(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 951722 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 951722

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07D471/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.10.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.04.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.04.1995**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **11.10.1993 PCT/EP1993/002821**

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

12.10.1992 DE 4234709
24.03.1993 DE 4310091
03.05.1993 DE 4315330

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Hoechst Schering AgrEvo GmbH,** Berlin-Reinickendorf 13342 Berlin, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Dorfmeister, Gabriele,** BRD, SAKSA, (DE)
2 •**Franke, Helga,** Germany, SAKSA, (DE)
3 •**Geisler, Jens,** Germany, SAKSA, (DE)
4 •**Hartfiel, Uwe,** Germany, SAKSA, (DE)
5 •**Bohner, Jürgen,** Germany, SAKSA, (DE)
6 •**Rees, Richard,** Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Uudet substituoidut pyratsolijohdannaiset, menetelmät niiden valmistam iseksi ja niiden käyttö herbisideinä

Nya substituerade pyrazolderivat, förfaranden för framställning av dem och användning av dem som herbicider

Uudet substituoidut pyratsolijohdannaiset, menetelmät niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö herbisideinä

Keksinnön kenttä

Tämän keksinnön kohteena ovat uudet substituoidut pyratsolijohdannaiset, niiden valmistus kuten myös välituotteet ja näiden käyttö herbisideinä.

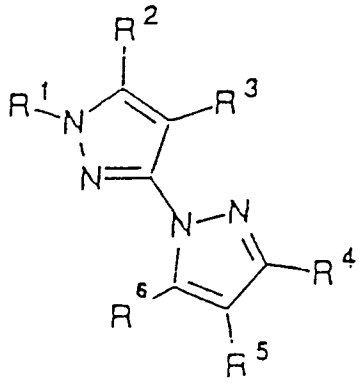
Keksinnön aikaisempi ala

Tiedetään, että 1-fenyylipyratsoleilla on herbisidistä aktiivisuutta (julkaisu EP-154 115).

Kuitenkaan näiden yhdisteiden herbisidinen aktiivisuus ei ole tarpeeksi korkea tai selektiivisyysongelmia voi esiintyä tärkeiden viljelmien kohdalla.

Tämän keksinnön kohteena on aikaansaada uusia yhdisteitä, joilla on parannettuja biologisia ominaisuuksia verrattuina tunnettuihin yhdisteisiin.

On havaittu, että substituoiduilla pyratsolijohdannaisilla, joilla on yleinen kaava I



(I)

jossa

R^1 on C_1-C_4-alkyyli;

R^2 on C_1-C_4-alkyyli, C_1-C_4-alkyylitio, C_1-C_4-alkoksi, joista kukin on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla tai

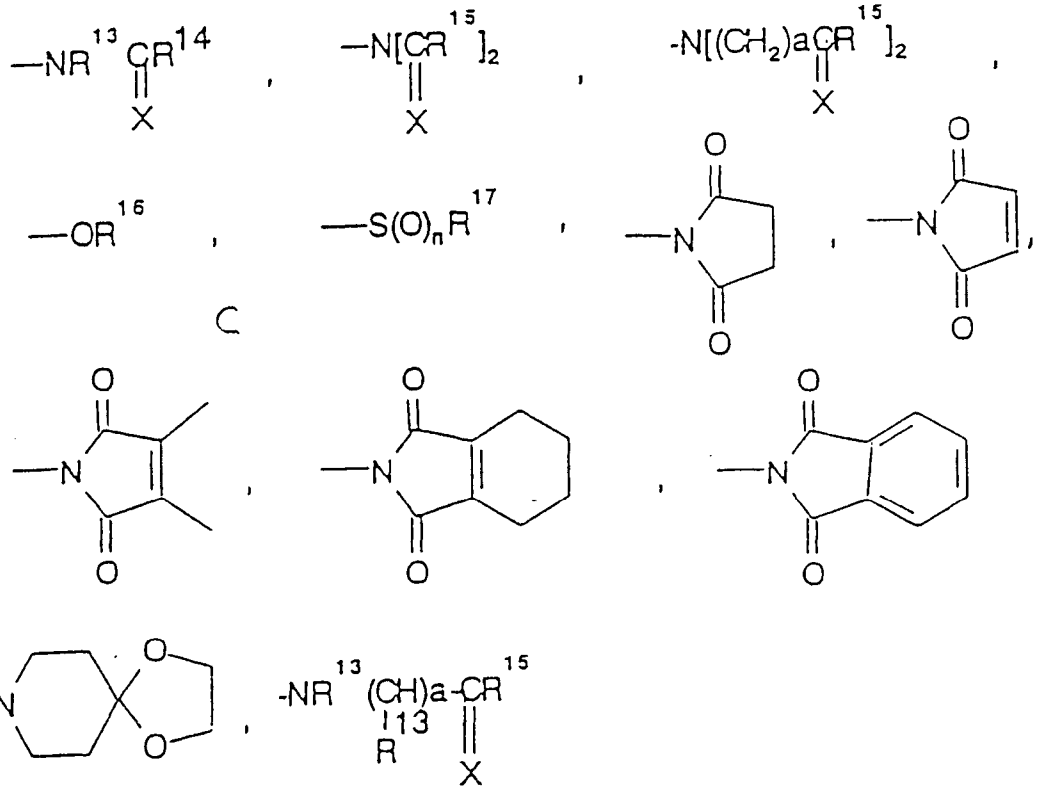
R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä ryhmän $-(CH_2)_m$;

R^3 on vety tai halogeeni,

R^4 on vety tai C_1-C_4-alkyyli,

R^5 on vety, nitro, syaani tai ryhmä $-COOR^7$, $-(=X)NR^7R^8$ tai $-C(=X)R^{10}$,

R^6 on vety, halogeeni, syaani, C_1-C_4-alkyyli, (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeni- tai hydroksiryhmällä), C_1-C_4-alkoksi, fenyyli, (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, nitrolla, syaanilla, C_1-C_4-alkyylillä, C_1-C_4-alkoksilla tai halogeeni-C_1-C_4-alkyylillä), pyrrolyyli tai C_2-C_8-alkyyli, C_3-C_8-alkenyyli, C_3-C_8-alkynyyli tai C_3-C_8-alkoksi, joista kukin on katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla, tai on ryhmä:



$-(CH_2)_a-A$, $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-R^{22}$, $-(CH_2)_a-O-R^{23}$ tai $-COR^{24}$,

R^7, R^8 ja R^9, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vety tai C_1-C_4-alkyyli tai

R^8 ja R^9 muodostavat yhdessä typen kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, 5- tai 6-jäsenisen tyydyttyneen karbosyklisen renkaan;

R^{10} on vety tai C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla,

R^{11} on vety, C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli tai fenyyli (joista kukin on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla), C_3-C_8-sykloalkyyli, syaanimetyyli tai ryhmä $R^{21}CO$-;

