

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 864987 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **864987**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C07C243/38
C07C255/57
C07C317/44
C07C323/62
C07D317/68
A01N 37/28

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.12.1986**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.12.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.06.1987**

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

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

09.12.1985 US 806995

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • American Cyanamid Company, One Cyanamid Plaza, Wayne, NJ 07470-8426, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Addor, Roger Williams, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Kuhn, David George, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Wright, Jr., Donald Perry, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Uusia insektisidisiä diasyylihydratsiiniyhdisteitä ja uusia substituoituja ja substituoimattomia
bentsoehappo-1-alkyyli-, -2-alkyyli- ja -2 -sykloalkyylihydratsidejä.**

**Nya insekticida diacylihydrazinföreningar och nya substituerade och icke susbtituerade bensoesyra-1-alkyl-, -2-alkyl och
-2-cykloalkylhydrazider.**

Uusia insektisidisiä diasyylihydratsiiniyhdisteitä ja
 uusia substituoituja ja substituomattomia bentsoehappo
 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsideja

- 5 Tämän keksinnön kohteena on uusia substituoituja
 diasyylihydratsiineja ja substituomattomia diasyylihyd-
 ratsiineja, jotka ovat tehokkaita insektisidisinä aineina
 sekä kasvavalle sadolle että korjatulle sadolle. Vaikka
 tietyt hydratsiiniyhdisteet ovat tunnettuja, mainittujen
 10 yhdisteiden käyttöä insektisideinä ei ole osoitettu eikä
 ehdotettu. Esimerkiksi, Porter, Q.N. ja Seif, A. E.
 "Mass Spectrometric Studies XI Skeletal Rearrangements
 in Acylhydrazines", Aust. J. Chem. 25: 523-529 (1972)
 sisältää useita 1,2-dibentsoyyli-1-alkyylihydratsiineja.
 15 Edelleen, Maerky, et al, "The Photochemistry of Sydnones
 and 1,3,4-oxdiazolin-2-one", Helv. Chem. Acta. 61 (4):
 1477-1510 (1978) mainitsevat 4-nitrobentsoehappo 2-bentso-
 yyli-1-(1,1-dimetyylietyyli)hydratsiinin ilman käyttöä.
- JP-patenttihakemus JA-091048, rekisteröity 9. mar-
 20 raskuuta 1972 ja julkaistu J4 9 047 528'na kuvaa tiettyjä
 bentsoyylihydratsiini-johdannaisia akarisideina ilman mai-
 nintaa, ehdotusta tai osoitusta diasyylihydratsiininien käy-
 töstä hyönteishyökkäysten torjunnassa. JP-patenttihakemus
 JP-050819, rekisteröity 17. huhtikuuta 1980 ja julkaistu
 25 patenttihakemuksena J5 6 147 066, selostaa N,N¹-dibentso-
 yyli-N,N¹-dialkyyli-alkyleenidiamiinien käyttöä veren
 havaitsemiseksi ruumiin nesteissä ilman viitettäkään in-
 sektisidiseen aktiivisuuteen tai tehokkuuteen. Vaikka
 JP-patenttihakemus JA-020216, rekisteröity 18. maaliskuu-
 30 ta 1969 ja julkaistu JA-7 302 770-R'na, kuvaa tiettyjä
 N-substituoituja-N-fenyylihydratsiineja, joilla on insek-
 tisidistä ja mitisidistä aktiivisuutta, tämä viittaus ei
 osoita eikä ehdota, että dibentsoyyli-N-alkyylihydratsii-
 nit ovat tehokkaita insektisidisiä aineita. Lopuksi,
 35 DE-patenttihakemus 3228631, osoittaa fosfaattia tai

tiofosfaattia sisältävien yhdisteiden, 1-fosforyylitio-asetyyli-2-asyyli-hydratsiinien, käytön hyönteis-, punkki-, sien- ja matomyrkkynä. Täten nähdään, että tämä keksintö esittää ainutlaatuisesti nämä yhdisteet insektisidisinä aineina.

Tämän keksinnön kohteena on myös yhdisteitä, jotka ovat hyödyllisiä välituotteita dibentsoyylhydratsiinien valmistuksessa. Nämä dibentsoyylhydratsiinit ovat tehokkaita insektisidisiä vastamyrkkyjä ja ovat myös tehokkaita suojattaessa eläviä kasveja systeemisesti.

Edelleen tämän keksinnön yhdisteet ovat sinänsä tehokkaita insektisideinä. Näiden uusien yhdisteiden ja muiden on havaittu torjuvan hyönteisiä ja suojaavan eläviä kasveja hyönteishyökkäykseltä.

Tämän keksinnön kohteena on uusia diasyylihydratsiiniyhdisteitä, jotka ovat tehokkaita insektisideinä sekä kasvavalle että korjatulle sadolle. Keksinnön kohteena on myös näiden uusien yhdisteiden ja substituoimattomien diasyylihydratsiinien käyttö insektisidisinä aineina, ja niiden välituotteita.

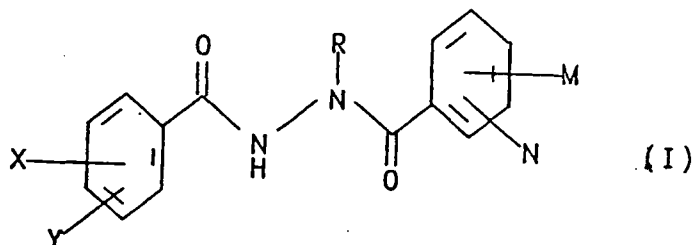
Sen tähden tämän keksinnön kohteena on valmistaa uusia substituoituja diasyylihydratsiiniyhdisteitä. Lisäkohteena on valmistaa näitä yhdisteitä tehokkaiksi insektisidisiksi aineiksi.

Edelleen substituoimattomat diasyylihydratsiinit ovat hyödyllisiä ja tehokkaita insektisidisiä aineita suojattaessa eläviä kasveja hyönteishyökkäyksiltä.

Toisena tämän keksinnön kohteena on valmistaa uusia substituoituja bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsideja, edullisesti 1- tai 2-terbutyylihydratsideja insektisideinä sekä myös valmistaa monia edellä mainittuja yhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia dibentsoyylhydratsiini-insektisidien valmistuksessa.

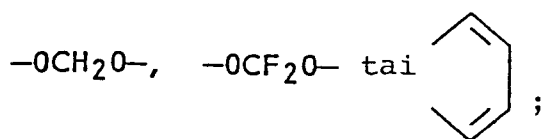
Nämä ja muut keksinnön kohteet tulevat ilmeisiksi seuraavasta keksinnön yksityiskohtaisemmasta kuvauksesta.

Tämän keksinnön uusia diasyylihydratsiini-yhdisteitä kuvataan seuraavalla kaavalla:

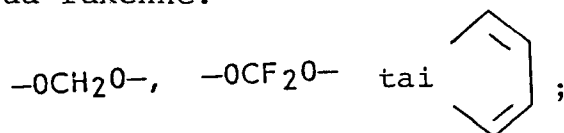


jossa R on C_2-C_6 -alkyyli; X, Y, M ja N ovat kukin riippumattomasti H, C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi, C_1-C_3 -alkyyllitio, C_1-C_3 -alkyyllisulfinyyli, C_1-C_3 -alkyyllisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF_3 , R_1CF_2Z- , 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai R_3R_4N , ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:

15



ja M ja N voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa MN:ää kuvaa rakenne:

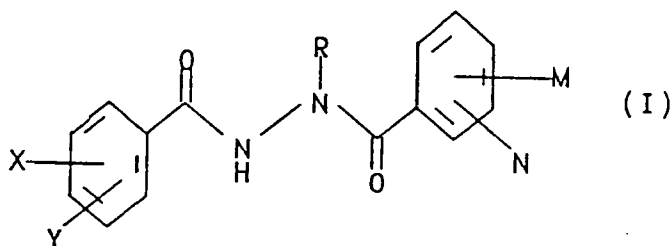


Z on $S(O)_n$ tai O; ja R_1 on H, F, CHF_2 , $CHFCl$ tai CF_3 ; R_2 on C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R_3 on H tai C_1-C_3 -alkyyli; R_4 on H, C_1-C_3 -alkyyli tai R_5CO ; R_5 on H tai C_1-C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että ainakin yksi X:stä, Y:stä, M:stä tai N:stä on muu substituentti kuin vety, ja kun M on para nitro, ainakin yhden X:stä, Y:stä tai N:stä täytyy olla muu substituentti kuin vety.

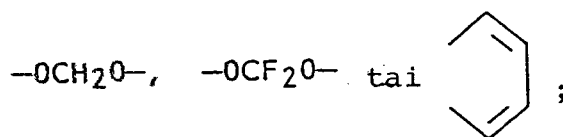
30

Edullisesti R on $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ tai $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, jossa X, Y, M ja N on määritetty kuten tässä ja ainakin yksi X:stä, Y:stä, M:stä ja N:stä on muu substituentti kuin vety.

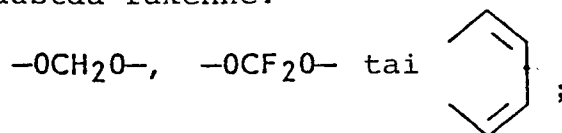
5 Nämä yhdisteet ovat hyvin tehokkaita insektisidisiä aineita, jotka ovat hyödyllisiä hyönteiskantojen torjunnassa kun käytetään insektisidisesti tehokkaita määriä kyseessäoleviin hyönteisiin, niiden elinympäristö-, ruoka-
10 varasto- tai sikiämisalueille. On myös havaittu, että muut yhdisteet, joilla on edellä kuvattu perusrakenne, mutta joissa X, Y, M ja N ovat kukin vety tai yksi X:stä, Y:stä, M:stä ja N:stä on nitro ja R on kuten edellä kuvattiin, ovat myös hyvin tehokkaita insektisidisiä aineita. Li-
15 säksi on havaittu, että edellä kuvatut sekä substituoidut että substituomattomat diasyylihydratsiinit ovat erityisen hyödyllisiä elävien kasvien systeemissä suo-
jelussa pitkänä ajanjaksona aktiivista kasvua, hyönteisten hyökkäykseltä, mikä vahingoittaa kyseessä olevia kas-
veja. Tällainen suojaus saadaan aikaan levittämällä maa-
20 perään tai veteen, jossa kyseiset kasvit kasvavat, sys-
teemisesti tehokas määrä yhdistettä, jolla on kaava:



jossa R on C_2 - C_6 -alkyyli; X, Y, M ja N ovat kukin riippu-
mattomasti H, C_1 - C_3 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi, C_1 - C_3 -alkyy-
30 litio, C_1 - C_3 -alkyyliisulfinyyli, C_1 - C_3 -alkyyliisulfonyyli,
syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF_3 , $\text{R}_1\text{CF}_2\text{Z}$ -, 1,1-difluori-
2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai $\text{R}_3\text{R}_4\text{N}$, ja X ja Y voivat muo-
dostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:



5 ja M ja N voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa MN:ää edustaa rakenne:



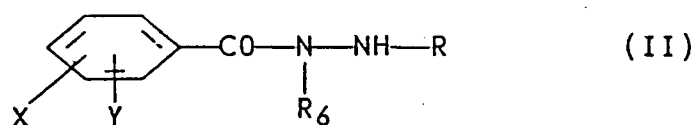
10 Z on S(O)_n tai O; ja R_1 on H, F, CHF_2 , CHFCl tai CF_3 ; R_2 on $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyli, $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkoksi tai $\text{R}_3\text{R}_4\text{N}$; R_3 on H tai $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyli; R_4 on H, $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyli tai R_5CO ; R_5 on H tai $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2.

15 Erityisesti elävien kasvien suojaus voidaan saada aikaan levittämällä kyseisten kasvien lehdille ja/tai maaperään tai veteen, jossa kasvit kasvavat, noin 0,01 kg/hehtaari - n. 10,0 kg/hehtaari edellä kuvattua diasyylihydratsiinia, edullisesti 0,028 kg/hehtaari - 4,0 kg/hehtaari. Jos aktiivista diasyylihydratsiinia le-

20 vitetään laimeana suihkeena, mainitun suihkeen tulisi sisältää noin 10 ppm - 10 000 ppm mainittua diasyylihydratsiinia.

Tämän keksinnön kohteena on myös uusia substituoituja bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsideja, jotka ovat tehokkaita insektisideinä

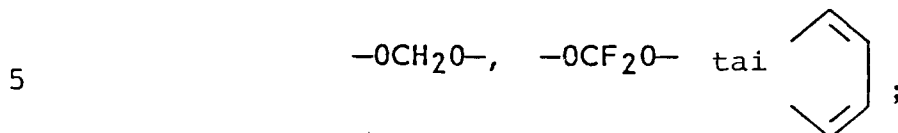
25 ja joilla on kaavan (II) mukainen rakenne:



30 jossa R ja R_6 ovat kumpikin riippumattomasti vety, $\text{C}_2\text{--C}_6$ -alkyyli tai $\text{C}_5\text{--C}_6$ -sykloalkyyli; X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti vety, $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyli, $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkoksi, $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyllitio, $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyliisulfinyyli, $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyyliisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF_3 , $\text{R}_1\text{CF}_2\text{Z--}$,

35

1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai R_3R_4N , ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:



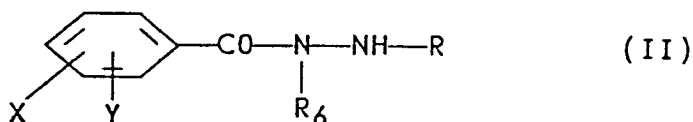
Z on $S(O)_n$ tai O; R_1 on H, F, CHF_2 , $CHFC1$ tai CF_3 ; R_2 on C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R_3 on H tai C_1-C_3 -alkyyli; R_4 on H, C_1-C_3 -alkyyli tai R_5CO ; R_5 on H tai C_1-C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että kun R on vety, R_6 on C_2-C_5 -alkyyli tai C_5-C_6 -sykloalkyyli, ja kun R_6 on vety, R on C_2-C_5 -alkyyli tai C_5-C_6 -sykloalkyyli; ja ehtona on myös, että kun R on tert-butyylili ja Y on kloori renkaan para-asemassa, X on muu substituentti kuin vety.

