (C_1—C_8)alkyylikarbonyyli-, (C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-, ((C_1—C_8)alkyyli-B-)karbonyyli-, (C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-(C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-, fenoksikarbonyyli-, (C_1—C_8)-alkoksi(C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-, (C_3—C_8)alkenyylioksikarbonyyli-, (C_3—C_8)alkynyylioksikarbonyyli-, (C_3—C_8)sykloalkoksikarbonyyli-, (C_3—C_8)sykloalkyyli(C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-, ((C_3—C_8)alkenyyli-B-)karbonyyli-, ((C_3—C_8)alkynyyli-B-)karbonyyli-, ((C_3—C_8)sykloalkyyli-B-)karbonyyli-, ((C_3—C_8)sykloalkyyli(C_1—C_8)alkyyli-B-)karbonyyli-,

heterosyklyyli(C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-, heterosyklyyli-karbonyyli-, heterosyklyylioksikarbonyyli-, tri-(C_1—C_8)alkyylisilyyli(C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-, di-(C_1—C_8)alkoksifosfonyyli(C_1—C_8)alkoksikarbonyyli-, di(C_1—C_8)alkyyliamino-oksikarbonyyli-, (C_1—C_8)alkyyli--imino-oksikarbonyyli-, (C_1—C_8)alkyyli((C_1—C_8)alkoksi)-imino-oksikarbonyyli-, (C_1—C_8)alkyyli((C_1—C_8)alkyyli-B-)-imino-oksikarbonyyli-, mono- tai disubstituoitu fenyyli-aminokarbonyyli-, aminokarbonyyli-, mono- tai disubstituoitu (C_1—C_8)alkyyliaminokarbonyyli-, mono- tai disubstituoitu (C_3—C_8)alkenyyliaminokarbonyyli-, mono- tai disubstituoitu (C_3—C_8)alkynyyliaminokarbonyyli-, mono- tai disubstituoitu (C_1—C_8)alkoksiaminokarbonyyli-, (C_1—C_8)alkoksi-(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)alkenyylioksi(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)alkynyylioksi(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)sykloalkoksi-(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)sykloalkyyli(C_1—C_8)alkoksi(C_1—C_8)alkyyli-, (C_1—C_8)alkanoyylioksi(C_1—C_8)alkyyli-, (C_1—C_8)alkyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)alkenyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)alkynyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)sykloalkyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-, (C_3—C_8)sykloalkyyli(C_1—C_8)alkyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-, ((C_1—C_8)alkanoyyli-B-)-(C_1—C_8)alkyyli-, fenoksi(C_1—C_8)alkyyli-, fenyyli-B-(C_1—C_8)alkyyli-, (C_1—C_8)alkoksikarbonyyli(C_1—C_8)alkoksi-(C_1—C_8)alkyyli-, $-CR^6=NOR^7$oksimyyli-, heterosyklyyli, mono- tai disubstituoitu (C_1—C_8)alkyyliamino-, mono- tai disubstituoitu (C_3—C_8)alkenyyliamino-, mono- tai disubstituoitu (C_3—C_8)alkynyyliamino- tai mono- tai disubstituoitu (C_1—C_8)alkanoyyliaminoryhmä,

edellyttäen, että Z ei ole vetyatomi silloin kun X ja Y ovat kumpikin bromi- (Br) tai klooriatomi (Cl) ja D on CH-ryhmä, tai

Z ja Y muodostavat yhdessä 5- tai 6-renkaisen heterosykli-

sen renkaan, joka on liittynyt fenyyli- tai pyridyylirengasrakenteeseen, edullisesti fenyylirengasrakenteeseen, muodostaen kaksi rengasta käsittävän ryhmän, jolla on rakenne:



jossa

L on happiatomi (O) tai rikkiatomi (S),

R^3 on vetyatomi tai $(C_1—C_8)$alkyyliryhmä,

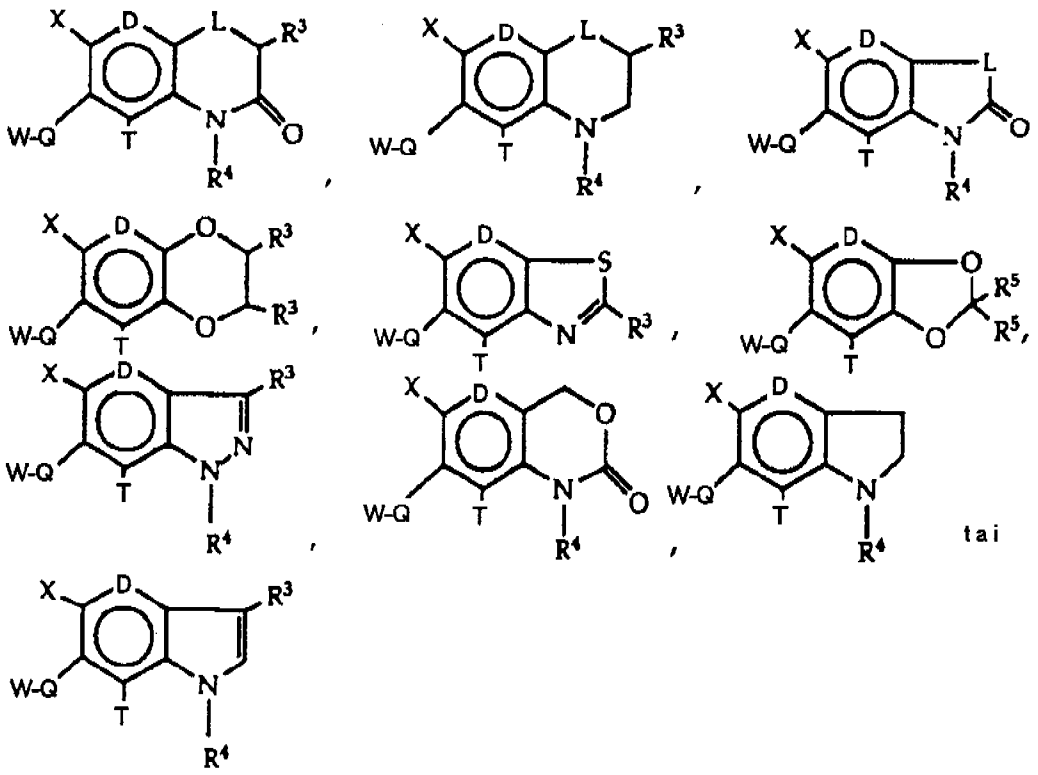
R^4 on vetyatomi, $(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_3—C_8)$alkenyyli-, $(C_3—C_8)$alkynyyli-, $(C_1—C_8)$alkoksi$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_3—C_8)$-alkenyylioksi$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_3—C_8)$alkynyylioksi-$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_1—C_8)$alkoksikarbonyyli$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_3—C_8)$sykloalkyyli-, $(C_3—C_8)$sykloalkyyli$(C_1—C_8)$alkyyli-, fenyyli$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_1—C_8)$alkyyli-B-alkyylialkyyli-, $(C_1—C_8)$alkenyyli-B-$(C_1—C_8)$-, heterosyklyyli-, heterosyklyyli$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_1—C_8)$alkyyliamino$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_1—C_8)$alkyyliaminokarbonyyli$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_3—C_8)$alkynyyli-B-$(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_1—C_8)$alkoksikarbonyyli- tai