R^{12} on C_1-C_6-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli tai fenyyli (joista jokainen on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla), C_3-C_8-sykloalkyyli, syaanimetyyli, C_1-C_4-alkoksi-C_1-C_6-alkyyli, di-C_1-C_4-alkyyliamino-C_1-C_4-alkyyli, tetrahydrofurfuryylimetyyli, C_3-C_6-alkynyylioksi-C_1-C_4-alkyyli, bentsyyli, (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, nitrolla, syaanilla, C_1-C_4-alkyylillä, C_1-C_4-alkoksilla tai halogeeni-C_1-C_4-alkyylillä) tai on ryhmä $-C(=X)R^{21}$, $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{28}$, $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_bR^{28}$ tai $-(CH_2)_a-X-R^{34}$ ja kun R^5 on $-C(=O)R^{10}$ ja/tai kun R^1 on C_1-C_4-alkyyli, R^2 on difluorimetoksi, R^3 on bromi ja R^5 on nitro tai syaani, R^{12} voi myös olla vety; tai

R^{11} ja R^{12} muodostavat yhdessä typen kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, 3-, 5- tai 6-jäsenisen tyydyttyneen karbosyklisen tai aromaattisen renkaan, jossa hiiliatomi on valinnaisesti substituoitu happiatomilla;

R^{13} on vety, C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli tai C_3-C_6-alkynyyli; tai

R^{13} ja R^{14} muodostavat yhdessä ryhmän $-(CH_2)_p$;

R^{14} ja R^{15}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli tai fenyyli (joista jokainen on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla), vety, C_3-C_6-sykloalkyyli tai ryhmä $-XR^{18}$ tai $-NR^{19}R^{20}$;

R^{16} on vety, C_1-C_6-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli, C_1-C_4-alkyylikarbonyyli, syaani-C_1-C_3-alkyyli, C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli, di-C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli, bentsyyli, C_1-C_4-alkoksi-C_1-C_4-alkynyyli tai ryhmä

$-(CH_2)_a-R^{33}$, $-(CH_2)_a-X-R^{30}$, $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-R^{30}$ tai $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-X-(CH_2)_c-R^{30}$,

R^{17} on vety, C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli, syaani-C_1-C_3-alkyyli, C_1-C_4-alkyylikarbonyyli-C_1-C_3-alkyyli tai fenyyli,

R^{18} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla;

R^{19} ja R^{20}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vety tai C_1-C_4-alkyyli;

R^{21} on C_1-C_4-alkyyli (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla), C_1-C_4-alkoksi-C_1-C_4-alkyyli, C_1-C_4-alkyylitio-C_1-C_4-alkyyli, C_3-C_6-sykloalkyyli, fenyyli (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, nitrolla, syaanilla, C_1-C_4-alkyylillä, C_1-C_4-alkoksilla tai halogeeni-C_1-C_4-alkyylillä), tai on ryhmä $-NR^{31}R^{32}$ tai $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{33}$;

R^{22} on C_1-C_4-alkoksikarbonyyli tai karboksi,

R^{23} on kloorimetyyli, syaanimetyyli, C_3-C_6-sykloalkyyli (valinnaisesti katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla), tai C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli,

R^{24} on hydroksi tai ryhmä $-NR^{25}R^{26}$;

A on $-NR^{25}R^{26}$ tai $-S(O)_n-R^{27}$;

R^{25} ja R^{26}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vety tai C_1-C_4-alkyyli;

R^{27} on C_1-C_4-alkyyli, C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli tai karboksi,

R^{28} on vety, hydroksi, halogeeni, C_1-C_4-alkyyli (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla C_1-C_4-alkoksiryhmällä), C_3-C_6-sykloalkyyli (valinnaisesti katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla ja valinnaisesti substituoitu dimetyylillä), furyyli, tienyyli tai $-C(=O)R^{29}$;

R^{29} ja R^{30}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_1-C_4-alkyyli tai C_1-C_4-alkoksi;

R^{31} ja R^{32}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_1-C_4-alkyyli tai fenyyli;

R^{33} on C_3-C_6-sykloalkyyli (valinnaisesti katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla ja valinnaisesti substituoitu dimetyylillä), furyyli, tienyyli tai $-C(=O)R^{29}$;
R^{34} on C_1-C_4-alkyyli;
a, b ja c ovat 1, 2 tai 3;
d on 0 tai 1;
m on 3 tai 4;
p on 2 tai 3; ja
X on happi tai rikki,
on parempia herbisidisiä ominaisuuksia kuin tunnetuilla yhdisteillä, joilla on vastaavanlainen rakenne.

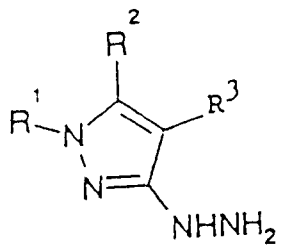
Erityisen aktiivisia ovat ne pyratsolijohdannaiset, kuten edellä on määritetty, joissa
R^1 on metyyli;
R^2 on metyylitio tai difluorimetoksi (ja erityisesti difluorimetoksi); tai
R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä ryhmän $-(CH_2)_4$;
R^3 on vety, kloori tai bromi;
R^4 on vety;
R^5 on vety, nitro, syaani tai $-C(=X)R^{10}$.

Erityisen edullisessa yhdisteiden ryhmässä R^6 on vety, halogeeni, syaani, C_1-C_4-alkyyli, C_{1-4}-alkyylitio tai $-NR^{11}R^{12}$, jossa R^{11} ja R^{12} ovat edullisesti vety, C_{1-4}-alkyyli tai C_{1-4}-alkoksikarbonyyli.

Termi "halogeeni" tarkoittaa fluoria, klooria, bromia ja jodia.

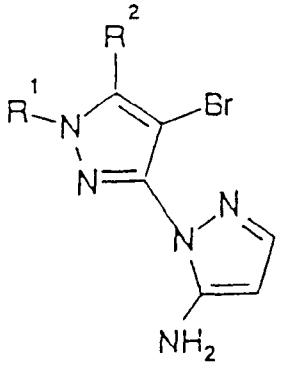
On huomattava, että termi "alkyyli", "alkenyyli" ja "alkynyyli" käsittävät haarautuneet kuten myös haarautumattomat hiilivetyketjuryhmät.