15 Uudet substituoidut kaavan (II) bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsidit, kuten kaavan (I) 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsidit ovat tehokkaita vatsamyrkkyjä. Sellaisenaan nämä
20 kaavan (I) ja kaavan (II) hydratsidit torjuvat tehokkaasti hyönteiskantoja ja suojaavat kasveja hyönteishyökkäyksiltä. Insektisidisesti tehokkaita määriä aktiivista yhdistettä voidaan levittää kasvien lehdille, joita hyönteiset syövät, tai multa, veteen tai muuhun aineeseen, jossa kyseiset kasvit kasvavat. Nämä yhdisteet voidaan myös
25 saattaa hyönteisten saataville syöttien muodossa tai levitettyinä sikiämis- ja elinympäristöön.

30 Lisäksi monet kaavan (II) bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsidit, substituotuna halogeenilla, CH_3 :lla, CF_3 :lla, $-OCH_3$:lla, $-OCH_2O$:lla, OCF_2O :lla, NH_2 :lla, NO_2 :lla tai $-CH=CH-CH=CH$:lla, ovat hyödyllisiä välituotteita valmistettaessa dibentsoyylhydratsiineja, jotka ovat tehokkaita insektisidisinä aineina ja systeemisinä maaperä-insektisidisinä aineina.

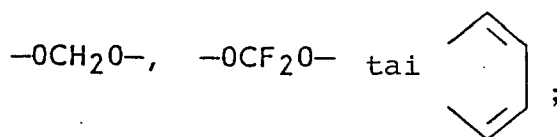
Valmistusmenetelmä

Tämän keksinnön kaavan (II) mukaisia bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsideja kuvaa seuraava rakenne:



10 jossa R ja R_6 ovat kumpikin riippumattomasti vety, C_2 - C_6 -alkyyli tai C_5 - C_6 -sykloalkyyli; X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti H, C_1 - C_3 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi, C_1 - C_3 -alkyy-litio, C_1 - C_3 -alkyyllisulfinyyli, C_1 - C_3 -alkyyllisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF_3 , R_1CF_2Z -, 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai R_3R_4N , ja X ja Y voivat muo-

15 dostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:



20 Z on S(O)_n tai O; R_1 on H, F, CHF₂, CHFCI tai CF₃; R_2 on C_1 - C_3 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R_3 on H tai C_1 - C_3 -alkyyli; R_4 on H, C_1 - C_3 -alkyyli tai R_5CO ; R_5 on H tai C_1 - C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että kun R on vety, R_2 on C_2 - C_5 -alkyyli tai C_5 - C_6 -sykloalkyy-li ja kun R_6 on vety, R on C_2 - C_5 -alkyyli tai C_5 - C_6 -syklo-

25 alkyyli.

Tämän keksinnön kaavan (I) 2-alkyyli- ja 2-syklo-alkyylihydratsideja valmistetaan saattamalla alkyyli- tai sykloalkyylihydratsiinihydrohalidi reagoimaan bentsoyylihalidin kanssa vesipitoisen emäksen läsnäollessa.

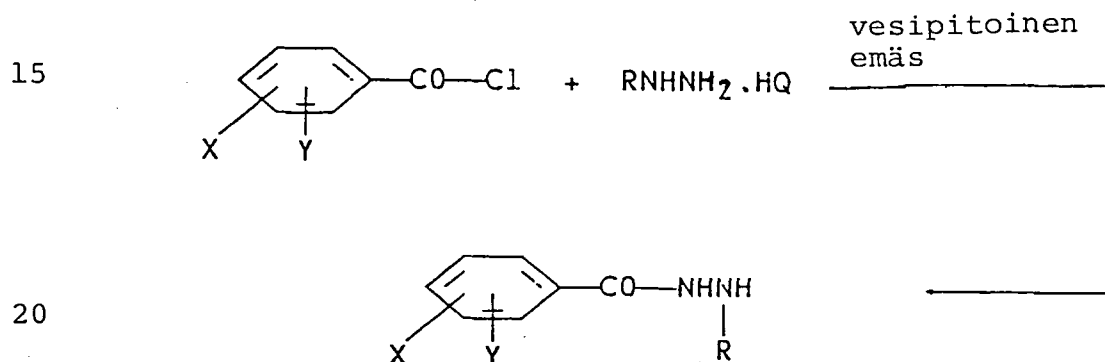
30 Yleensä alkyyli tai sykloalkyylihydratsiinihydrohalidi dispergoidaan orgaaniseen liuottimeen, kuten metyleenikloridiin, eetteriin tai vastaaviin ja saatu seos sekoitetaan sitten vesipitoisen emäksen kanssa. Tavallisesti käytetään n. 2-6 mooliekvivalenttia emästä, ku-

35 ten natriumkarbonaattia tai natriumhydroksidia, alkyylihydratsiinihydrohalidi-ekvivalenttia kohti, jotta

saadaan alkyylilihydratsiinin bentsoyloituminen aikaan. Näin valmistettu seos sekoitetaan sitten sopivan bentsoyylihalidin kanssa liuotettuna tai dispergoituna orgaaniseen liuottimeen, edullisesti samaan liuottimeen, jota käytettiin alkyyli- tai sykloalkyyli-lihydratsiinihydrohalidin liuottamiseen.

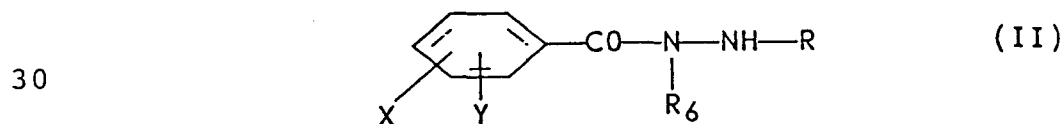
Seosta sekoitetaan tai ravistetaan riittävän kauan, jotta bentsoehappoalkyyli-sykloalkyylihydratsiidi muodostuisi, joka saadaan helposti seoksesta erottamalla vesipitoinen faasi orgaanisesta faasista ja haihduttamalla orgaaninen liuotin kyseisestä orgaanisesta faasista.

Reaktio on graafisesti kuvattu seuraavassa:



jossa Q on halogeeni, edullisesti kloori ja R, X ja Y on määritetty kuten edellä kuvatuissa kaavan (I) mukaisissa yhdisteissä.

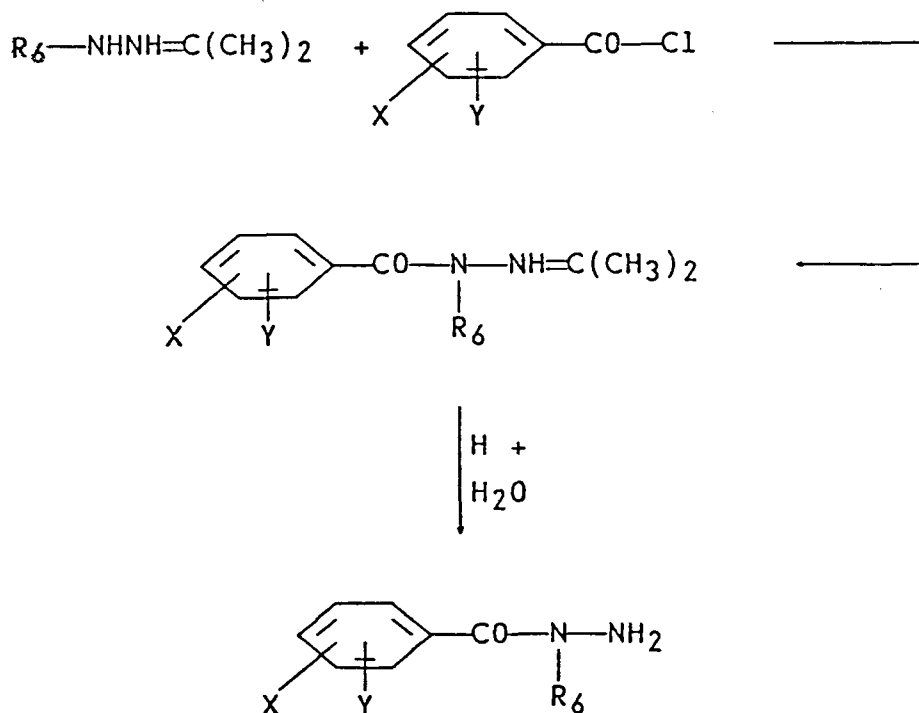
Tämän keksinnön kaavan (II) bentsoehappo, 1-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsideja, joita kuvaa rakenne:



jossa R on vety; R_6 on C_2 - C_6 -alkyyli tai C_5 - C_6 -sykloalkyyli ja X ja Y on määritetty kuten edellä, valmistetaan saattamalla alkyylihydratsiini tai sykloalkyylihydratsiini reagoimaan asetonin kanssa. Sen jälkeen kun seoksen on annettu seistä vähän aikaa, sitä käsitellään eetterillä ja kaliumhydroksidipelleteillä. Eetterikerros erotetaan seoksesta ja haihdutetaan antamaan 1-alkyyli-2-isopropylideenihydratsidi tai 1-sykloalkyyli-2-isopropylideenihydratsidi.

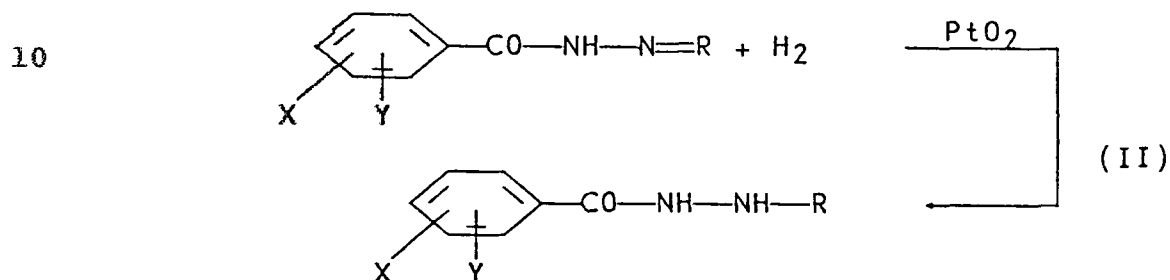
Saatu 1-alkyyli- tai 1-sykloalkyyli-2-isopropylideenihydratsidi saatetaan sitten reagoimaan bentsoyylihalidin kanssa 10-%:sen natriumhydroksidin läsnäollessa, antamaan bentsoehapon 1-alkyyli- tai 1-sykloalkyyli-2-isopropylideenihydratsidi. Näin muodostuneen tuotteen hydrolyysi laimean mineraalihapon, kuten 10-%:sen HCl:n kanssa alkoholin läsnäollessa, antaa bentsoehapon 1-alkyyli- tai 1-sykloalkyylihydratsidin.

Nämä reaktiot kuvataan seuraavasti:



jossa R_6 , X ja Y on määritetty kuten edellä.

Tämän keksinnön kaavan (II) bentsoehappo alkyyli- ja sykloalkyylihydratsidien, jossa R_6 on vety, valmistus saadaan myös aikaan pelkistämällä sopiva bentsoehappoalkylideenihydratsidi vedyn kanssa jalometallikatalyytin, kuten platinan tai palladiumin, läsnäollessa. Reaktiota jatketaan edullisesti alemman alkyyli-(C_{1-4})-alkoholin läsnäollessa vetyvaipassa, jota pidetään n. 20-60 psig:ssä. (1,4 - 4,2 atmosfääriä). Reaktio kuvataan seuraavasti:

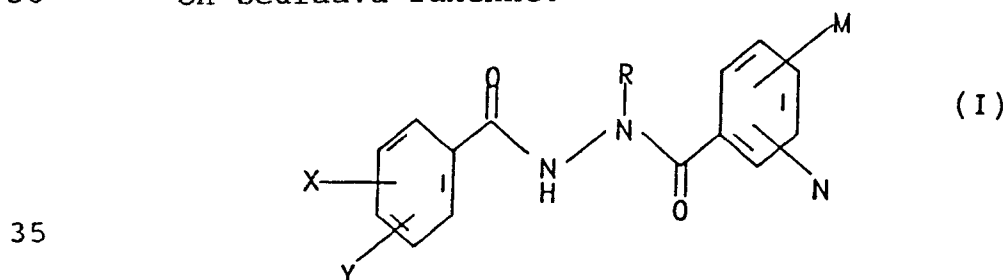


15

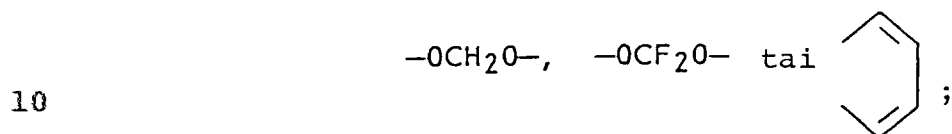
jossa R_1 , X ja Y on määritetty kuten edellä mainituille kaavan (II) yhdisteille.

Kaavan (II) bentsoehappo 2-alkyylihydratsidit ja 2-sykloalkyylihydratsidit ovat hyödyllisiä välituotteina aavan (I) mukaisten dibentsoyylihydratsiini-yhdisteiden, joiden on havaittu olevan erittäin tehokkaita hyönteisten vatsamyrkkyjä ja systeemisiä insektisidisiä aineita, valmistuksessa. Nämä dibentsoyylihydratsiinit ovat tehokkaita erilaisten hyönteisten torjunnassa, mukaanlukien seuraavat, mutta ei niihin rajoittuen, Lepidoptera, Homoptera, Orthoptera, Coleoptera ja Diptera, ja ovat yhtäläillä tehokkaita suojattaessa erilaisia satoja hyönteishyökkäykseltä.