(C_1—C_8)alkanoyyliryhmä,
R^5 on vetyatomi, (C_1—C_3)alkyyliryhmä tai fluoriatomi,
R^6 on vetyatomi, (C_1—C_8)alkyyli-, (C_1—C_8)alkoksi-, tai (C_1—C_8)alkyyli-B-ryhmä ja
R^7 on vetyatomi, (C_1—C_8)alkyyli-, (C_1—C_8)alkoksi-, (C_3—C_8)alkenyyli-, (C_3—C_8)alkynyyli- tai (C_1—C_8)alkoksikarbonyyli(C_1—C_8)alkyyliryhmä,
B on tio-, sulfinyyli- tai sulfenyyliryhmä,
tai tämän yhdisteen maataloudessa ja/tai algisidisesti hyväksyttävä suola.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että
A on C=O-, C=S- tai CH_2-ryhmä,
A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,
edellyttäen, että silloin kun Z on vetyatomi niin A ja A^1 eivät ole samanaikaisesti CH_2-ryhmiä,
D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H niin se on N,
Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1, tai happiatomi,
R on (C_1—C_4)alkyyli-, halogeeni(C_1—C_4)alkyyli- tai fenyyliryhmä,
R_1 on H tai (C_1—C_2)alkyyliryhmä, edellyttäen, että R^1 on H silloin kun X ja Z ovat toisistaan riippumatta vety- tai halogeeniatomi ja Y on halogeeniatomi,
R^2 on H tai se on liittynyt fenyyliryhmäksi R:n ja R^1:n kanssa,
X on H, Cl, Br, CN tai F,
Y on H, Cl, Br, F, I, CH_3-, SCH_3-, nitro- tai OCH_3 -ryhmä,
edellyttäen, että silloin kun Y on vetyatomi niin R on trifluorimetyyliryhmä, R^1 ja R^2 ovat vetyatomeja ja Z ei ole vetyatomi,
T on H tai F,
Z on H, OH-ryhmä, halogeeniatomi, syaani-, SH-, (C_1—C_6)alkyyli-, halogeeni(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)-

alkyylisulfonyylioksi-, fenyylisulfonyylioksi-, karboksi-, formyyli-, fenoksikarbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksi-, syaani-(C_1—C_6)alkoksi-, (C_3—C_6)alkenyylioksi-, (C_3—C_6)alkynyyli-oksi-, fenyyli(C_1—C_6)alkoksi-, (C_1—C_6)alkyyli-B-, (C_1—C_6)alkanoyylioksi-, (C_1—C_6)alkanoyyli-B-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkyyli-B-, (C_1—C_6)alkoksi-karbonyyli(C_1—C_6)alkoksi-, syaani(C_1—C_6)alkoksi-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli((C_1—C_6)alkoksi)(C_1—C_6)alkoksi-, (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkoksi-, (fenyyli-B-)(C_1—C_6)alkoksi-, karboksi(C_1—C_6)alkoksi-, heterosyklyylioksi-, heterosyklyyli(C_1—C_6)alkoksi-, (C_1—C_6)alkyylikarbonyyli-, (C_1—C_6)-alkoksikarbonyyli-, ((C_1—C_6)alkyylitio)karbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, syaani(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)al-koksikarbonyyli-, (C_3—C_6)alkenyylioksikarbonyyli-, (C_3—C_6)alkynyylioksikarbonyyli-,halogeeni(C_3—C_6)alkynyyli-oksikarbonyyli-, (C_3—C_6)sykloalkyylioksikarbonyyli-, hete-rosyklyylikarbonyyli-, heterosyklyylioksikarbonyyli-, tri-(C_1—C_6)alkyylisilyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, di(C_1—C_6)alkoksifosfonyyli(C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-, di(C_1—C_6)alkyyli-imino-oksikarbonyyli-, mono-(C_1—C_6)alkyyliaminokarbonyyli-, mono(C_3—C_6)alkynyyliamino-karbonyyli-, fenyyliaminokarbonyyli-, mono(C_1—C_6)alkoksi-aminokarbonyyli-, (C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_3—C_6)alkenyylioksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_3—C_6)alkynyylioksi-(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkanoyylioksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkyyli-B-(C_1—C_6)alkyyli-, fenoksi(C_1—C_6)alkyyli-, fenyyli-B-(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkoksikarbonyyli-(C_1—C_6)alkoksi(C_1—C_6)alkyyli-, (C_1—C_6)alkyylioksimyyli-, (C_3—C_6)alkenyylioksimyyli-, (C_3—C_6)alkynyylioksimyyli-, fenyyli(C_1—C_6)alkyylioksimyyli-, heterosyklyyli- ja mono(C_1—C_6)alkanoyyliaminoryhmä, tai