Keksinnön kohteena ovat myös välituotteet, joilla on yleinen kaava II



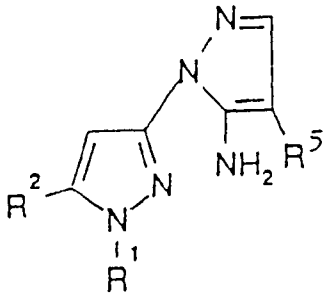
(II),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteet, joilla on yleinen kaava Ii



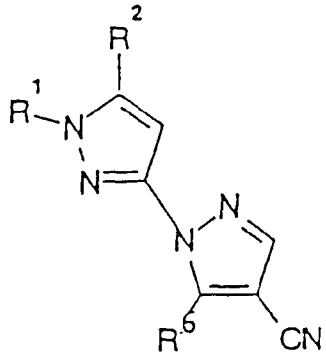
(Ii),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteet, joilla on yleinen kaava Ij



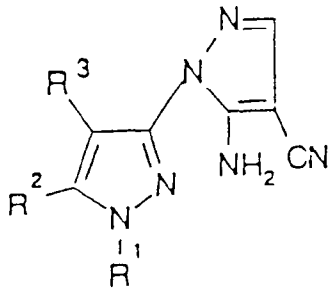
(Ij),

jossa R^1, R^2 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteet, joilla on yleinen kaava Ik



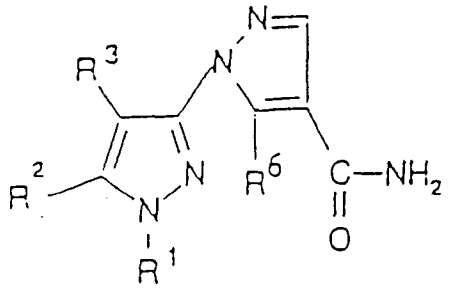
(Ik),

jossa R^1, R^2 ja R^6 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteet, joilla on yleinen kaava Il



(II),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja välituotteet, joilla on yleinen kaava Im

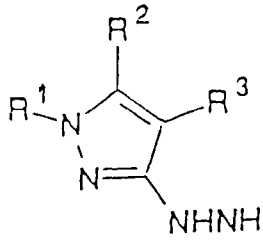


(Im),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^6 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty.

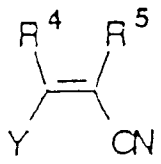
Keksinnön yhdisteet, joilla on yleinen kaava I, voidaan valmistaa menetelmällä, jossa

A) yhdiste, jolla on yleinen kaava II



(II),

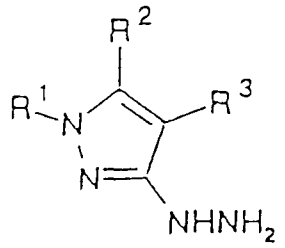
jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava III



(III),

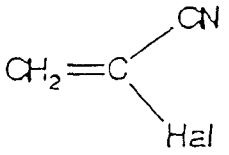
jossa R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Y on C_1-C_6-alkoksi, hydroksi tai halogeeni, tai kun R^5 on vety,

B) yhdiste, jolla on yleinen kaava II



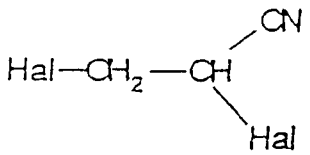
(II),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan 2-haloakrylonitriilin kanssa, jolla on yleinen kaava IIIa



(IIIa),

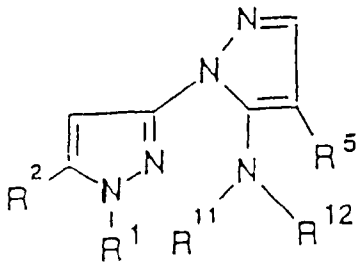
tai 2,3-dihalogeenipropionitriilin kanssa, jolla on kaava IIIb



(IIIb),

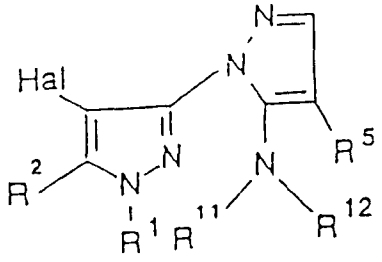
jossa Hal on halogeeni, tai
kun R^3 on halogeeni,

C) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ia



(Ia),

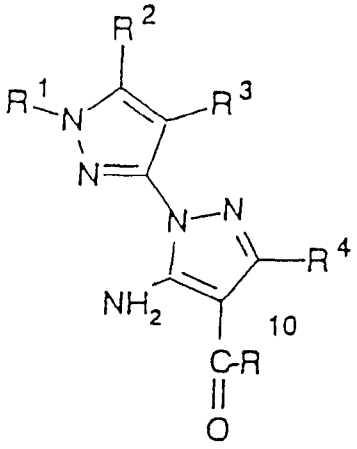
jossa R^1, R^2, R^5, R^{11} ja R^{12} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan ensin halogenointiaineen kanssa antamaan yhdiste, jolla on kaava Ib



(Ib),

jossa R^1, R^2, R^5, R^{11} ja R^{12} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Hal on halogeeni, ja käsitellään sitten edelleen antamaan haluttu yhdiste, tai
kun R^5 on $-C(=S)R^{10}$ ja R^6 on amino,

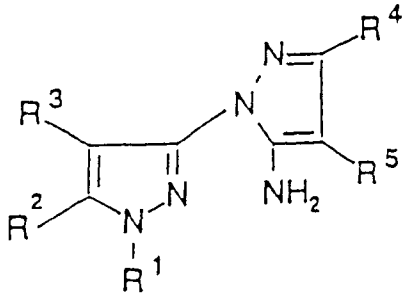
D) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Ic



(Ic),

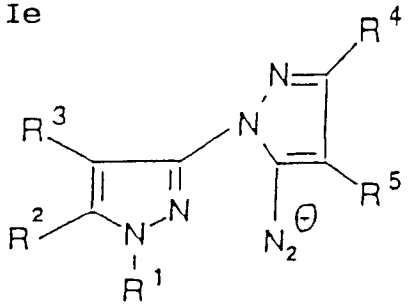
jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^{10} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään Lawessonin reagenssilla, tai
kun R^3 on $-OR^{16}$,

E) yhdiste, jolla on yleinen kaava Id



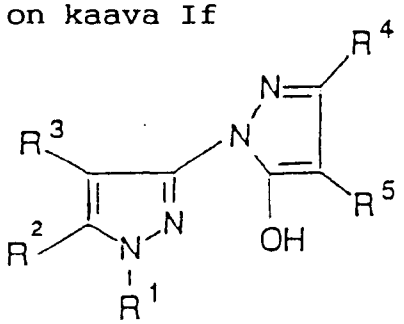
(Id),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, diatsotoidaan ensin antamaan yhdiste, jolla on kaava Ie



(Ie),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, ja kuumennetaan sitten antamaan yhdiste, jolla on kaava If