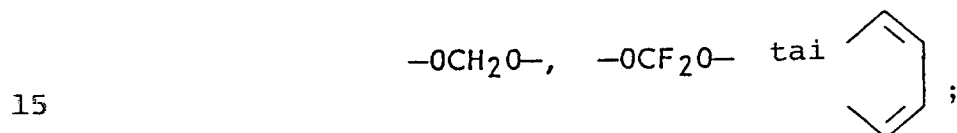
Kaavan (I) dibentsoyylihydratsiini-yhdisteillä on seuraava rakenne:



jossa R on C_2-C_6 -alkyyli tai C_5-C_6 -sykloalkyyli;
 X, Y, M ja N ovat kukin riippumattomasti H, C_1-C_3 -al-
 kyyli, C_1-C_3 -alkoksi, C_1-C_3 -alkyyllitio, C_1-C_3 -alkyyli-
 sulfinyyli, C_1-C_3 -alkyyli-sulfonyyli, syano, F, Cl, Br,
 5 I, nitro, CF_3 tai R_1CF_2Z- , 1,1-difluori-2,2-dikloorietok-
 si, R_2CO tai R_3R_4N , ja X ja Y voivat muodostaa yhdistet-
 täessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:



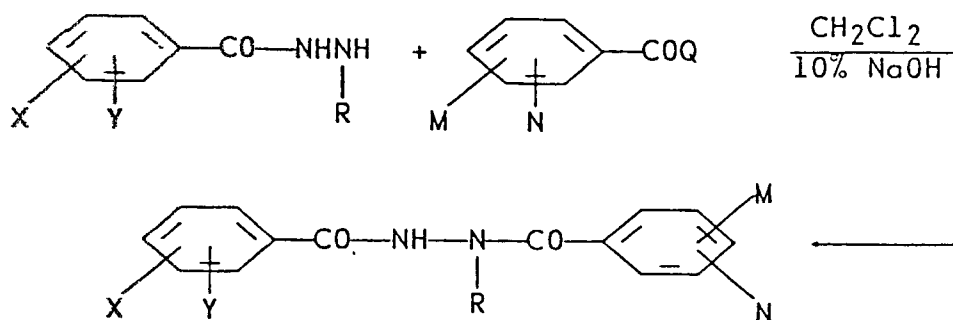
ja M ja N voidaan muodostaa yhdistettäessä renkaaksi, jos-
 sa MN:ää edustaa rakenne:



Z on $S(O)_n$ tai O; R_1 on H, F, CHF_2 , $CHFCl$ tai CF_3 ; R_2 on
 C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R_3 on H tai
 C_1-C_3 -alkyyli; R_4 on H, C_1-C_3 -alkyyli tai R_5CO ; R_5 on
 H tai C_1-C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla,
 20 että ainakin yksi X:stä, Y:stä, M:stä tai N:stä on muu
 substituentti kuin vety ja kun M on para nitro, ainakin
 yhden X:stä, Y:stä tai N:stä täytyy olla muu substituent-
 ti kuin vety.

Näitä kaavan (I) yhdisteitä valmistetaan saatta-
 25 malla reagoimaan likimääräisesti ekvimolaariset määrät
 bentsoehappo-alkyylihydratsidia ja bentsoyylihalidia
 aproottisen liuottimen, kuten eetterin, klooratun hiili-
 vedyn tai vastaavan ja vesipitoisen emäksen, läsnäol-
 lessa. Yleensä n. 2-6 mooliekvivalenttia emästä, bent-
 30 soehappo-alkyylihydratsidi-ekvivalenttia kohti on riit-
 tävä reaktion loppuunviemiseksi. Reaktio on graafisesti
 kuvattu seuraavassa:

5



10

jossa Q on halogeeni; ja R, X, Y, M ja N on määritetty kuten edellä kaavassa (I).

15

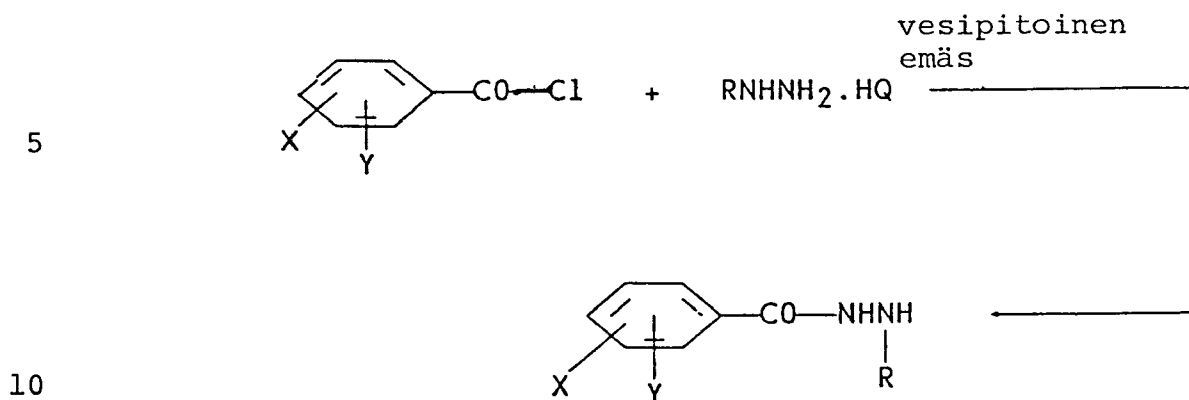
Kuten edellä on esitetty, tämän keksinnön yhdisteitä voidaan valmistaa edullisesti aika joutuisasti. Tämän keksinnön menetelmän mukaisesti C₂-C₆-alkyylihydratsiinihydrohalidi dispergoidaan orgaaniseen liuottimeen, kuten metyleenikloridiin, eetteriin tai vastaavaan, ja saatu seos sekoitetaan vesipitoisen emäksen kanssa. Tavallisesti n. 2-6 mooliekvivalenttia emästä, kuten natriumkarbonaattia tai natriumhydroksidia, alkyylihydratsiinihydrohalidi-ekvivalenttia kohti, käytetään aikaansaamaan alkyylihydratsiinin bentsoylointi. Näin valmistettu seos sekoitetaan sitten sopivan bentsoyylihalidin kanssa, liuotettuna tai dispergoituna orgaaniseen liuottimeen, edullisesti samaan liuottimeen, jota käytettiin alkyylihydratsiinihydrohalidin liuottamiseen.

25

Seosta sekoitetaan tai ravistetaan riittävän kauan, jotta muodostuisi bentsoehappo-alkyylihydratsidi, joka helposti saadaan seoksesta erottamalla vesipitoinen faasi orgaanisesta faasista ja haihduttamalla orgaaninen liuotin kyseisestä orgaanisesta faasista.

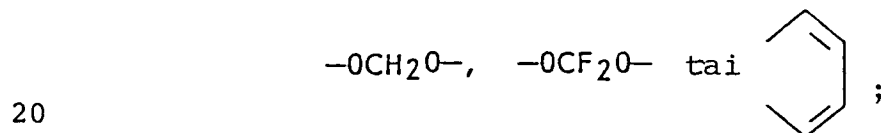
30

Reaktio on graafisesti kuvattu seuraavassa:



jossa Q on halogeeni, edullisesti kloori; R on C_2-C_6 -alkyyli ja X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti H, C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi, C_1-C_3 -alkyyliitio, C_1-C_3 -alkyyliisulfinyyli, C_1-C_3 -alkyyliisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, nitro, CF_3 , R_1CF_2Z- , 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai R_3R_4N , ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:

15



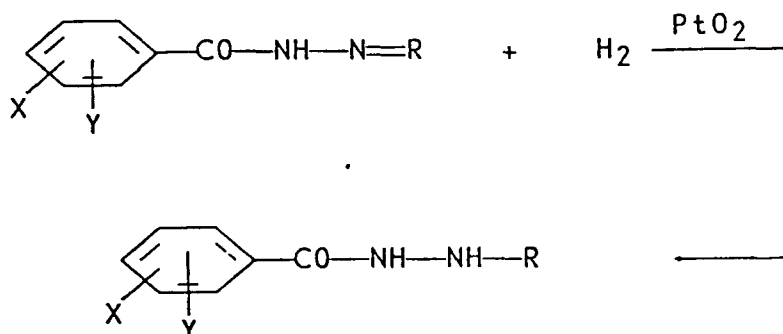
Z on $S(O)_n$ tai O ja R_1 on H, F, CHF_2 , $CHFCl$ tai CF_3 ; R_2 on C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R_3 on H tai C_1-C_3 -alkyyli ja R_4 on H, C_1-C_3 -alkyyli tai R_5CO ; R_5 on H tai C_1-C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2. Käytettynä tässä hakemuksessa, jossa R on C_2-C_6 -alkyyli, sen on ajateltu käsittävän suorat ja haarautuneet alkyyliiryhmät C_2-C_6 ja sykloalkyyliiryhmät C_3-C_6 .

25

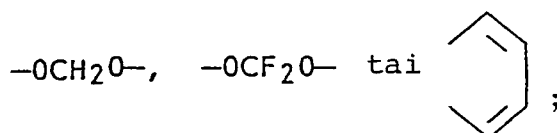
Bentsoehappo-alkyylihydratsidien valmistus voidaan myös saada aikaan tarkoituksenmukaisen bentsoehappo-alkylideenihydratsidin pelkistämällä vedyllä, jalometallikatallytin, kuten platinan tai palladiumin, läsnäollessa. Reaktio suoritetaan edullisesti alemman alkyyli- C_1-C_4 -alkoholin läsnäollessa vetyvaipassa, jota pidetään noin 20 - 60 psig:ssä (1,44 - 4,2 atm.). Reaktio on kuvattu seuraavassa:

30

35



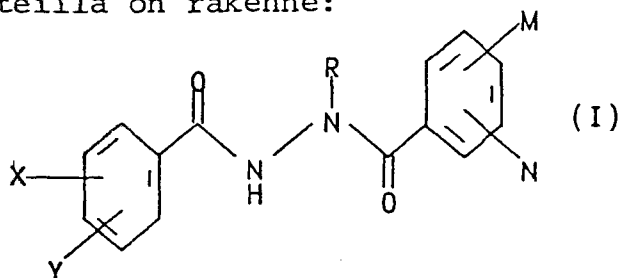
jossa R on C₂-C₆-alkyyli; X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti H, C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi, C₁-C₃-alkyylitio, C₁-C₃-alkyyylisulfinyyli, C₁-C₃-alkyyylisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, nitro, CF₃, R₁CF₂Z-, 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R₂CO tai R₃R₄N, ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:



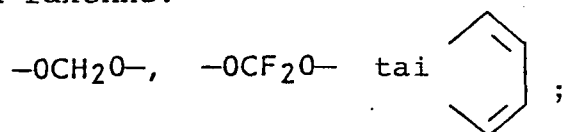
Z on S(O)_n tai O ja R₁ on H, F, CHF₂, CHFCl tai CF₃; R₂ on C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi tai R₃R₄N; R₃ on H tai C₁-C₃-alkyyli ja R₄ on H, C₁-C₃-alkyyli tai R₅CO; R₅ on H tai C₁-C₃-alkyyli ja n on 0, 1 tai 2.

Edellä kuvatut bentsoehappo-alkyylihydratsidit ovat hyödyllisiä insektisidisiä aineita ja erityisen tehokkaita käytettynä lepidopterous-hyönteisten torjunnassa. Näillä yhdisteillä on myös se lisähyöty, että ne ovat käyttökelpoisia välituotteina valmistettaessa dibentsoyylhydratsiiniyhdisteitä, joiden on havaittu olevan erityisen tehokkaita hyönteisten vatsamyrkkijä ja systeemisiä insektisidisiä aineita, jotka ovat tehokkaita erilaisten hyönteisten, käsittäen Lepidopteran, Homopteran, Orthopteran, Coleopteran ja Dipteran, torjuntaan, ja ovat yhtäläisesti tehokkaita erilaisten satojen suojaamisessa hyönteishyökkäyksiltä. Näillä yhdisteillä on myös havaittu olevan jonkin verran aktiivisuutta kontakti-insektisideinä.

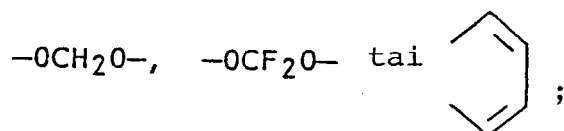
Tämän keksinnön uusilla dibentsoyylihydratsiinijohdannaisilla on rakenne:



10 jossa R on C_2-C_6 -alkyyli; X, Y, M ja N ovat kukin riippumattomasti H, C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi, C_1-C_3 -alkyyli-
 15 tio, C_1-C_3 -alkyyli-sulfinyyli, C_1-C_3 -alkyyli-sulfonyyli, syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF_3 , R_1CF_2Z- , 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai R_3R_4N , ja X ja Y
 voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:

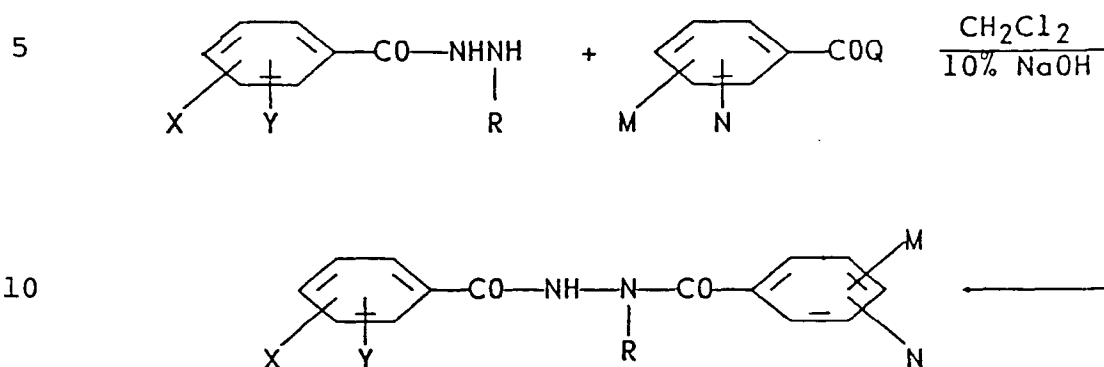


20 ja M ja N voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa MN:ää edustaa rakenne:

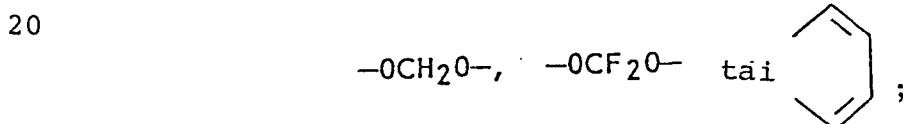


25 Z on S(O)_n tai O; ja R₁ on H, F, CHF₂, CHFCl tai CF₃; R₂ on C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R₃ on H tai C_1-C_3 -alkyyli; R₄ on H, C_1-C_3 -alkyyli tai R_5CO ; R₅ on H tai C_1-C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että ainakin yksi X:stä, Y:stä, M:stä tai N:stä on muu
 30 substituentti kuin vety ja kun M on para nitro, ainakin yhden X:stä, Y:stä tai N:stä täytyy olla muu substituentti kuin vety. Näitä valmistetaan saattamalla reagoimaan likimääräisesti ekvimolaarisia määriä bentsoehappoalkyylihydratsidia ja bentsoyylihalidia aproottisen liuottimen, kuten eetterin, klooratun hiilivedyn tai vastaavan,
 35 ja vesipitoisen emäksen läsnäollessa. Yleensä noin 2-6

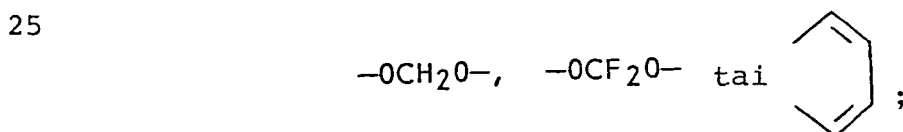
mooliekvivalenttia emästä bentsoehappo-alkyylihydratsidi-
ekvivalenttia kohti on riittävä reaktion loppuunvie-
miseksi. Reaktio kuvataan graafisesti seuraavassa:



jossa Q on halogeeni; R on C_2 - C_6 -alkyyli, X, Y, M ja N
ovat kukin riippumattomasti H, C_1 - C_3 -alkyyli, C_1 - C_3 -al-
koksi, C_1 - C_3 -alkyyllitio, C_1 - C_3 -alkyylisulfinyyli, C_1 - C_3 -
alkyylisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, nitro, CF_3 ,
15 R_1CF_2Z -, 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai
 R_3R_4N , ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan,
jossa XY:tä edustaa rakenne:



ja M ja N voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa
MN:ää edustaa rakenne



Z on $S(O)_n$ tai O; ja R_1 on H, F, CHF_2 , $CHFCl$ tai CF_3 ;
 R_2 on C_1 - C_3 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R_3 on H
tai C_1 - C_3 -alkyyli ja R_4 on H, C_1 - C_3 -alkyyli tai R_5CO ;
30 R_5 on H tai C_1 - C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2.