Z ja Y muodostavat yhdessä 5- tai 6-jäsenisen heterosyklisen renkaan, joka on liittynyt fenyyli- tai pyridyylirengasrakenteeseen, edullisesti fenyylirengasrakenteeseen, muodostaen kaksirenkaisen yhdistelmän, jonka rakenne on:



jossa

R^3 on vetyatomi tai $(C_1—C_3)$alkyyliryhmä ja

R^4 on vetyatomi, $(C_1—C_8)$alkyyli-, $(C_3—C_6)$alkenyyli-, $(C_1—C_6)$alkynyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksi$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_3—C_6)$-sykloalkyyli-, $(C_1—C_6)$sykloalkyyli$(C_3—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$-alkyyli-B-$(C_1—C_6)$alkyyli-, fenyyli$(C_1—C_6)$alkyyli-, syaani-$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli$(C_1—C_6)$alkyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, heterosyklyyli-, heterosyklyyli-$(C_1—C_6)$alkyyli-, di$(C_1—C_6)$alkyyliamino$(C_1—C_6)$alkyyli-, di-$(C_1—C_6)$alkyyliaminokarbonyyli$(C_1—C_6)$alkyyli- tai $(C_1—C_6)$-alkanoyyliryhmä,

tai tämän yhdisteen maataloudessa ja/tai algisidisesti hyväksyttävä suola.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että
A on C=O- tai CH_2-ryhmä,
A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,
D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H niin se on N,
Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1,
R on $(C_1—C_4)$alkyyli-, halogeeni$(C_1—C_4)$alkyyli- tai fenyyliryhmä,
R_1 on H tai $(C_1—C_2)$alkyyliryhmä,
R^2 on H tai se on liittynyt fenyyliryhmäksi R:n ja R^1:n kanssa,
X on H, Cl, Br tai F,
Y on H, Cl, Br, F, tai CH_3-ryhmä,
T on H tai F ja
Z on $(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksi-, $(C_3—C_6)$-alkynyylioksi-, fenyyli$(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_1—C_6)$alkyyli-B-, $(C_1—C_6)$alkanoyylioksi-, $(C_1—C_6)$alkanoyyli-B-, $(C_1—C_6)$-alkoksikarbonyyli$(C_1—C_6)$alkyyli-B-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli$(C_1—C_6)$alkoksi-, syaani$(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_1—C_6)$-alkoksi$(C_1—C_6)$alkoksi-, (fenyyli-B-)$(C_1—C_6)$alkoksi-, karboksi$(C_1—C_6)$alkoksi-, heterosyklyylioksiheterosyklyyli-$(C_1—C_6)$alkoksi-, $(C_3—C_6)$sykloalkyyli$(C_1—C_6)$heterosyklyylioksi-, heterosyklyyli$(C_3—C_6)$alkoksi-, $(C_3—C_6)$syklo-alkyyli$(C_3—C_6)$sykloalkyyli$(C_1—C_6)$alkoksi- tai $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli($(C_1—C_6)$alkoksi)$(C_1—C_6)$alkoksiryhmä tai tämän yhdisteen maataloudessa ja/tai algisidisesti hyväksyttävä suola.