(If),

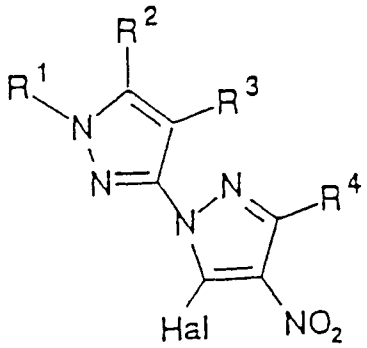
jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, joka yhdiste saatetaan sitten reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava IV

$$QR^{16} \qquad (IV)$$

jossa R^{16} on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Q on jättävä ryhmä, tai

kun R^5 on nitro ja R^6 on $-SR^{17}$,

F) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ig



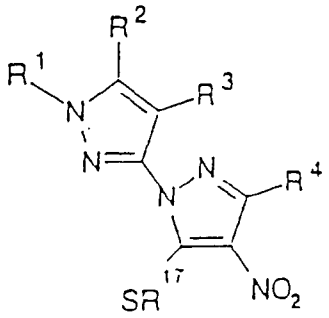
(Ig),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Hal on halogeeni, saatetaan reagoimaan nukleofiilisen yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava V

$$^-SR^{17} \qquad (V)$$

jossa R^{17} on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, tai kun R^5 on nitro ja R^6 on $-S(O)_nR^{17}$, jossa n on 1 tai 2,

G) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ih

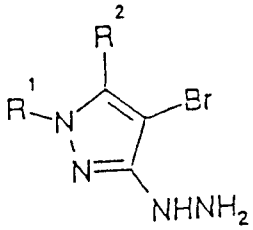


(Ih),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^{17} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, altistetaan asteittaiselle hapetukselle m-klooriperbentsoehapolla, tai

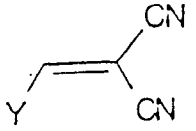
kun R^5 on syaani

H) yhdiste, jolla on yleinen kaava IIa



(IIa),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava IIIc

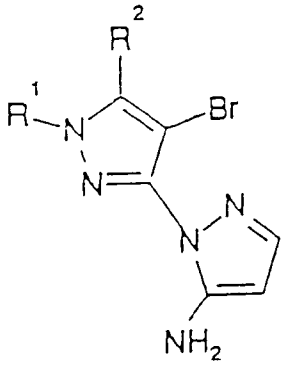


(IIIc),

jossa Y on C_1-C_6-alkoksi, hydroksi tai halogeeni, tai

kun R^5 on nitro,

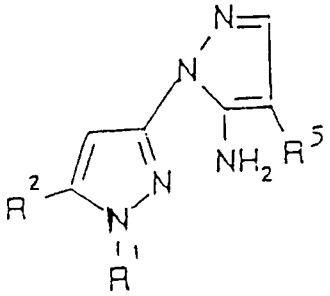
I) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ii



(Ii),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, nitrataan tunnetulla tavalla, tai

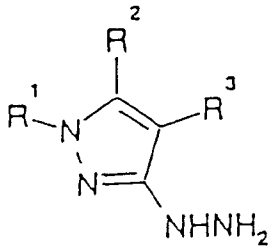
J) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ij



(Ij),

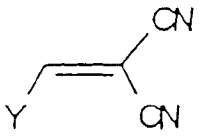
jossa R^1, R^2 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, bromataan tunnetulla tavalla, tai
kun R^5 on halogeeni,

K) yhdiste, jolla on yleinen kaava II



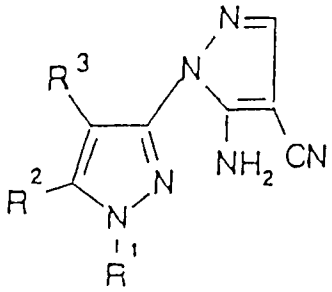
(II),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava IIIc



(IIIc),

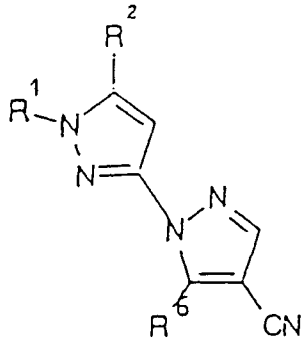
jossa Y' on C_1-C_6-alkoksi, dimetyyliamino tai halogeeni, antamaan ensin yhdiste, jolla on kaava Il



(Il),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, ja sitten tämä yhdiste diatsotoidaan tunnetulla tavalla natriumnitriitillä ja muutetaan vastaavaksi halidiksi tai

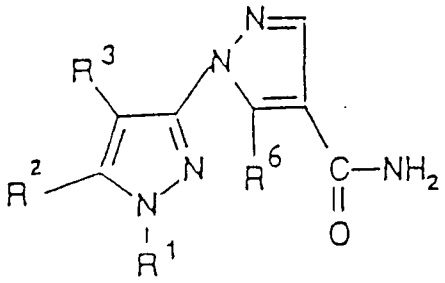
L) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Ik



(Ik),

jossa R^1, R^2 ja R^6 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään halogenointiaineella tai

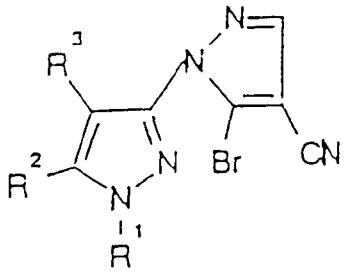
M) yhdiste, jolla on yleinen kaava Im



(Im.),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^6 on C_1-C_4-alkyyli (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla) tai on C_2-C_8-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla halogeenilla, muutetaan tunnetulla tavalla nitriiliksi, jolla on yleinen kaava I, tai kun R^6 on $-NR^{11}R^{12}$,

N) yhdiste, jolla on yleinen kaava In

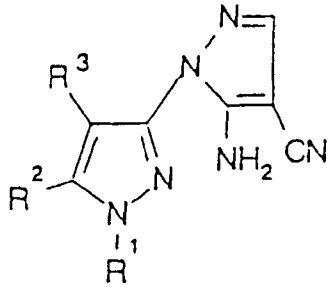


(In),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan amiinin kanssa liuottimessa, tai

kun R^6 on $-NR^{11}R^{12}$, jossa R^{11} on vety ja R^{12} on C_1-C_6-alkyyli,

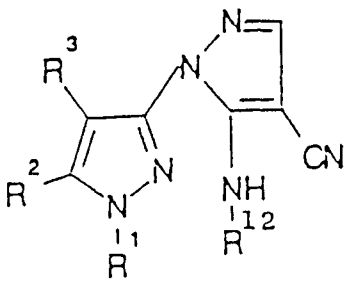
O) yhdiste, jolla on yleinen kaava Il



(Il),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan trialkyyliortoesterin kanssa ja pelkistetään sitten, tai

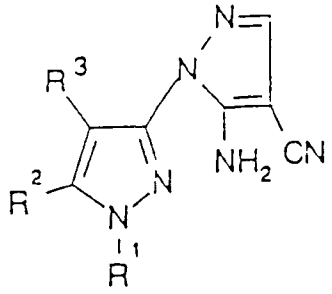
P) yhdiste, jolla on yleinen kaava Io



(Io),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^{12} on C_1-C_6-alkyyli, saatetaan reagoimaan emäksen ja alkylointiaineen tai happokloridin kanssa tai kun R^6 on $-NR^{11}R^{12}$, jossa R^{11} ja R^{12} ovat C_1-C_6-alkyyli,