Koostumukset muiden yhdisteiden kanssa

Vaikka tämän keksinnön diasyylihydratsiinit eivät vaadi tehostusaineiden läsnäoloa ollakseen tehokkaita insektisidisiä aineita, niitä voidaan käyttää edullisesti yhdessä tehostusaineiden, kuten 5- $\overline{1}$ - $\overline{2}$ -(2-etoksietoksi)-etoksi $\overline{7}$ -1,3-bentsodioksolinin; n-(2-etyyliheksyyli)-5-norborneeni-2,3-dikarboksi-imidin; 5- $\overline{2}$ -(oktyylisulfinyyli)propyyli $\overline{7}$ -1,3-bentsodioksolin tai piperonylibutoksidin kanssa. Niitä voidaan myös käyttää yhdistelmässä tai yhdessä muiden tavallisten insektisidien, kuten pyreroidien, fosfaattien, karbamaattien, kloorattujen hiilivetyjen, halobentsoyyliureoiden ja formamidien, kanssa.

Pestisidejä, joita aiotaan käyttää yhdessä tämän keksinnön diasyylihydratsiinien kanssa, ovat:

- 15 (RS)- α -syano(3-fenoksifenyyli)metyyli (RS)-4-kloori- α -(1-metyylietyyli)bentseeniasetaatti;
(RS)- α -syano(3-fenoksifenyyli)metyyli (1-RS)-cis,trans-3-(2,2-dikloorietenyyli)-2,2-dimetyylisyklopropanikarboksy-
laatti;
- 20 (+)- α -syano(3-fenoksifenyyli)metyyli-(+)-4-(difluorimetoksi)- α -(1-metyylietyyli)bentseeniasetaatti;
(3-fenoksifenyyli)metyyli-(1-RS-cis,trans-3-(2,2-dikloorietenyyli)-2,2-dimetyylisyklopropanikarboksy-
laatti;
2,2-bis(p-metoksifenyyli)-1,1,1-trikloorietaani;
- 25 4,4'-dikloori- α -trikloorimetyylibentsyylihydroli;
3-(dimetoksifosfinyylioksi)-N,N-dimetyyli-ciskrotoniamidi;
dietyyli(dimetoksifosfinotioyyli) sukkiniaatti;
O,O-dimetyyli-O- $\overline{3}$ -metyyli-4-(metyylitio)fenyyli $\overline{7}$ fosfo-
rotioaatti;
- 30 S-6-kloori-2,3-dihydro-2-oksobentsoksatsol-3-yyli-metyyli O,O-dietyylifosforoditioaatti;
N,N-dimetyyli-2-metyylikarbamoyylioksi-imino-2-(metyylitio)-
asetamidi;
1-metyylietyyli-(E,E)-11-metoksi-3,7-11-trimetyyli-2,4-
- 35 dodekadienoaatti;

- S-2,3-dihydro-5-metoksi-2-okso-1,3,4-tiadiatsol-3-yyli-metyyli-0,0-dimetyyllifosforoditioaatti;
 O,S-dimetyyli-fosforiamidotioaatti;
 2-(dietoksifosfinyyli-imino)-4-metyyli-1,3-ditiolaani;
 5 (RS)- α -syano-3-fenoksibentsyyli-N-(2-kloori- α,α,α -trifluori-p-tolyyli)-D-valinaatti;
 4-kloorifenyyli-3-(2,6-difluoribentsoyyli)urea;
 O,O-dietyyli-O-3,5,6-trikloori-2-pyridyylifosforotioaatti;
 N'-(4-kloori-2-metyyllifenyyli)-N,N-dimetyylimetaani-imidi-
 10 amidi;
 1,3-di(karbamoyylitio)-2-dimetyyliaminopropaani;
 N-metyyllibis(2,4-ksylyyli-iminometyyli)amiini;
 O,S-dimetyyli-asetyylifosforiamidotioaatti;
 (RS)- α -syano-4-fluori-3-fenoksibentsyyli-(I-RS)-cis,trans-
 15 3-(2,2-dikloorivinyyli-2,2-dimetyyllisyklopropanikarboksy-
 laatti;
 S-metyyli-N-(metyyllikarbamoyylioksi)tio-asetimidaatti;
 2,3-dihydro-2,2-dimetyyli-7-bentsofuranyylimetyyllikarba-
 maatti;
 20 2-metyyli-2-(metyyllitio)propanaali-O- $\int$ (metyyliamino)kar-
 bonyyli/oksiimi;
 O,O-dietyyli-S-(tert-butyylitiometyyli)fosforoditioaatti;
 O,O-dimetyyli-S-ftaali-imidometyyli-fosforoditioaatti;
 O-2,4-dikloorifenyyli-O-etyyli-S-propyyli-fosforoditioaatti;
 25 O-4-bromi-2-kloorifenyyli-O-etyyli-S-propyyli-fosforotio-
 aatti;
 2-(dimetyyliamino)-5,6-dimetyyli-4-pyrimidinyyli-dimetyy-
 likarbamaatti;
 O,O-dietyyli-S-p-kloorifenyyliitiometyyli-fosforoditioaatti;
 30 6,7,8,9,10,10-heksakloori-1,5,5a,6,9,9a-heksahydro-6,9-
 metano-2,4,3-bentsodioksatiepiini-3-oksidi;
 2,4,5,4'-tetraklooridifenyyliisulfonyl;
 alfa-metyyllibentsyyli-3-(dimetoksifosfinyylioksi)-cis-kro-
 tonaatti;
 35 2-(2-butoksietoksi)etyyliesteri;

bis(dialkyylifosfinotionyyli)disulfidi;
 O,O-dimetyyli-O-2-kloori-4-nitrofenyylifosforoditioaatti;
 S-~~v~~-syano-3-fenoksibentsyyli-(I-R)-cis-3-(2,2-dibromi-
 vinyyli)-2,2-dimetyylisyklopropanikarboksylaatti;
 5 (+)-~~α~~-syano-4-fluori-3-fenoksibentsyyli-(+)-4-difluori-
 metoksi-~~α~~-(1-metyylietyyli)bentseeniasetaatti;
 O,O-dietyyli-O-p-nitrofenyyli-fosforotioaatti;
 O,O-dimetyyli-O-p-nitrofenyylifosforotioaatti;
 O,O-dimetyyli-O-(3-metyyli-4-nitrofenyyli)tionofosfaatti;
 10 O,O-dimetyyli-S-p-kloorifenyylietiometyylifosforoditio-
 aatti;
 4-dimetyyliamino-3,5-ksylyyli-metyylikarbamaatti;
 2,2-bis(p-kloorifenyyli)-1,1,1-trikloorietaani;
 diklooridifenyyli-dikloorietaani;
 15 kloorattu kamfeeni;
 polykloorattu terpeeni;
 O,O,O',O'-tetrametyyli-O,O'-tiodi-p-fenyleeni-fosforotio-
 aatti;
 O,O,O',O'-tetraetyyli-S,S'-metyleeni-bis-fosforoditio-
 20 aatti;
 dimetyyli-2-metoksikarbonyyli-1-metyylivinyylifosfaatti;
 dimetyyli-2,2-dikloorivinyylifosfaatti;
 dimetyyli-1,2-dibromi-2,2-dikloorietyylifosfaatti;
 2,4-dinitro-6-(2-oktyyli)fenyylikrotonaatti;
 25 dimetyyli-2-kloori-2-dietyylikarbamoyyli-1-metyylivinyyli-
 fosfaatti;
 N-metyyli-1-naftyylikarbamaatti;
 O,O-dietyyli-S-(etyylitiometyyli)fosforoditioaatti;
 O,O-dimetyyli-S-(etyylitiometyyli)fosforoditioaatti;
 30 O,O-dimetyyli-S-(4-oksobentsotriatsiini-3-metyyli)fosfo-
 roditioaatti;
 2,3-p-dioksaani-S,S-bis(O,O-dietyylifosforoditioaatti);
 O,O-dietyyli-O-(2-isopropyli-4-metyyli-6-pyrimidinyyli)-
 fosforotioaatti;
 35 O,O-dimetyyli-S-(N-metyylikarbamoyylimetyyli)fosforodi-
 tioaatti.

Valmistemuotoja

Kuten edellä on todettu, tämän keksinnön diasyylihydratsiinit ja bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsidit ovat erinomaisia hyönteisen vastamyrkkyjä ja niillä on kontakti-insektisidistä aktiivisuutta. Ne ovat tehokkaita levitettäessä kasvien lehdille, jotka on suojattava hyönteishyökkäyksiltä, tai levitettäessä hyönteisten sikiämisalueille, ravintovarastoihin tai elinympäristöön. Nämä diasyylihydratsiinit ovat myös hyvin tehokkaita systeemisiä insektisidisiä aineita, kun ne on saatettu kasvien, jotka on suojattava hyönteishyökkäykseltä, juuriston saataville. Systeemisesti käytettynä aktiivista diasyylihydratsiinia levitetään maaperään tai veteen, jossa kasvit kasvavat, yleensä kiinteän tai nestemäisen valmisteiden muodossa, jotka helposti dispergoituvat ja/tai liukenevat kyseiseen maaperään tai veteen.

Emulgoituvat väkevöitteet, määrät ja kuivat valumiskykyiset koostumukset, rakeiset valmisteet, mikroemulsiot ja kostuvat jauheet soveltuvat kaikki sinällään levitykseen maaperään ja/tai veteen ja niillä on haluttu hyönteistorjunta ja tarpeellinen kasvinsuojaus.

Tyypillinen emulgoituva väkevöitevalmiste voidaan valmistaa dispergoimalla n. 31-%:sta paino/tilav. diasyylihydratsiinia, kuten 1-tert-butyyli-1,2-bis(p-klooribentsoyyli)hydratsiinia; 1-tert-butyyli-1,2-bis(3,4-diklooribentsoyyli)hydratsiinia tai 1,2-dibentsoyyli-1-tert-butyylihydratsiinia 49-%:seen paino/tilav. 2-pyrrolidoniin; 10-%:seen paino/tilav. n-butanoliin; 7-%:seen paino/tilav. polyalkyleeniglykolieetteriin, kuten POLYFAR[®] S320, jota valmistaa Westvaco-Polychemicals, Charleston Heights, South Carolina ja 3,0-%:seen paino/tilav. nonyylifenoksi-polyetoksietanoliiin, jota myy Rohm and Haas Co TRITON[®] N101'inä.

Emulgoituvat väkevöitteet ovat erityisen hyödyllisiä tämän keksinnön aktiivisten diasyylihydratsiinien levittämässä, koska ne dispergoituvat helposti veteen soveltuen nesteruiskutukseen. Niitä voi myös lisätä kasteluveteen tai veden peitossa oleville pelloille, joita käytetään riisin viljelyyn, tai niitä voidaan käyttää suoraan kasveihin tai paikkaan, jota suojataan hyönteisvahingoilta, käyttäen lentokoneruiskutusta tai maassa käytettävää laitteistoa, joka on suunniteltu laimentamattomien väkevöitteiden hienosti jakautuneina erillisinä pieninä pisaroina ultramatalatila-
 5 vuus (ULV) tai matalatilavuus (LV) laitteistolla antamiseksi.
 10

Rakeiset valmisteet voidaan valmistaa liuottamalla diasyylihydratsiini liuottimeen, joilla on alhainen kiehumapiste, kuten metyleenikloridiin, ja sumuttamalla näin valmistettua liuosta sorptiiviselle kantimelle, kuten kaoliinille, bentoniitille, attapulgiitille, montmorillonitille tai vastaaville, riittävässä määrässä, joka on n. 2 paino-% - 20 paino-% ja edullisesti n. 3 paino-% - 15 paino-% aktiivista aineosaa suhteessa rakeisen tuotteen kokonaispainoon.
 15
 20

Kosteat jauhevalmisteet voidaan valmistaa jauhamalla yhdessä n. 30 paino-% - 75 paino-% aktiivista diasyylihydratsiinia 5-10 paino-%:n kanssa anionista pinta-aktiivista ainetta, kuten naftaleenisulfonaattikondensaattia tai kondensoituneen mononaftaleenisulfonihapon natrium- tai ammoniumsualetta; n. 3-5 paino-% anionista pinta-aktiivista ainetta, kuten alkyylinaftaleenisulfonaattia, ts. natrium-di-n-butyylinaftaleenisulfonaattia, natrium-di-isopropyylinaftaleenisulfonaattia tai vastaavia ja seoksen jäännöstä, inerttiä liuotinainetta, kuten attapulgiittia, kaoliinia, montmorilloniiittia, talkkia, piimaata tai vastaavia.
 25
 30

Käytännössä elävien kasvien suojele saadaan aikaan levittämällä kyseisten kasvien lehdille ja/tai maaperään, veteen tai muuhun aineeseen, jossa ne kasvavat, n. 0,1 kg/hehtaari - n. 10,0 kg/hehtaari, edullisesti n. 0,28 - 4,0 kg/hehtaari kaavan (I) tai kaavan (II) bentsoehappo
 35

2-alkyyli- tai 2-sykloalkyylihydratsidia. Edullisesti näiden valmistemuotojen levittäminen hyönteisten elintilaan, ruokavarastoihin ja/tai sikiämispaikkoihin edellä mainituina määrinä torjuu myös hyönteiskantoja käsitellyllä alueella.