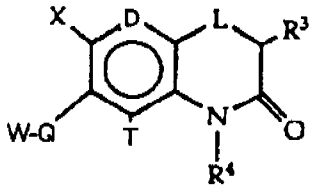
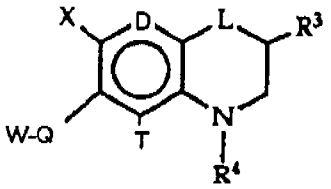
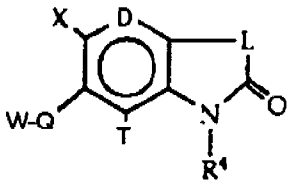
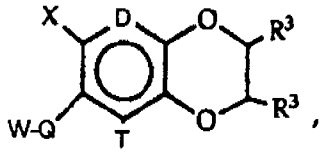
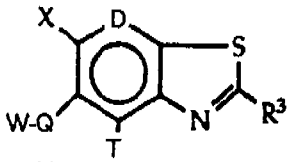
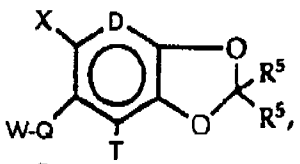
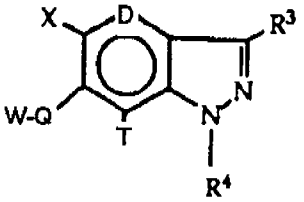
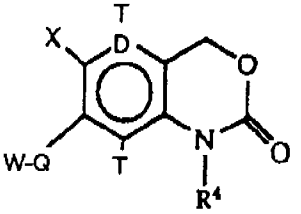
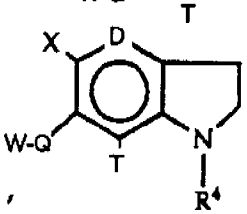
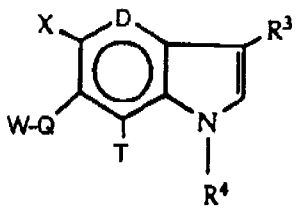
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että
A on C=O- tai CH_2-ryhmä,
A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,
D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H niin se on N,

Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1,
R on $(C_1—C_4)$alkyyli-, halogeeni$(C_1—C_4)$alkyyli- tai fenyyliryhmä,
R_1 on H tai $(C_1—C_2)$alkyyliryhmä,
R^2 on H tai se on liittynyt fenyyliryhmäksi R:n ja R^1:n kanssa,
X on H, Cl, Br tai F,
Y on H, Cl, Br, F tai CH_3-ryhmä,
T on H tai F ja
Z on karboksi-, formyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, syaani-$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, $(C_1—C_6)$alkoksi$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, $((C_1—C_6)$alkyyli-B-$)$karbonyyli-, $(C_1—C_6)$alkyylikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$alkenyylioksikarbonyyli-, halogeeni$(C_3—C_6)$alkenyylioksikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$alkynyylioksikarbonyyli-, $(C_3—C_6)$sykloalkoksikarbonyyli-, heterosyklyylioksikarbonyyli-, tri$(C_1—C_6)$alkyylisilyyli$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, di$(C_1—C_6)$alkoksifosfonyyli$(C_1—C_6)$alkoksikarbonyyli-, di$(C_1—C_6)$alkyyli-imino-oksikarbonyyli-, monoalkyyliaminokarbonyyli-, mono$(C_1—C_6)$alkoksiaminokarbonyyli-, mono$(C_3—C_6)$alkynyyliaminokarbonyyli- tai fenyyliaminokarbonyyliryhmä, tai tämän yhdisteen maataloudessa ja/tai algisidisesti hyväksyttävä suola.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että
A on C=O- tai CH_2-ryhmä,
A^1 on C=O- tai CH_2-ryhmä,
D on CH-ryhmä, tai silloin kun X on H niin se on N,
Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0 tai 1,
R on $(C_1—C_4)$alkyyli-, halogeeni$(C_1—C_4)$alkyyli- tai fenyyliryhmä,
R_1 on H tai $(C_1—C_2)$alkyyliryhmä,
R^2 on H tai se on liittynyt fenyyliryhmäksi R:n ja R^1:n

kanssa,
X on H, Cl, Br tai F,
Y on H, Cl, Br, F tai CH_3-ryhmä,
T on H tai F ja
Z on (C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkoksi(C_1-C_6)alkyyli-, (C_3-C_6)alkenyylioksi(C_1-C_6)alkyyli-, (C_3-C_6)alkynyylioksi-(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkanoyylioksi(C_1-C_6)alkyyli-, $((C_1-C_6)$alkyyli-B-$)(C_1-C_6)$alkyyli-, fenoksi(C_1-C_6)alkyyli-, fenyyli-B-(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkoksikarbonyyli(C_1-C_6)-alkoksi(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkyylioksimyyli-, (C_3-C_6)-alkenyylioksimyyli-, (C_3-C_6)alkynyylioksimyyli- tai fenyyli(C_1-C_6)alkoksyylioksimyyliryhmä,
tai tämän yhdisteen maataloudessa ja/tai algisidisesti hyväksyttävä suola.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että Z ja Y muodostavat yhdessä 5- tai 6-jäsenisen heterosyklisen renkaan, joka on liittynyt fenyylirengasrakenteeseen ja jotka muodostavat kaksirenkaisen yhdistelmän, jonka rakenne on:


,

,

,

,

,

,

,

,

tai


jossa
A ja A^1 ovat C=O-ryhmiä,
D on CH-ryhmä,
Q on $(CH_2)_n$-ryhmä, jossa n on 0,
L on O tai S,
X on H tai F,
R on (C_1-C_4)alkyyli-, halogeeni(C_1-C_4)alkyyli- tai fenyyliryhmä,
R_1 on H tai (C_1-C_2)alkyyliryhmä,
R^2 on H tai se on liittynyt osaksi fenyyliryhmää R:n ja R^1:n kanssa,
R^3 on H tai (C_1-C_3)alkyyliryhmä ja
R^4 on vetyatomi, (C_1-C_8)alkyyli-, (C_3-C_6)alkenyyli-, (C_3-C_6)alkynyyli-, (C_1-C_6)alkoksi(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkyyli-B-(C_1-C_6)alkyyli-, (C_3-C_6)sykloalkyyli-, (C_3-C_6)sykloalkyyli(C_1-C_6)alkyyli-, fenyyli(C_1-C_6)alkyyli-, syaani(C_1-C_6)alkyyli-, (C_1-C_6)alkoksikarbonyyli-(C_1-C_6)alkyyli-, heterosyklyyli-, heterosyklyyli-(C_1-C_6)alkyyli-, di(C_1-C_6)alkyyliamino(C_1-C_6)alkyyli-, di-(C_1-C_6)alkyyliaminokarbonyyli(C_1-C_6)alkyyli- tai (C_1-C_6)alkanoyyliryhmä, tai tämän yhdisteen maataloudessa ja/tai algisidisesti hyväksyttävä suola.

7. Herbisidinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää maataloudessa ja/tai algisidisesti hyväksyttävän kantaja-aineen ja herbisidisesti tai algisidisesti tehokkaan määrän minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukaista yhdistettä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että yhdistettä on noin 0,000 1—98 paino-%, edullisesti 1—98 paino-% koostumuksen painosta.

9. Patenttivaatimusten 7 tai 8 mukainen koostumus,

t u n n e t t u siitä, että se käsittää myös pinta-aktiivisen aineen.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1—6 mukaisen yhdisteen tai minkä tahansa patenttivaatimuksista 7, 8 tai 9 mukaisen koostumuksen käyttö rikkakasvien tai levien torjuntaan tai ennakolta tehtävään rikkakasvien tai levien torjuntaan.

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS **TUTKIMUSRAPORTTI**
PATENTTIOSASTO

PATENTTIHAK.NRO	LUOKKA	TUTKIJA	TUTKIMUSTUL. SAATU
904284	C07D 211/08	RLa	EP: ; X:

TUTKITUT LUOKAT	TUTKITUT MAAT FI SE NO DK CH DE WO EP GB US	TUTK. KESK. *)
C07D 211/00 -	x x x x x	
C07D 401/04-10	x x x x x	
C07D 405/04-10	x x x x x	
C07D 413/04-10	x x x x x	
C07D 417/04-10	x x x x x	
C07D 205/08	x x	
A01N 43/40	x x x x x	

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
1) US-A- 4400202	A01N 43/40	
2) US-A- 4595408	A01N 43/40	
3) GB-B- 1593809	C07D 205/06	
4) FI-A- 872544	C07D 211/46	
5)		
6)		
7)		
8)		
9)		

*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTYMISEN TAKIA

KÄÄNNÄ!

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
10)		
11)		
12)		
13)		
14)		
15)		
16)		
17)		
18)		
19)		

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA, HAKUSANAT YM.)

HELSINKI 17.3.94
PÄIVÄYS

Riitta Lantela
ALLEKIRJOITUS