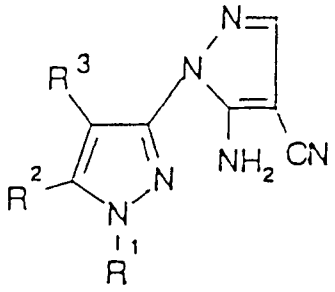
Q) yhdiste, jolla on kaava Il



(Il),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan n. 2 moolin kanssa emästä ja 2 moolin kanssa sopivaa alkylointiainetta tai

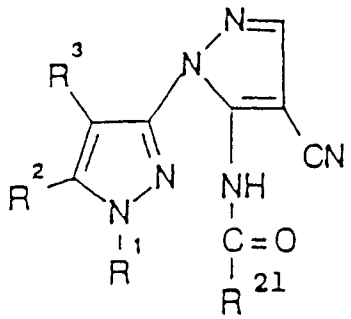
R) yhdiste, jolla on yleinen kaava Il



(Il),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan emäksen ja sopivan happokloridin kanssa tai ilman niitä, tai

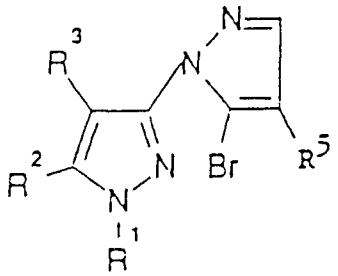
S) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ip



(Ip),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^{21} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan emäksen ja sopivan alkylointiaineen kanssa, tai

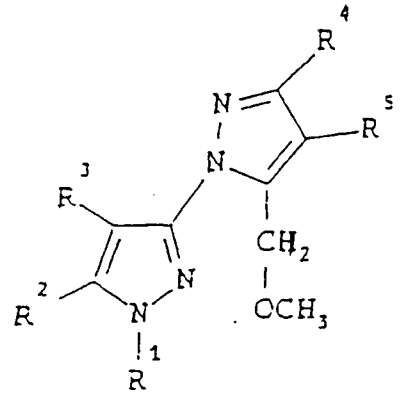
T) yhdiste, jolla on yleinen kaava In



(In),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^5 on syaani tai nitro, saatetaan reagoimaan happi-, typpi-, rikki- tai hiilinukleofiilin kanssa tai kun R^6 on substituoitu metyyli

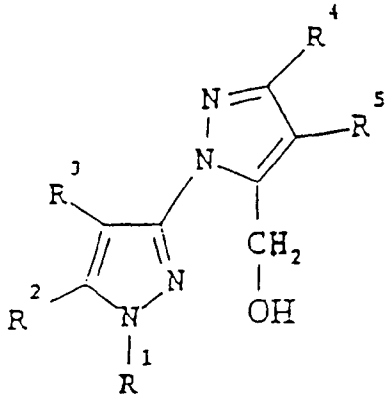
U) yhdiste, jolla on yleinen kaava Iq



(I q),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan Lewis hapon kanssa tai

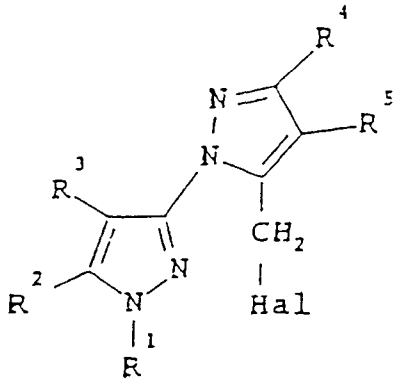
V) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Ir



(I r),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään halogenointiaineella tai

W) yhdiste, jolla on yleinen kaava Is

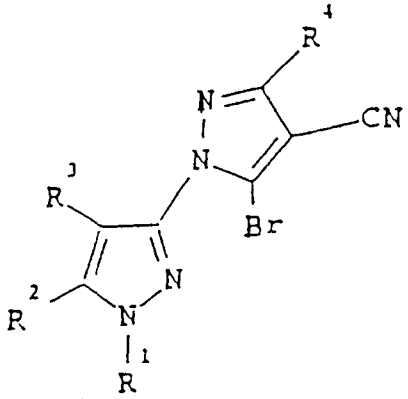


(I s),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan happi-, typpi-, rikki- tai hiilinukleofiilin kanssa, tai

kun R^6 on merkapto

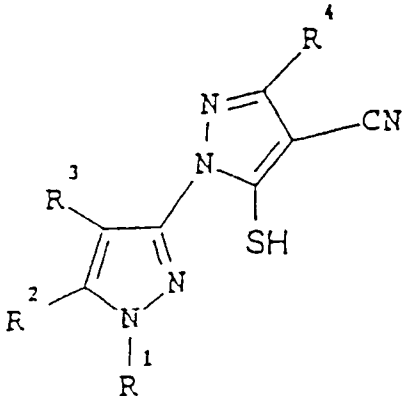
X) yhdiste, jolla on yleinen kaava It



(I t),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan natriumvetysulfidin kanssa, tai

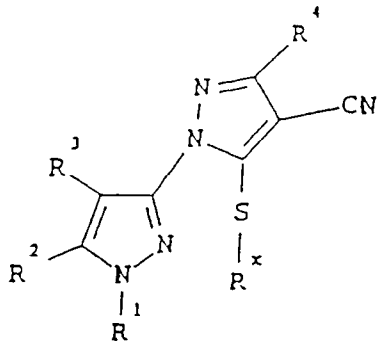
Y) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Iu



(I u),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään sopivalla alkylointiaineella, tai

Z) yhdiste, jolla on yleinen kaava Iv



(I v),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^x on C_1-C_4-alkyyli, hapetetaan vaiheittain.

Keksinnön mukaiset yleisen kaavan I yhdisteet, joissa R^5 on nitro ja R^6 on halogeeni, voidaan myös valmistaa menetelmällä, jota on kuvattu julkaisussa DE-3 501 323.

Keksinnön mukaiset yleisen kaavan I yhdisteet, joissa R^5 on ryhmä $-C(O)R^{10}$ ja R^6 on amino, voidaan myös valmistaa menetelmän mukaisesti, joka on kuvattu julkaisussa Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 1038 - 48 (1990).

Keksinnön mukaiset yleisen kaavan I yhdisteet, joissa R^6 on ryhmä $-NR^{11}R^{12}$, voidaan myös valmistaa tunnettujen menetelmien mukaisesti, joita on kuvattu julkaisuissa DE-3 707 686, DE-3 543 034, EP-224 831, DE-3 543 035, JP-57 167 972 ja DE-2 747 531.

Keksinnön mukaiset yhdisteet, joilla on yleinen kaava I, jossa R^{14} on ryhmä $-OR^{18}$ tai $-NR^{19}R^{20}$, voidaan valmistaa yleisen kaavan I yhdisteistä, joissa R^6 on amino, tunnettujen menetelmien avulla, joita on kuvattu julkaisuissa Chem. Soc. Rev. 4, 231 - 50 (1975) ja J. March, Advanced Organic Chemistry, 1985, s. 370.