Jos aktiivista kaavan (I) tai kaavan (II) yhdistettä käytetään laimeana suihkeena, mainitun suihkeen tulisi sisältää 10 ppm - n. 10 000 ppm aktiivista aineosaa, jotta saataisiin haluttu suoja ja hyönteisten torjunta.

Tyypillinen emulgoituva väkevöitevalmistemuoto valmistetaan dispergoimalla tämän keksinnön n. 30-%:sta paino/tilav. bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsidia 50-%:seen paino/tilav. 2-pyrrolidoniin; 10 %:seen paino/tilav. n-butanoliin; 7-%:seen paino/tilav. polyalkyleeniglykolieetteriin, kuten POLYFAR[®] S320, jota valmistaa Westvaco-Polychemicals, Charleston Heights, South Carolina; ja 3,0 %:seen paino/tilav. nonyylifenoksiipolyetoksietanoliin, jota myy Rohm and Haas Co TRITON[®] N101:nä.

Emulgoituvat väkevöitteet ovat erityisen hyödyllisiä levitettäessä tämän keksinnön aktiivista bentsoehappo 1-alkyyli-, 2-alkyyli- ja 2-sykloalkyylihydratsideja, koska ne dispergoituvat helposti veteen, jota käytetään nestesuihkeissa. Tällaisia emulgoituvia väkevöitteitä voidaan myös lisätä kasteluveteen tai veden peitossa oleville pelloille, kuten niille, joissa riisiä viljellään, tai niitä voidaan käyttää suoraan kasveihin tai paikkaan, jota halutaan suojella hyönteisvahingolta, käyttäen lentokoneruiskutusta tai maassa käytettäviä välineitä, jotka on suunniteltu ultra low volume (ULV) tai low volume (LV) laimentamattoman väkevöitteen, hienosti jaettuina erillisinä pieninä pisaroina, käyttöön.

Rakeiset valmistemuodot voidaan valmistaa liuottamalla aktiivinen kaavan (I) tai kaavan (II) hydratsidi liuottimeen, jolla on matala kiehumapiste, kuten metyleenikloridiin, ja sumuttamalla näin valmistettu liuos sorptiiviselle kantimelle, kuten kaoliinille, bentoniitille,

attapulgiitille, montmorillonitille tai vastaaville, riittävässä määrässä n. 2 % - 20 paino-%, edullisesti n. 3 % - 15 paino-%, aktiivista aineosaa suhteessa rakeisen tuotteen kokonaispainoon.

5 Kostuvan jauheen valmistemuodot voidaan valmistaa jauhamalla yhteen n. 30 paino-% - 75 paino-% aktiivista kaavan (I) tai (II) hydratsidia n. 5-10 paino-%:n kanssa anionista pinta-aktiivista ainetta, kuten naftaleenisulfonaattikondensaattia tai kondensoidun mononaftaleenisulfonihapon natrium- tai ammoniumsuolaa; n. 3-5 paino-%
10 anioni-pinta-aktiivista ainetta, kuten alkyyli-naftaleenisulfonaattia, kuten natriumdi-n-butyylinaftaleenisulfonaattia, natriumdi-isopropyylinaftaleenisulfonaattia tai vastaavia; ja seoksen jäännöstä, inerttiä liuotinainetta,
15 kuten attapulgiittia, kaoliinia, montmorillonittia, talkkia, piimaata tai vastaavia.

Seuraavat esimerkit esitetään tässä yksinkertaisesti tämän keksinnön kuvaamiseksi, eivätkä ne rajoita sitä.

Esimerkki 1

20 Bentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidin valmistus
Tert-butyylihydratsiinihydrokloridia (15,6 g, 0,125 moolia) liuotetaan 350 ml:aan metyleenikloridia. Tähän liuokseen lisätään 240 ml 10-%:sta vesipitoista natriumhydroksidia (24 g, 0,60 moolia). Liuosta, jossa on
25 bentsoeylikloridia ($d = 1,211$, 14,5 ml, 17,6 g, 0,125 moolia) metyleenikloridissa, lisätään sitten kohtalaisella nopeudella voimakkaan sekoituksenalaiseseen kaksifaasisysteemiin.

30 Seoksen 24-tuntisen sekoittamisen jälkeen ympäristön lämpötilassa, metyleenikloridifaasi poistetaan, pestään 5-%:sella vesipitoisella natriumhydroksidilla, vedellä, kyllästetyllä natriumkloridi-liuoksella ja kuivataan sitten natriumsulfaatilla. Haihduttaminen tyhjiössä antaa 19,3 g valkoista kiinteää ainetta, sp. $87-94^{\circ}\text{C}$, joka uudelleenkiteytetään 2-propanoli-vedestä antamaan 13,0 g
35 tuotetta, sp. $92-94^{\circ}\text{C}$.

Korvaamalla bentsoyylikloridi p-klooribentsoyylikloridilla edellä olevassa reaktiossa, saadaan p-klooribentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; sulamispiste 116-122°C. Yhtäläisesti, korvaamalla bentsoyylikloridi

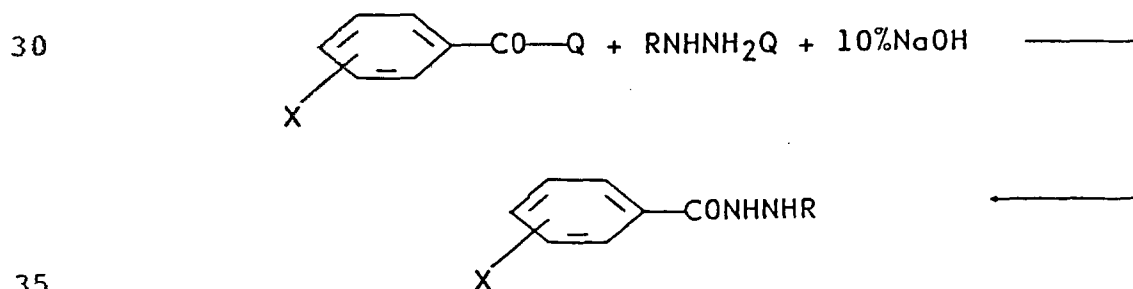
5 p-fluoribentsoyylikloridilla, p-nitrobentsoyylikloridilla, o-toluyylikloridilla, m-fluoribentsoyylikloridilla, p-bromibentsoyylikloridilla, p-trifluorimetyylibentsoyylikloridilla, o-anisyylikloridilla, p-toluyylikloridilla, o-klooribentsoyylikloridilla, p-jodibentsoyylikloridilla,

10 o-jodibentsoyylikloridilla, p-etyylibentsoyylikloridilla, o-fluoribentsoyylikloridilla ja o-nitrobentsoyylikloridilla, saadaan vastaavasti: p-fluoribentsoehappo, o-bromibentsoyylikloridi, 2-tert-butyylihydratsidi; sp. 136-138°C; p-nitrobentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; o-tolueenihappo, 2-tert-butyylihydratsidi; m-fluoribentsoehappo,

15 2-tert-butyylihydratsidi, sp. 119-120°C; p-bromibentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; p-trifluorimetyylibentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; anishappo, 2-tert-butyylihydratsidi; p-tolueenihappo, 2-tert-butyylihydratsidi; o-klooribentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi;

20 sp. 68-70°C; o-jodibentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; p-etyylibentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; ja o-fluoribentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; sp. 58-59°C; o-nitrobentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; sp. 116-118°C; o-bromibentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; sp. 85-87°C; ja N-metyyli-antraniilihappo, 2-tert-butyylihydratsidi, sp. 125-129°C.

Edellä olevat reaktiot kuvataan seuraavasti:



jossa Q on halogeeni, edullisesti kloori; R on tert-butyyli tai tert-amyyli. Muita yhdisteitä, joita voidaan valmistaa edellä olevalla tavalla, käyttäen tarkoituksenmukaisesti korvattuja bentsoyylihalideja, ovat:

5 m-klooribentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi, sp. 120 - 123°C; p-syanobentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi, sp. 135-136°C; antraniilihappo, 2-tert-butyylihydratsidi, sp. 165-167°C; tert-butyyli tai isopropyyli; ja X on vety, halogeeni, C₁-C₃-alkyyli, metoksi, metyyliamino,

10 NH₂, nitro tai CF₃.

Esimerkki 2

3,4-diklooribentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidin valmistus

Tert-butyylihydratsiinihydrokloridia (12,4 g, 0,1 moolia) lisätään liuokseen, jossa on natriumkarbonaattia (23,3 g, 0,22 moolia) 100 ml:ssa vettä ja 250 ml:ssa eetteriä. Liuos, jossa on 3,4-diklooribentsoyylikloridia (20,9 g, 0,1 moolia) 50 ml:ssa eetteriä, lisätään sitten tiputtaen 0-15°C:ssa. Yhden tunnin kuluttua reaktioseos suodatetaan ja suodos erotetaan. Orgaaniset kerrokset pestään 100 ml:lla vettä, kuivataan vedettömällä MgSO₄:llä, suodatetaan ja haihdutetaan. Jäännöksen uudelleenkiteyttäminen 2-propanolista antaa valkoisia ki-

15 200 ml:ssa eetteriä. Liuos, jossa on 3,4-diklooribentsoyylikloridia (20,9 g, 0,1 moolia) 50 ml:ssa eetteriä, lisätään sitten tiputtaen 0-15°C:ssa. Yhden tunnin kuluttua reaktioseos suodatetaan ja suodos erotetaan. Orgaaniset kerrokset pestään 100 ml:lla vettä, kuivataan vedettömällä MgSO₄:llä, suodatetaan ja haihdutetaan. Jäännöksen uudelleenkiteyttäminen 2-propanolista antaa valkoisia ki-

20 teitä: saanto 6,4 g, sp. 144-145°C.

Seuraten edellä olevaa menetelmää, mutta korvaamalla 3,4-diklooribentsoyylikloridi 2,4-diklooribentsoyylikloridilla tai 2,6-diklooribentsoyylikloridilla, saadaan vastaavasti 2,4-diklooribentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi, sp. 115-117°C ja 2,6-diklooribentsoehappo, 2-tert-

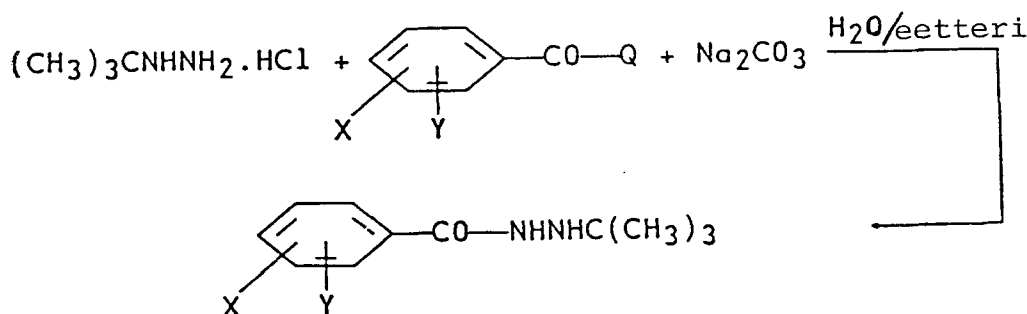
25 butyylihydratsidi, sp. 173-174°C.

Yhtäläisesti, korvaamalla 3,4-diklooribentsoyylikloridi 2-kloori-4-nitrobentsoyylikloridilla, 3-bromi-4-metyylibentsoyylikloridilla, 2,6-difluoribentsoyylikloridilla, 2,5-diklooribentsoyylikloridilla, 3-5-diklooribentsoyylikloridilla tai naftoyylikloridilla, saadaan vastaa-

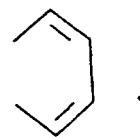
30 vasti 2-kloori-4-nitrobentsoehappo, 2-(tert)-butyylihyd-

ratsidi; 3-bromi-4-metyyli-bentsoehappo, 2-(tert)-butyylihydratsidi; sp. 95-97°C; 2,5-diklooribentsoehappo, 2-(tert)-butyylihydratsidi; 3,5-diklooribentsoehappo, 2-(tert)-butyylihydratsidi, sp. 163-165°C; ja 1-naftoe-

Näitä reaktioita kuvataan seuraavassa:



jossa Q on halogeeni, edullisesti kloori; X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti halogeeni, C₁-C₃-alkyyli, metoksi, nitro tai CF₃ ja yhdistettäessä XY:tä voi edustaa



Esimerkki 3

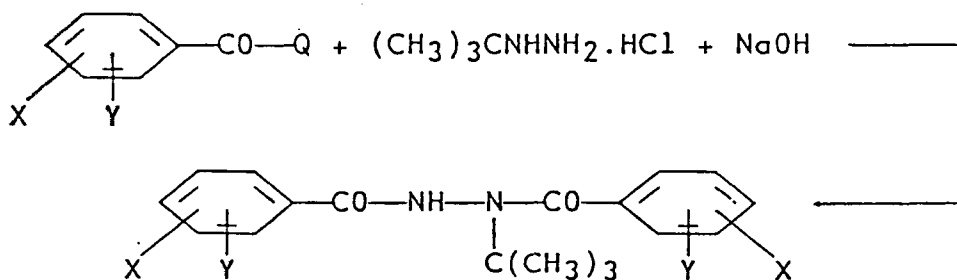
1,2-dibentsoyyli-1-tert-butyylihydratsiinin valmistus

t-butyylihydratsiinihydrokloridia (101 g, 0,81 moolia) liuotetaan 970 ml:aan 10-%:sta natriumhydroksidia (97 g, 2,4 moolia) kolmikaulapullossa, jossa on koneellinen sekoitus. Yhden litran eetterilisäyksen jälkeen pulloon lisätään jäähdytin ja lisäsuppilo.

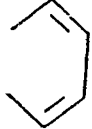
Sitten lisätään n. 1 tunnin aikana bentsoyylikloridia (176 ml, 213 g, 1,52 moolia) 70 ml:ssa eetteriä. Reaktio etenee eksotermisesti, muodostaen valkoisen kiinteän aineen. Sekoittamisen jälkeen yön yli seos suodatetaan ja saadut kiinteät aineet kuivataan ja uudelleenkiteytetään sitten isopropyylialkoholista. Valkoiset kiteet kerätään ja kuivataan ja punnitaan antamaan 147,0 g tuotetta, sp. 174-176°C.

Korvaamalla 2,6-difluoribentsoyylikloridilla, 4-etyylibentsoyylikloridilla, 4-nitrobentsoyylikloridilla, 4-jodibentsoyylikloridilla, 2-kloori-4-nitrobentsoyylikloridilla, 3-bromi-4-toluoyylikloridilla, 2,5-diklooribentsoyylikloridilla tai 3,4-(metyleenidioksi)bentsoyylikloridilla tai 3,4-naftoyylikloridilla tai bentsoyylikloridilla edellä olevassa reaktiossa, saadaan, vastaavasti, 1-tert-butyyli-1,2-bis(2,6-difluoribentsoyyli)hydratsiini, sp. 193-194°C; 1-tert-butyyli-1,2-bis(p-etyylibentsoyyli)hydratsiini, sp. 178°C; 1-tert-butyyli-1,2-bis(p-nitrobentsoyyli)hydratsiini, sp. > 240°C; 1-tert-butyyli-1,2-bis(p-jodibentsoyyli)hydratsiini, sp. > 230°C; 1-tert-butyyli-1,2-bis(2-kloori-4-nitrobentsoyyli)hydratsiini, sp. 155-158°C; 1-tert-butyyli-1,2-bis(3-bromi-p-toluoyyli)hydratsiini, sp. 177-178°C; 1-tert-butyyli-1,2-bis(2,5-diklooribentsoyyli)hydratsiini, sp. 198-200°C; 1-tert-butyyli-1,2-bis[3,4-(metyleenidioksi)bentsoyyli]hydratsiini, sp. > 235°C; ja 1-tert-butyyli-1,2-di-2-naftoyylihydratsiini, 235.

Näitä reaktioita kuvataan seuraavassa:



jossa Q on halogeeni, edullisesti kloori ja X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti vety, halogeeni, C₁-C₃-alkyyli, metoksi, nitro, CF₃ tai R₁CF₂Z ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne -OCH₂O,

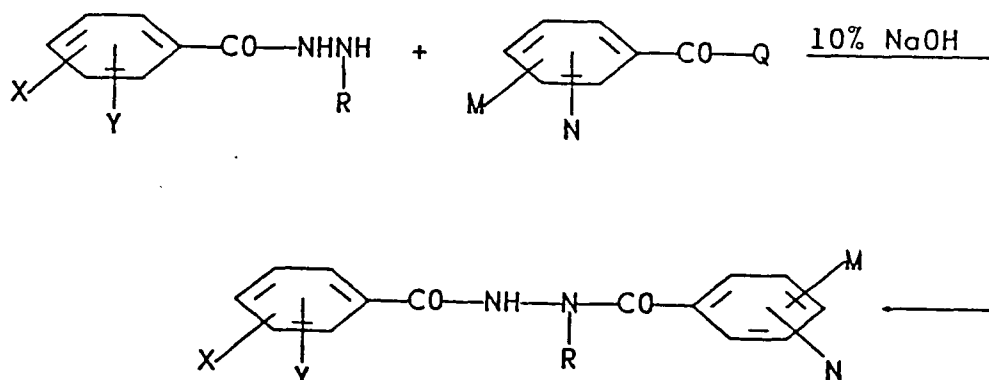
-OCF₂O tai ; Z on S tai O; R₁ on H, F, CHF₂ tai CF₃.

Esimerkki 4

2-bentsoyyli-1-tert-butylyli-1-(3,4-diklooribentsoyyli)hydratsiinin valmistus

Bentsoyyli-2-tert-butylylihydratsiinia (4,8 g, 0,025 moolia) sekoitetaan voimakkaasti kaksifaasisysteemissä, jossa on 50 ml metyleenikloridia ja 25 ml 10-%:sta vesipitoista natriumhydroksidia (2,5 g, 0,063 moolia), kunnes kaikki liukenee. Tähän liuokseen lisätään liuosta, jossa on 3,4-diklooribentsoyylikloridia (7,3 g, 0,025 moolia) metyleenikloridissa. Kaksifaasiseoksen usean tunnin sekoittamisen jälkeen ympäröivässä lämpötilassa kiinteä aine poistetaan ja pestään vedellä ja metyleenikloridilla. Uudelleenkiteyttäminen 2-propanolista antaa 7,1 g (78 %) tuotetta, sp. 234-235,5°C.

Reaktioita voidaan kuvata graafisesti seuraavasti:

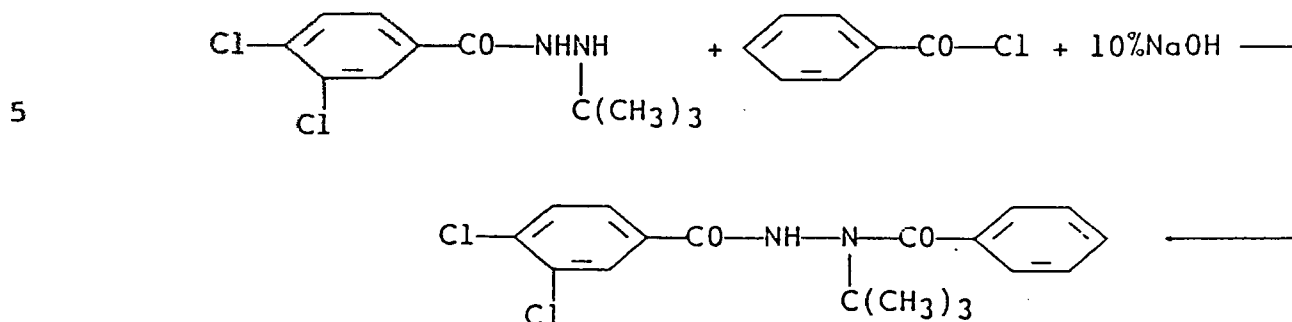
Esimerkki 5

1-bentsoyyli-1-tert-butylyli-2-(3,4-diklooribentsoyyli)hydratsiinin valmistus

3,4-diklooribentsoyyli-2-tert-butylylihydratsiinia (5,63 g, 0,0215 moolia) lisätään voimakkaan sekoituksen alaiseen seokseen, jossa on 40 ml metyleenikloridia ja 20 ml 10-%:sta vesipitoista natriumhydroksidia (2 g, 0,05 moolia). Bentsoyylikloridia (d = 1,211, 2,5 ml, 3,03 g, 0,0215 moolia) metyleenikloridissa lisätään ja reaktioseosta sekoitetaan voimakkaasti n. 3 tuntia ympäröivässä lämpötilassa. Saatu kiinteä aine otetaan talteen ja pestään vedellä ja metyleenikloridilla.

Kuivattu tuote painaa 6,18 g, sp. 206,5 - 208,5°C.

Reaktio kuvataan seuraavassa:



Seuraten edellä kuvattua menetelmää, mutta korvaamalla 3,4-diklooribentsoyyli-2-tert-butyylihydratsiini tarkoituksenmukaisesti korvatulla bentsoyyli-2-tert-butyylihydratsiinilla, ja bentsoyylikloridi tarkoituksenmukaisesti korvatulla bentsoyylikloridilla, saadaan seuraavat yhdisteet: 1-tert-butyyl-2-(p-klooribentsoyyli)-1-p-toluoyylihydratsiini, sp. 223,5 - 224,0°C; 1-p-anisoyyli-1-tert-butyyl-2-(3,4-diklooribentsoyyli)hydratsiini, sp. > 230°C; 1-tert-butyyl-2-(3,4-diklooribentsoyyli)-1-o-toluoyylihydratsiini, sp. 133-136°C; 1-tert-butyyl-2-(3,4-diklooribentsoyyli)-1-(p-nitrobentsoyyli)hydratsiini, sp. > 230°C; 1-tert-butyyl-2-(3,4-diklooribentsoyyli)-1-(α,α,α -trifluori-p-toluoyyli)hydratsiini, sp. 212-213°C; ja 1-tert-butyyl-2-(3,4-diklooribentsoyyli)-1-(α,α,α -trifluori-o-toluoyyli)hydratsiini, sp. 171 - 172,5°C.

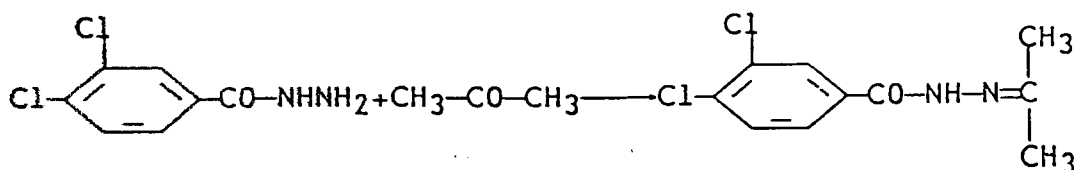
25 Esimerkki 6

Bentsoehappo, 3,4-dikloori-isopropylideenihydratsiinin valmistus

3,4-diklooribentsoehappohydratsiinia (11,7 g, 0,060 moolia) pannaan Soxhlet-laitteeseen ja kuumaan asetonivirtaukseen, liitetystä tislaukspullosta. Palautusjäähdytyksen jälkeen yön yli asetoniseosta väkevöidään tyhjässä antamaan valkoinen kiinteä aine. Uudelleenkiteyttäminen etyyliasetaatti/petrolieetteristä antaa 9,5 g otsikkoyhdistettä valkoisina kiteinä, sp. 141-144°C.

30

Tämä reaktio kuvataan seuraavasti:



5

Seuraten edellä olevaa menetelmää, mutta korvaamalla asetoni tarkoituksenmukaisella aldehydillä tai ketonilla, saadaan seuraavat yhdisteet: bentsoehappo-(1-etyylipropylideeni)hydratsidi, sp. 89-91°C; ja bentsoehappo-

10

(2,2-dimetyylipropylideeni)hydratsidi, sp. 168-169°C.

Esimerkki 7

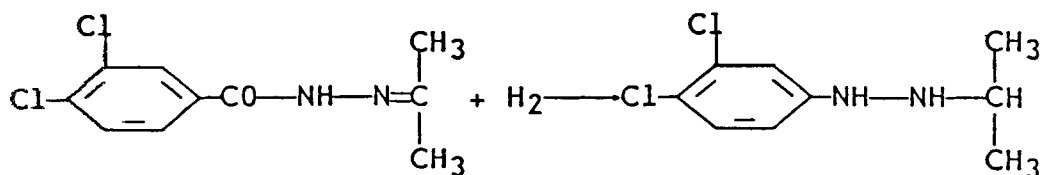
3,4-diklooribentsoehappo, 2-isopropyylihydratsidin valmistus

3,4-diklooribentsoehappo isopropylideenihydratsidia (9,2 g, 0,040 moolia) ja 100 mg platinaoksidia 100 ml:ssa metanolia Parr-hydrauslaitteistossa sekoitetaan 1 tunti 30 minuuttia vedyn paineen ollessa alussa 40 psig (2,72 atm.). Suodatettu reaktioseos väkevöidään tyhjössä ja aikaansaatu kiinteä aine uudelleenkiteytetään kolme kertaa isopropyylialkoholista antamaan 2,6 g otsikkoyhdistettä valkoisena kiteisenä tuotteena, sp. 112,5 - 115°C.

20

Reaktio kuvataan seuraavassa:

25



Esimerkki 8

1-bentsoyyli-2-(3,4-diklooribentsoyyli)-1-isopropyylihydratsiinin valmistus

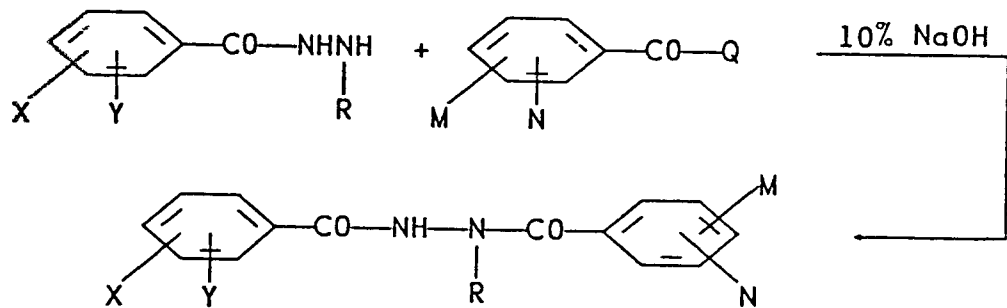
30

Seosta, jossa on 3,4-diklooribentsoehappo, 2-isopropyylihydratsidia (0,98 g, 0,004 moolia) ja bentsoyylikloridia (0,56 g, 0,004 moolia) sekoitetaan yön yli 1,2 ml:ssa etyleenidikloridia ja 6,5 ml:ssa 10-%:sta natriumhydroksidia. Orgaaninen faasi poistetaan ja vesipi-toista seosta uutetaan 25 ml:lla etyleenidikloridia.

35

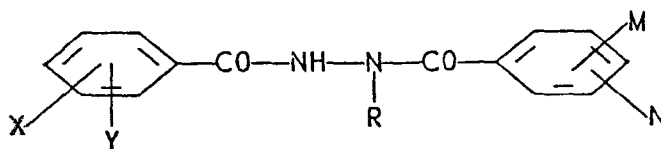
Orgaaniset uutteen yhdistetään ja väkevöidään antamaan keltainen öljy, joka otetaan talteen kuumasta isopropyylialkoholista. Alkoholiliuoksen jäädyttäminen aiheuttaa otsikkoyhdisteen saostumisen valkoisena kiteisenä tuotteena, joka otetaan talteen suodattamalla ja jonka sulamispiste on 157°C .

Seuraten yhtä tai useampaa edellä kuvattua menetelmää esimerkeissä 1-8, saadaan yhdisteet, jotka on luetteloitu seuraavassa taulukossa I. Reaktiot kuvataan graafisesti seuraavasti.