Keksinnön mukaiset yhdisteet, joilla on yleinen kaava I, jossa R^5 on syaani tai nitro ja R^6 on C_1-C_4-al-

kyyli, voidaan valmistaa tunnettujen menetelmien avulla (J. Heterocyclic Chem. 24, 1669 (1987), ibid. 24, 739 (1987).

Reaktiot voidaan sopivasti toteuttaa saattamalla kaavojen II, IIa tai III yhdisteet reagoimaan sopivassa liuottimessa lämpötilassa -30 - 150 °C, edullisesti huoneenlämpötilassa.

Halogenointiaineena voidaan käyttää esimerkiksi sulfuryylikloridia, natriumhypokloriittia, N-kloorisukkiini-imidiä, N-bromisukkiini-imidiä, bromia tai klooria.

Jättävät ryhmät prosessivaihtoehdossa E ovat kloori tai bromi.

Nitrausprosessi vaihtoehdossa I) toteutetaan sopivasti tunnetulla tavalla typpihapolla etikkahappoanhydridissä. Reaktiolämpötila on alueella -10 - 140 °C.

Prosessivaihtoehto J) toteutetaan sopivasti liuottimessa lämpötilassa -20 °C - liuottimen kiehumispiste.

Bromausaineena prosessivaihtoehdossa J) voidaan käyttää esimerkiksi N-bromisukkiini-imidiä tai bromia.

Yleisen kaavan Il yhdisteiden reaktio toteutetaan sopivasti menetelmällä, jota J. March on kuvannut julkaisussa Advanced Organic Chemistry, 1985, s. 647.

Prosessivaihtoehto L) toteutetaan tavallisesti sopivassa liuottimessa, edullisesti asetonitriilissä tai dikloorimetaanissa lämpötilassa -10 °C - 80 °C.

Prosessivaihtoehto M) toteutetaan tavallisesti menetelmällä, jota on kuvattu julkaisussa Tetrahedron Letters, 1977, s. 1813.

Prosessivaihtoehto O) toteutetaan tavallisesti tunnettujen menetelmien mukaisesti (J. March, Advanced Organic Chemistry, 1985, s. 798 - 800 ja tässä viitattu kirjallisuus).

Sopivia emäksiä prosessivaihtoehdoissa P), Q), R) ja S) ovat esimerkiksi alkalimetalli- ja maa-alkalimetallihydroksidit, natriummetanolaatti, alkalimetallihydridit,

alkalimetalli- ja maa-alkalimetallikarbonaatit, tertiaariset alifaattiset ja aromaattiset amiinit, kuten trietyyliamiini ja pyridiini kuten myös heterosykliset emäkset.

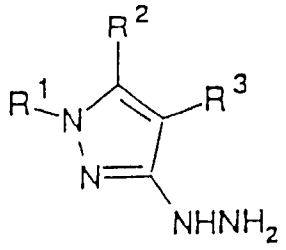
Prosessivaihtoehto T) toteutetaan tavallisesti esimerkiksi menetelmien mukaisesti, joita on kuvattu julkaisussa J. Heterocyclic Chem. 25, 555 (1988).

Valmistus voidaan toteuttaa liuottimen kanssa tai ilman sitä. Mikäli tarvitaan tällaisia liuottimia tai laimentimia, voidaan käyttää niitä, jotka ovat inerttejä reagoiville aineille. Esimerkkejä tällaisista liuottimista tai laimentimista ovat alifaattiset, alisykliset ja aromaattiset hiilivedyt, joista kukin voi valinnaisesti olla kloorattu, kuten esimerkiksi heksaani, sykloheksaani, petrolieetteri, mineraaliöljy, bentseeni, tolueeni, ksyleeni, metyleenikloridi, kloroformi, hiilitetrakloridi, etyleenidikloridi, trikloorietaani ja klooribentseeni, eetterit, kuten esimerkiksi dietyylieetteri, metyylietyylieetteri, metyyli-t-butyylieetteri, di-isopropyylieetteri, dibutyylieetteri, dioksaani ja tetrahydrofuraani, ketonit, kuten esimerkiksi asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isopropyyliketoni ja metyyli-isobutyyliketoni, nitriilit, kuten esimerkiksi asetonitriili ja propioninitriili, alkoholit, kuten esimerkiksi metanoli, etanoli, isopropanoli, butanoli, tert-butanoli, tert-amyylialkoholi ja etyleeniglykoli, esterit, kuten esimerkiksi etyyliasetaatti ja amyyliasetaatti, amidit, kuten esimerkiksi dimetyyliformamidi ja dimetyyliasetamidi, sulfoksidit, kuten esimerkiksi dimetyylisulfoksidi ja sulfonit, kuten esimerkiksi sulfonaali, emäkset, kuten esimerkiksi pyridiini ja trietyyliamiini, karboksyylihapot, kuten esimerkiksi etikkahappo ja mineraalihapot, kuten esimerkiksi rikkihappo ja vetykloridihappo.

Keksinnön yhdisteitä voidaan käsitellä tavalliseen tapaan. Puhdistus voidaan toteuttaa kiteyttämällä tai pylväskromatografisesti.

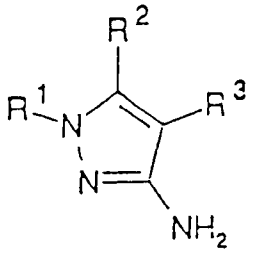
Keksinnön yhdisteet ovat säännönmukaisesti värittömiä tai hiukan kellertäviä kiteitä tai nesteitä tai aineita, joilla on korkea liukoisuus halogenoituihin hiilivetyihin, kuten metyleenikloridiin tai kloroformiin, eetereihin, kuten dietyylieetteriin tai tetrahydrofuraaniin, alkoholeihin, kuten metanoliin tai etanoliin, ketoneihin, kuten asetoniin tai butanoniin, amideihin, kuten dimetyyliformamidiin ja myös sulfoksideihin, kuten dimetyylisulfoksidiin.

Välituoteyhdisteet, joilla on yleinen kaava II



(II),

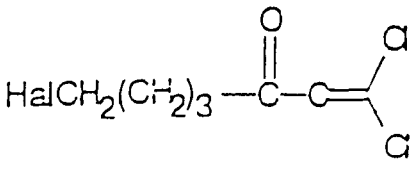
jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, voidaan valmistaa tunnetulla tavalla (esim. julkaisu JP-62 158 260) yhdisteistä, joilla on yleinen kaava VI



(VI),

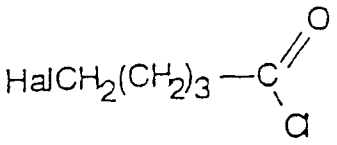
jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty.

Yleisen kaavan II yhdisteet, joissa R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä ryhmän $-(CH_2)_m-$ ja R^3 on vety, voidaan valmistaa käsittelemällä yhdistettä, jolla on yleinen kaava IIIc



(IIIc),

hydratsiinilla lisäten emästä. Yleisen kaavan IIIc yhdiste voidaan valmistaa saattamalla yhdiste, jolla on yleinen kaava IIId

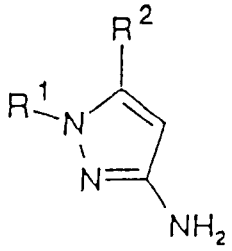


(IIId),

ja 1,1-dihalogeenietyleeni reagoimaan.

Yleisen kaavan VI yhdisteet, joissa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^3 on halogeeni, voidaan valmistaa saattamalla yhdiste, jolla on yleinen kaava VI, jossa R^3 on vety, reagoimaan halogenointiaineen kanssa.

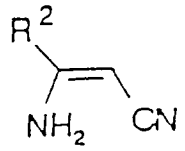
Yhdisteillä, joita käytetään yleisen kaavan VI yhdisteiden lähtöaineina, on yleinen kaava VII



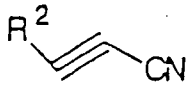
(VII),

jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja ne voidaan valmistaa esimerkiksi prosessilla, jossa, kun R^2 on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu halogeenilla,

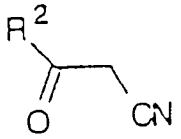
a) yhdiste, jolla on yleinen kaava VIII, VIIIa tai IX



(VIII),



(VIIIa),



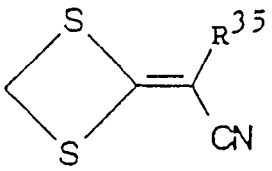
(IX),

joissa R^2 on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu halogeenilla, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava X

$$R^1\text{-}NHNH_2 \qquad (X)$$

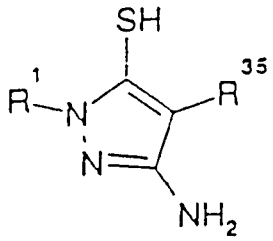
jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, valinnaisesti liuottimen läsnä ollessa, tai
kun R^2 on C_1-C_4-alkyylitio, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla,

b) yhdiste, jolla on yleinen kaava XI



(XI),

jossa R^{35} on syaani tai ryhmä $-COOR^{36}$, jossa R^{36} on C_1-C_4-alkyyli, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava X, valinnaisesti liuottimen, esim. veden läsnä ollessa, antamaan ensin yhdiste, jolla on yleinen kaava XII

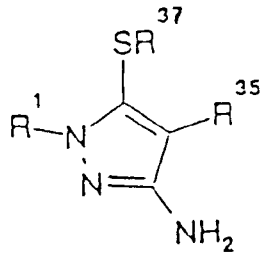


(XII),

jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^{35} on kuten edellä on määritetty, joka yhdiste sitten saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava XIII

$$R^{37}Q \qquad (XIII)$$

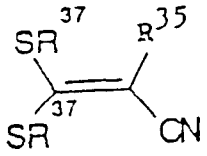
jossa R^{37} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla ja Q on jättävä ryhmä, ja saatu yhdiste, jolla on yleinen kaava XIV



(XIV),

saippuoidaan ja dekarboksyloidaan kirjallisuudesta tunnetuilla menetelmillä (esim. Zeitschrift für Chemie 420 (1968)), tai

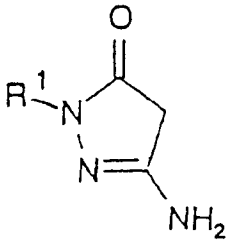
c) yhdiste, jolla on yleinen kaava XV



(XV),

jossa R^{35} on syaani tai ryhmä $-COOR^{36}$, jossa R^{36} on C_1-C_4-alkyyli ja R^{37} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava X, valinnaisesti liuottimen, esim. veden läsnä ollessa antamaan yhdiste, jolla on yleinen kaava XIV, tai
kun R^2 on C_1-C_4-alkoksi, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla,

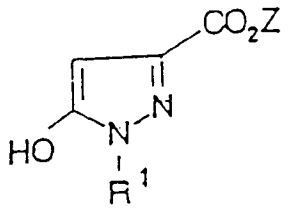
d) yhdiste, jolla on yleinen kaava XVI



(XVI),

jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava XIII emäksen läsnä ollessa, tai

h) yhdiste, jolla on yleinen kaava XVII

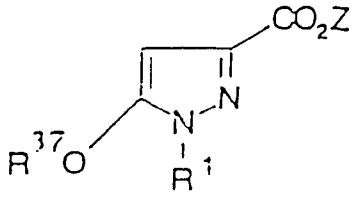


(XVII),

jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Z on C_1-C_4-alkyyli, saatetaan reagoimaan emäksen läsnä ollessa yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava XIII

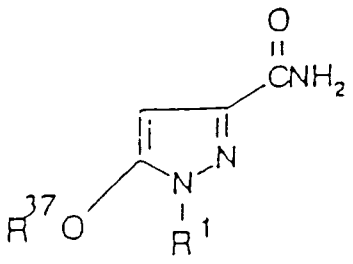
$$R^{37}Q \qquad (XIII)$$

jossa R^{37} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, ja Q on jättävä ryhmä, ja saatu yhdiste, jolla on yleinen kaava XVIII



(XVIII),

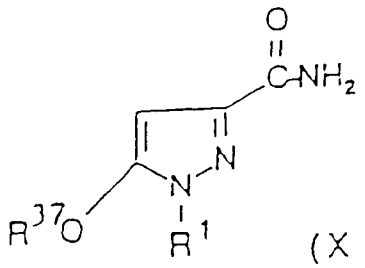
jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, R^{37} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla ja Z on C_1-C_4-alkyyli, saatetaan reagoimaan ammoniakin kanssa ja saatu yhdiste, jolla on yleinen kaava XIX



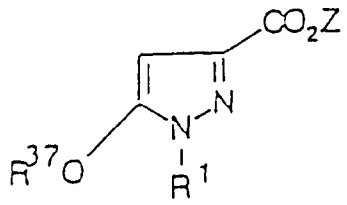
(XIX),

jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^{37} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, saatetaan reagoimaan natriumhydroksidin ja halogeenin kanssa, tai kun R^3 yleisessä kaavassa I on halogeeni,

f) yhdiste, jolla on yleinen kaava XVIII tai XIX

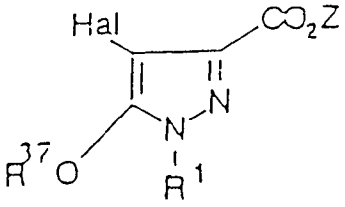


(XIX),

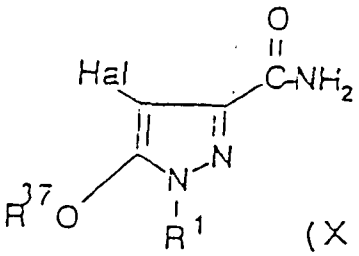


(XIII),

joissa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, R^{37} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla ja Z on C_1-C_4-alkyyli, saatetaan reagoimaan halogenointiaineen kanssa antamaan yhdiste, jolla on yleinen kaava XVIIIa ja XIXb