Taulukko I

Yhdisteitä, joilla on rakenne



	R	X	Y	M	N	mp ^{°C}
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	H	4Cl	>240
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	3Cl	4Cl	228,0 - 229,0
	C(CH ₃) ₃	2CH ₃	H	2CH ₃	H	196,0 - 197,0
	C(CH ₃) ₃	2Cl	4Cl	2Cl	4Cl	115,0 - 117,0
15	C(CH ₃) ₃	H	4CF ₃	H	4CF ₃	226,0 - 227,0
	C(CH ₃) ₃	H	4OCH ₃	H	4OCH ₃	119,0 - 201,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	H	206,5 - 208,5
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	4Cl	>240
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	4CN	230
20	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	4OCH ₃	>230
	C(CH ₃) ₃	-CH=CH-CH=CH- (2,3)		-CH=CH-CH=CH- (2,3)		182,0 - 183,0 α-naphthyl
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	2CH ₃	H	133,0 - 136,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	SO ₂ CH ₃	237,0 - 240,0
25	CH(CH ₃) ₂	3Cl	4Cl	3Cl	4Cl	154,0 - 156,0
	C(CH ₃) ₃	4Br	H	4Br	H	219,0 - 220,0
	C(CH ₃) ₃	H	4F	H	4F	196,0 - 198,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	4NO ₂	>230
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	4CF ₃	212,0 - 213,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	4CH ₃	225,5 - 227,0
30	C(CH ₃) ₃	H	H	3Cl	4Cl	234,0 - 235,5
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	2F	6F	195,0 - 197,0
	CH(CH ₃) ₂	3Cl	4Cl	H	H	163,0 - 164,5
	C(CH ₃) ₃	H	4CH ₃	H	4CH ₃	218,0 - 219,0
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	3Cl	4Cl	190,0 - 192,0

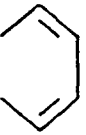
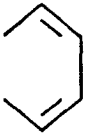
Taulukko I (jatkuu)

	R	X	Y	M	N	mp ^o C
5	C(CH ₃) ₃	2F	H	2F	H	135,0 - 137,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	2CF ₃	H	171,0 - 172,5
	C(CH ₃) ₃	3Cl	H	3Cl	H	205,0 - 206,0
	C(CH ₃) ₃	H	2Cl	H	2Cl	222,0 - 223,0
	C(CH ₃) ₃	2F	6F	2F	6F	236,0
10	C(CH ₃) ₃	-OCH ₂ O-(3,4)		-OCH ₂ O-(3,4)		220,0 - 221,0
	C(CH ₃) ₃	2Cl	4NO ₂	2Cl	4NO ₂	155,0 - 158,0
	CH(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	199,0 - 201,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	5Cl	3Cl	5Cl	219,0 - 221,0
	C(CH ₃) ₃	H	2CF ₃	H	2CF ₃	211,0
	C(CH ₃) ₃	H	3CH ₃	H	3CH ₃	152,0 - 153,0
15		H	H	H	H	194,0 - 197,0
	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	106,0 - 108,0
20		H	H	H	H	185,0 - 188,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	5Cl	3Cl	5Cl	198,0 - 199,0
	C(CH ₃) ₃	4OC ₂ H ₅	H	4OC ₂ H ₅	H	187,0 - 188,0
	C(CH ₃) ₃	4SCH ₃	H	4SCH ₃	H	197,0 - 200,0
	C(CH ₃) ₃	4C ₂ H ₅	H	4C ₂ H ₅	H	177,5
25	C(CH ₃) ₃	3Br	4CH ₃	3Br	4CH ₃	177,0 - 177,5
	C(CH ₃) ₃	2I	H	2I	H	206,0 - 207,0
	C(CH ₃) ₃	4I	H	4I	H	>230,0
	C(CH ₃) ₃	4NO ₂	H	4NO ₂	H	>240,0
	C(CH ₃) ₃	4OCF ₂ CHF ₂	H	4OCF ₂ OCHF ₂	H	199,0 - 200,0
30	C(CH ₃) ₃	2Br	H	2Br	H	218,0 - 219,0

Taulukko I (jatkuu)

	R	X	Y	M	N	mp ^o C
	C(CH ₃) ₃	3F	H	3F	H	173,0 - 175,0
5	C(CH ₃) ₃	2CO-OCH ₃	H	2CO-OCH ₃	H	173,0 - 175,0
	C(CH ₃) ₃	3F	5F	3F	5F	165,0 - 169,0
	C(CH ₃) ₃	2F	4F	2F	4F	165,0 - 166,5
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	H	4COCH ₃	>240
	C(CH ₃) ₃	3Cl	4Cl	2CH ₃	4Cl	166,5 - 169,0
10	C(CH ₃) ₃	H	H	H	4Cl	210,0 - 212,0
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	H	4CH ₃	223,5 - 224,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	H	4CH ₃	194,0 - 195,0
	C(CH ₃) ₃	2Cl	H	H	4F	>250
	C(CH ₃) ₃	H	H	3Cl	H	183,0 - 185,0
15	C(CH ₃) ₃	H	H	2Cl	H	187,0 - 189,0
	C(CH ₃) ₃	2Cl	H	H	H	194,0 - 195,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	H	H	H	150,0 - 153,0
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	H	H	198,0 - 199,0
	C(CH ₃) ₃	2Cl	H	3Cl	H	225,0 - 226,0
20	C(CH ₃) ₃	2Cl	H	4Cl	H	266,0 - 270,0
	C(CH ₃) ₃	3Cl	H	2Cl	H	142,5 - 145,0
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	2Cl	H	186,0 - 189,0
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	H	3Cl	196,0 - 198,0
	C(CH ₃) ₃	2NO ₂	H	H	H	213,0 - 216,0
25	C(CH ₃) ₃	H	3Cl	H	4Cl	233,5 - 234,0
	C(CH ₃) ₃	2NH ₂	H	H	H	217,0 - 219,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	H	4F	212,0 - 213,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	3,4-OCH ₂ O-		213,0 - 214,0
	C(CH ₃) ₃	H	3F	H	3Cl	206,0 - 207,0
30	C(CH ₃) ₃	H	H	2NO ₂	H	165,0 - 172,0
	C(CH ₃) ₃	2NO ₂	H	H	3Cl	200,0 - 203,0
	C(CH ₃) ₃	H	4F	H	H	196,0 - 198,0
	C(CH ₃) ₃	2F	H	H	H	152,0 - 155,0

Taulukko I (jatkuu)

	R	X	Y	M	N	mp ^o C
5	C(CH ₃) ₃	-2,3-		H	H	175,0 - 178,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2F	H	175,0 - 177,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2OCH ₃	H	152,0 - 154,0
10	C(CH ₃) ₃	H	H	2CH ₃	H	206,0 - 209,0
	C(CH ₃) ₃	2F	H	2NO ₂	H	190,0 - 194,0
	C(CH ₃) ₃	H	4F	2F	H	157,0 - 159,0
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	H	4F	213,0 - 232,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	H	3NO ₂	213,0 - 217,0
	C(CH ₃) ₃	2Cl	4Cl	H	4F	237,0 - 240,0
15	C(CH ₃) ₃	2Cl	4Cl	H	3Cl	236,0 - 240,0
	C(CH ₃) ₃	H	4Cl	H	4F	231,0 - 232,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2Br	H	184,0 - 187,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	H	4Br	224,0 - 227,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2F	6F	189,0 - 190,0
20	C(CH ₃) ₃	2NO ₂	H	H	4F	153,0 - 156,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	-2,3-		240,0 - 242,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2Cl	4NO ₂	199,0 - 201,0
25	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	168,0 - 169,0
	CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	H	H	H	H	168,0 - 170,0
	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	126,0 - 127,0
	C ₂ H ₅	H	H	H	H	121,0 - 124,0
	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	H	158,0 - 160,0
30	C(CH ₃) ₃	H	H	H	4OCH ₃	217,0 - 218,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2I	H	175,0 - 177,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	H	3OCH ₃	-

Taulukko I (jatkuu)

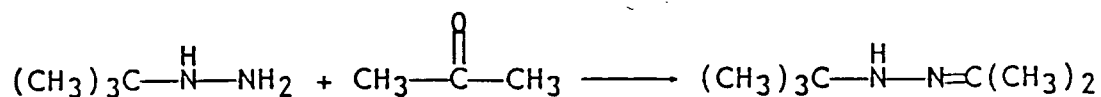
	R	X	Y	M	N	mp ^{OC}
	C(CH ₃) ₃	H	H	2CN	H	-
5	C(CH ₃) ₃	H	H	2OC ₂ H ₅	H	168,0 - 169,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2CF ₃	H	-
	C(CH ₃) ₃	H	H	2SCH ₃	H	190,0 - 192,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2SO ₂ CH ₃	H	144,0 - 144,5
	C(CH ₃) ₃	H	H	2Cl	4Cl	136,0 - 138,0
10	C(CH ₃) ₃	H	H	2OCH ₃	6OCH ₃	175,0 - 176,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2F	4Cl	154,0 - 155,0
	C(CH ₃) ₃	2F	4Cl	2F	4Cl	105,0 - 106,0
	C(CH ₃) ₃	2I	H	H	H	223,0 - 224,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	3F	H	173,0 - 174,0
15	CH(CH ₃) ₂	H	H	4F	H	184,0 - 185,0
	C(CH ₃) ₃	H	H	2NO ₂	4Cl	129,0 - 131,0
	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	H	2F	H	2F	123,0 - 126,0
	C(CH ₃) ₃	4SCF ₂ CHF ₂	H	4SCF ₂ OCHF ₂	H	-
	C(CH ₃) ₃	4S(O)CF ₂ CHF ₂	H	4S(O)CF ₂ OCHF ₂	H	-
20	C(CH ₃) ₃	4S(O) ₂ CF ₂ CHF ₂	H	4S(O) ₂ CF ₂ OCHF ₂	H	-
	C(CH ₃) ₃	2OCF ₃	H	H	H	-
25	C(CH ₃) ₃	4Cl	H	2OCHF ₂	H	-
	C(CH ₃) ₃	H	H	2SCF ₃	H	-
	C(CH ₃) ₃	4F	H	2S(O)CF ₃	H	-

Esimerkki 9

Asetoni tert-butyylihydratsonin valmistus

6,6 g:aan asetonia, jäädytettynä jäähauteessa, lisätään 5,0 g tert-butyylihydratsiinia. Seosta sekoitetaan ja sen annetaan sitten seistä useita minuutteja. Seokseen lisätään sitten eetteri- ja kaliumhydroksidipelletettä. Seosta sekoitetaan ja sitten haihtuva kerros erotetaan seoksesta. Haihtuvan kerroksen tislaukseen antaa tuotteen, asetoni tert-butyylihydratsonin, kp. 132-134°C.

Reaktio kuvataan seuraavasti:

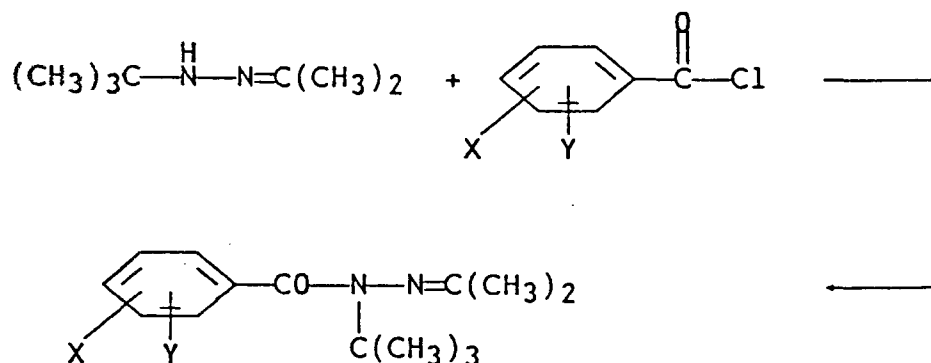
Esimerkki 10

Bentsoehapon 1-tert-butyyl-2-isopropylideenihydratsidin valmistus

Asetoni tert-butyylihydratsonia (2,0 g) sekoitetaan yhdessä 4,4 g:n kanssa bentsoyylidikloridia ja 15 ml:n kanssa 10-%:sta natriumhydroksidia. Seosta sekoitetaan kunnes bentsoyylidikloridin haju ei ole enää havaittavissa. Saatu tuote liuotetaan eetteriin ja kuivataan magnesiumsulfaattilla. Liuottimen haihdutus seoksesta jättää asetoni N-tert-butyyl-N-bentsoyylihydratsonin, kp. 100-103°C. Tähän tuotteeseen viitataan myös bentsoehappo 1-tert-butyyl-2-isopropylideenihydratsidina.

Seuraten edellä esitettyä menetelmää, mutta korvaamalla bentsoyylidikloridi p-klooribentsoyylidikloridilla, saadaan tuote, p-klooribentsoehapon 1-tert-butyyl-2-isopropylideenihydratsidi.

Bentsoyylidikloridin korvaaminen o-nitrobentsoyylidikloridilla tai o-fluoribentsoyylidikloridilla edellä olevassa menetelmässä, antaa vastaavasti o-nitrobentsoehapon 1-tert-butyyl-2-isopropylideenihydratsidin ja p-fluoribentsoehapon 1-tert-butyyl-2-isopropylideenihydratsidin. Reaktiot on kuvattu seuraavassa:



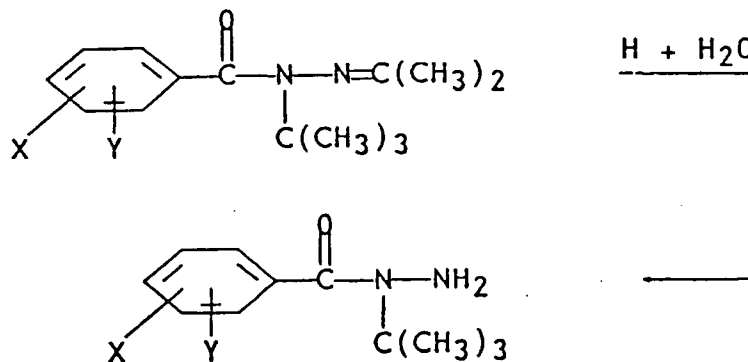
Esimerkki 11

Bentsoehappo, 1-tert-butyylihydratsidin valmistus

Liuosta, jossa on 0,5 g bentsoehapon 1-tert-butyylisubstituoitua 2-isopropylideenihydratsidia, 3 ml 10-%:sta kloorivetyhappoa ja 3 ml metanolia, sekoitetaan ja annetaan seistä 12 tuntia. Seos tehdään emäksiseksi laimealla natriumhydroksidilla. Metanoli haihdutetaan seoksesta antamaan tuote, bentsoehapon 1-tert-butyylihydratsidi, sp. 117-123°C.

Käytetään edellä esitettyä menetelmää, mutta bentsoehapon 1-tert-butyylisubstituoitua 2-isopropylideenihydratsidi korvataan p-klooribentsoehapon 1-tert-butyylisubstituoitua 2-isopropylideenihydratsidilla. Tämä antaa p-klooribentsoehapon 1-tert-butyylihydratsidin, sp. 134-136°C.

Yhtäläisesti, 1-tert-butyylihydratsidi o-nitrobentsoehappoa, sp. 141-144°C ja p-fluoribentsoehapon 1-tert-butyylisubstituoitua 2-isopropylideenihydratsidia, sp. 136-137°C, valmistetaan edellä olevalla reaktiolla käyttäen tarkoituksenmukaisesti korvattua bentsoehappo, 1-tert-butyylisubstituoitua 2-isopropylideenihydratsidia. Reaktioita kuvataan seuraavassa:



Tämän keksinnön yhdisteiden insektisidinen aktiivisuus

Tämän keksinnön yhdisteillä on insektisidistä aktiivisuutta erilaisia hyönteisiä vastaan eri väkevyyksissä aktiivista aineosaa asetoni-vesi-liuoksissa. Kuvaavaa tälle
 5 insektisidiselle aktiivisuudelle on *Spodoptera eridania*'n (yökkösen kolmas toukkavaihe), *Spodoptera eridania* (seitsemän päivän jäännös), *Spodoptera eridania* (kolmannen toukkavaiheen leikattu runko, systeeminen testi, yökkönen),
 10 *Anopheles quadrimaculatus*'in (aikuinen, tavallinen malariahyttynen), *Heliothis virescens*'iksen (yökkösen kolmas toukkavaihe), *Blattella germanica*'n (jäännöstesti, aikuinen saksalainen torakkauros) ja *Leptinotarsa decemlineata*'n (Colorado perunakuoriainen); torjunta.

15 Edelleen yhdisteiden systeemistä aktiivisuutta on havaittu kun testattiin Colorado-perunakuoriaisen (*Leptinotarsa decemlineata*) torjuntaa perunakasveilla (*Solanum tuberosum*). Nämä kuoriaiset ovat vastustuskykyisiä karbamaateille, fosfaateille ja pyreetroideille, mutta
 20 ne torjutaan näillä yhdisteillä.

Papukasveja, *Phaseolus limensis* suojataan myös *Spodoptera eridania* ja suodattiin systeemisesti perunakaskaseilta, *Empoasca abrupta*. Maissikasvit (*Zea mays* L. kasvit) voidaan myös suojata (*Spodoptera eridania*, yökkösen kolmas toukkavaihe) ja hyönteishyökkäyksiltä ja systeemisesti lehtikuoriaiselta (*Diabrotica undecimpunctata howardi*).

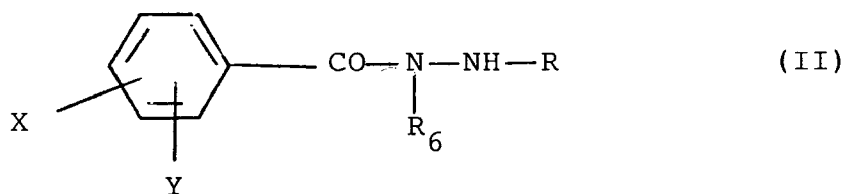
25 Riisikasveja *Oryza sativa* suojataan systeemisellä antomuodolla, yhtä hyvin kuin lehti-antomuodolla, yökkösiltä *Spodoptera frugiperda*, ja perunakaskaseilta *Empoasca abrupta*.

30 Pumpulikasveja *Gossypium hirsutum* suojataan myös systeemisesti, yhtä hyvin lehtiantomuodolla tupakkasilmu-madolta (*Heliothis virescens*).

Patenttivaatimukset

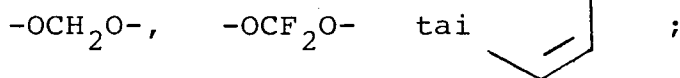
1. Yhdiste, jolla on rakennekaava:

5



10 t u n n e t t u siitä, että R ja R_6 ovat kumpikin riippumattomasti vety, C_2-C_6 -alkyyli tai C_5-C_6 -sykloalkyyli; X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti H, C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi, C_1-C_3 -alkyyllitio, C_1-C_3 -alkyyylisulfinyyli, C_1-C_3 -alkyyylisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, nitro, CF_3 , R_1CF_2Z- ,
 15 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R_2CO tai R_3R_4N , ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne

20



Z on $S(O)_n$ tai O; R_1 on H, F, CHF_2 , $CHFCl$ tai CF_3 ; R_2 on C_1-C_3 -alkyyli, C_1-C_3 -alkoksi tai R_3R_4N ; R_3 on H tai C_1-C_3 -alkyyli;
 25 R_4 on H, C_1-C_3 -alkyyli; R_4 on H, C_1-C_3 -alkyyli tai R_5CO ; R_5 on H tai C_1-C_3 -alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että kun R on vety, R_6 on C_2-C_5 -alkyyli tai C_5-C_6 -sykloalkyyli ja kun R_6 on vety, R on C_2-C_5 -alkyyli tai C_5-C_6 -sykloalkyyli; ehtona on myös, että kun R on tert-butyyl
 30 tyyl ja Y on kloori renkaan para-asemassa, X on muu substituentti kuin vety.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R on tert-butyyl ja R_6 on vety.

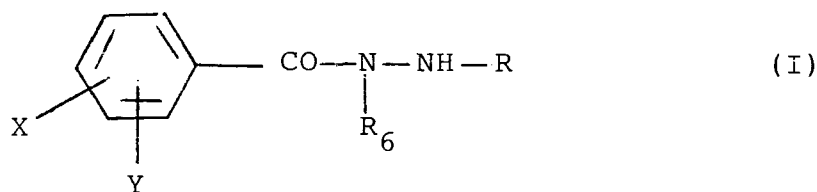
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R on vety ja R_6 on tert-butyyl.

35

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu yhdiste on 2,6-dikloori-
bentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; 2,6-difluoribent-
soehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; o-kloori-bentsoehappo,
5 2-tert-butyylihydratsidi; o-fluoribentsoehappo, 2-tert-
butyylihydratsidi; o-tolueenihappo, 2-tert-butyylihydrat-
sidi; o-jodibentsoehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; 1-naf-
toehappo, 2-tert-butyylihydratsidi; 2,4-diklooribentsoe-
happo, 2-tert-butyylihydratsidi; o-anishappo, 2-tert-bu-
10 tyylihydratsidi; p-fluoribentsoehappo, 1-tertbutyylihyd-
ratsidi; bentsoehappo, 1-tert-butyylihydratsidi.

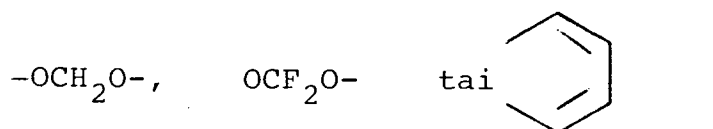
5. Insektisidinen koostumus, t u n n e t t u siitä,
että siinä on insektisidisesti tehokas määrä yhdistettä,
jolla on kaava

15



20 jossa R ja R₆ ovat kumpikin riippumattomasti vety, C₂-C₆-
alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli; X ja Y ovat kumpikin riip-
pumattomasti H, C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi, C₁-C₃-alkyy-
litio, C₁-C₃-alkyyლისulfinyyli, C₁-C₃-alkyyლისulfonyyli,
syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF₃, R₁CF₂Z-, 1,1-difluori-2,2-
25 dikloorietoksi, R₂CO tai R₃R₄N, ja X ja Y voivat muodostaa
yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:

30

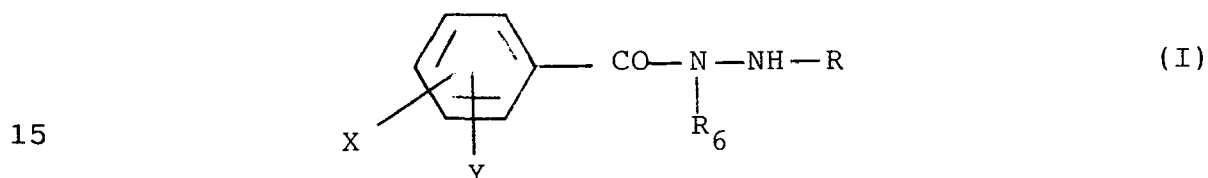


Z on S(O)_n tai O; R₁ on H, F, CHF₂, CHFCl tai CF₃; R₂ on
C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi tai R₃R₄N; R₃ on H tai C₁-C₃-al-
kyyli; R₄ on H, C₁-C₃-alkyyli tai R₅CO; R₅ on H tai C₁-C₃-
35 alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että kun R on
vety, R₆ on C₂-C₅-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli ja kun R₆ on

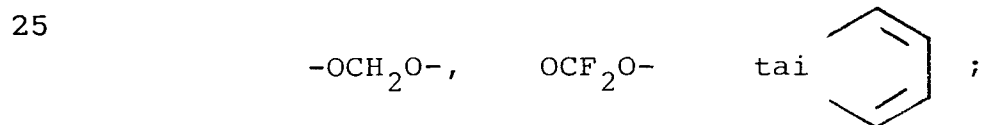
vety, R on C₂-C₅-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli; pinta-aktiivinen aine; ja inertti kiinteä tai nestemäinen liuotin sitä varten.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen yhdistelmä,
t u n n e t t u siitä, että R on tert-butyyl.

7. Menetelmä elävien kasvien suojelemiseksi aktiivisen kasvun pitkänä ajanjaksona hyönteisiltä, jotka vahingoittavat kyseisiä kasvavia kasveja, t u n n e t t u siitä, että levitetään kyseisten kasvien lehdille tai maaperään tai muuhun aineeseen, jossa ne kasvavat, insektisidisesti tehokas määrä yhdistettä, jolla on kaava



jossa R ja R₆ ovat kumpikin riippumattomasti vety, C₂-C₆-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli; X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti H, C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi, C₁-C₃-alkyyli-
20 litio, C₁-C₃-alkyyliisulfinyyli, C₁-C₃-alkyyliisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF₃, R₁CF₂Z-, 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R₂CO tai R₃R₄N, ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne



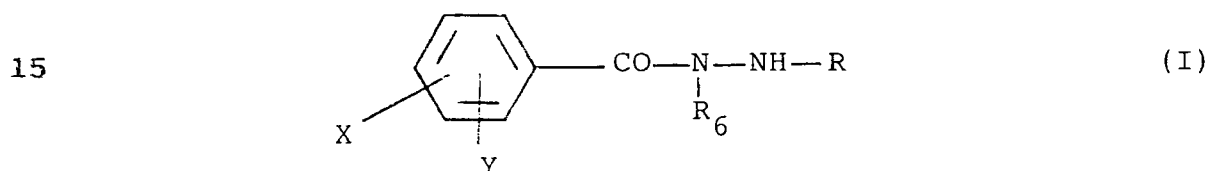
30 Z on S(O)_n tai O; R₁ on H, F, CHF₂, CHFCl tai CF₃; R₂ on C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi tai R₃R₄N; R₃ on H tai C₁-C₃-alkyyli; R₄ on H, C₁-C₃-alkyyli tai R₅CO; R₅ on H tai C₁-C₃-alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että kun R on vety, R₆ on C₂-C₅-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli, ja kun R₆ on vety, R on C₂-C₅-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli.

35 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu yhdiste levitetään kasvien

lehdille tai maaperään tai muuhun aineeseen, jossa ne kasvavat, määrässä n. 0,1 kg/hehtaari - n. 10,0 kg/hehtaari.

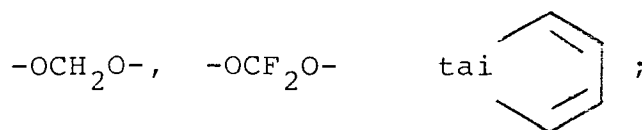
9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdiste levitetään kyseisten kasvien lehdille tai maaperään tai muuhun aineeseen, jossa ne kasvavat, laimean suihkeen muodossa, joka sisältää n. 10 ppm - 10 000 ppm mainittua yhdistettä.

10. Menetelmä kasvien systemaattisesti suojelemiseksi hyönteishyökkäyksiltä, t u n n e t t u siitä, että levitetään maaperään tai muuhun aineeseen, jossa kyseiset kasvit kasvavat, systeemisesti tehokas insektisidinen määrä yhdistettä, jolla on kaava



jossa R ja R₆ ovat kumpikin riippumattomasti vety, C₂-C₆-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli; X ja Y ovat kumpikin riippumattomasti H, C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi, C₁-C₃-alkyyli-
 20 litio, C₁-C₃-alkyyliisulfinyyli, C₁-C₃-alkyyliisulfonyyli, syano, F, Cl, Br, I, nitro, CF₃, R₁CF₂Z-, 1,1-difluori-2,2-dikloorietoksi, R₂CO tai R₃R₄N, ja X ja Y voivat muodostaa yhdistettäessä renkaan, jossa XY:tä edustaa rakenne:

25



30 Z on S(O)_n tai O; R₁ on H, F, CHF₂, CHFCl tai CF₃; R₂ on C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₃-alkoksi tai R₃R₄N; R₃ on H tai C₁-C₃-alkyyli; R₄ on H, C₁-C₃-alkyyli tai R₅CO; R₅ on H tai C₁-C₃-alkyyli ja n on 0, 1 tai 2; sillä ehdolla, että kun R on vety, R₆ on C₂-C₅-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli, ja kun R₆
 35 on vety, R on C₂-C₅-alkyyli tai C₅-C₆-sykloalkyyli.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Chemical Abstracts	Vol 55	15399i
- v -	Vol 56	7222h
"	Vol 57	7165c
"	Vol 64	15792a
"	Vol 66	93602y
"	Vol 67	32413m
"	Vol 72	54962u ja P 83843j
"	Vol 100	174764a
- " -	Vol 43	5525i-5526k

17.10.91

L. Kelly

Allekirjoitus