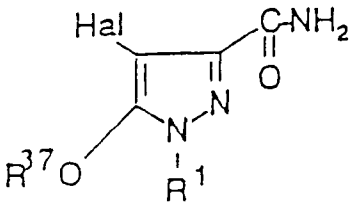
(XVIIIa) and



(XIXb),

joissa R^1, R^{37} ja Z ovat kuten yleisissä kaavoissa XVIII ja XIX on määritetty, tai

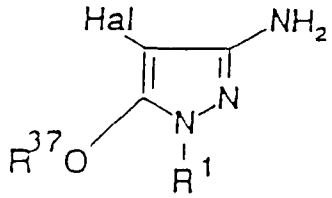
g) yhdiste, jolla on yleinen kaava XIXa



(XIXa),

jossa R^1 on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, R^{37} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla ja Hal on halogeeni, saate-

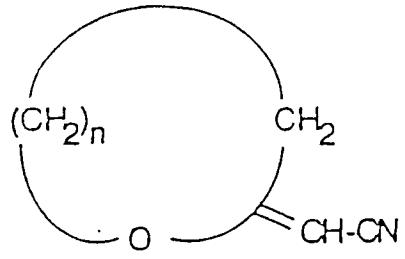
taan reagoimaan natriumhydroksidin ja bromin kanssa antamaan yhdiste, jolla on yleinen kaava XX



(XX),

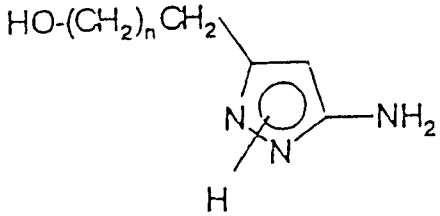
jossa R^1, R^{37} ja Hal ovat kuten kaavassa XIXa on määritetty, tai kun R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä tri- tai tetrametyleeniryhmän,

h) yhdiste, jolla on yleinen kaava XXI



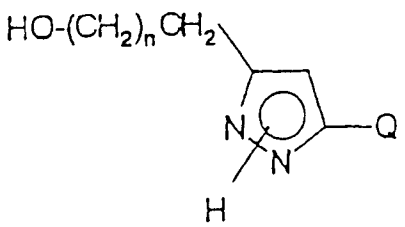
(XXI),

jossa n on 2 tai 3, saatetaan reagoimaan hydratsiinin kanssa ja saatu 3(5)-amino-5(3)-hydroksialkyylipyratsoli, jolla on yleinen kaava XXII



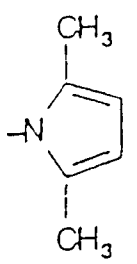
(XXII),

jossa n on 2 tai 3, saatetaan reagoimaan heksaani-2,5-dionin, ftaalihappoanhydridin tai tetrahydroftaalihappoanhydridin kanssa samalla tavalla kirjallisuudesta tunnettujen menetelmien kanssa (Bull. Chem. Soc. Jp. 44, 2856-8 (1971) tai julkaisu EP-305 826) antamaan yhdiste, jolla on yleinen kaava XXIII

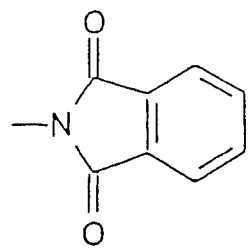


(XXIII)

jossa n on 2 tai 3 ja Q on aminosuojaryhmä, kuten esim. Q_1, Q_2 tai Q_3

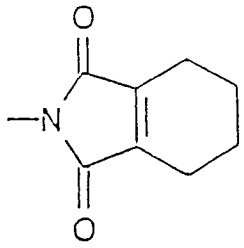


(Q_1)



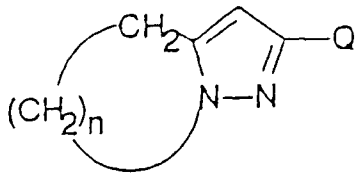
(Q_2)

tai



(Q_3)

ja tämä syklisoidaan käyttäen Mitsunobu muunnelmaa (Synthesis, 1 (1981)) antamaan yhdiste, jolla on yleinen kaava XXIV

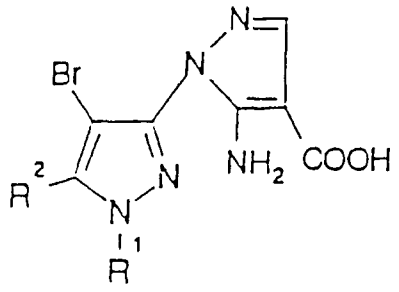


(XXIV),

jossa n on 2 tai 3 ja tapauksessa, jossa Q on Q_1, tätä käsitellään hydroksyyliamiinilla, kuten on kuvattu julkaisussa J. Org. Chem, 49, 1224 - 1227 (1984) ja tapauksessa, jossa Q on Q_2 tai Q_3, tätä käsitellään hydratsiinilla samalla tavalla kuin tunnetuissa kirjallisuusmenetelmissä (Org. Synthesis, Coll. osa 3, 148 (1955)).

Yleisen kaavan XXI lähtöaineet voidaan valmistaa tunnetulla tavalla (Chem. Ber., 109(1), 253 - 60, 1976).

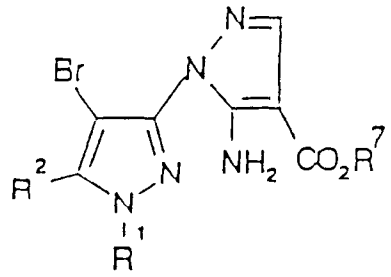
Lähtöaineina käytetyt yleisen kaavan Ii yhdisteet voidaan valmistaa dekarboksyloimalla yhdiste, jolla on yleinen kaava XXV



(XXV),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty.

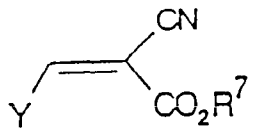
Yleisen kaavan XXV yhdisteet voidaan valmistaa saippuoimalla yhdiste, jolla on yleinen kaava XXVI



(XXVI),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^7 on C_1-C_4-alkyyli.

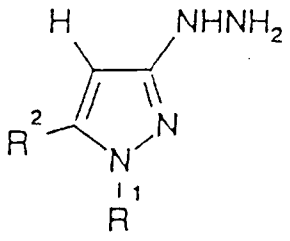
Yleisen kaavan XXVI yhdisteet voidaan valmistaa saattamalla yhdiste, jolla on yleinen kaava IIa, jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava XXVII



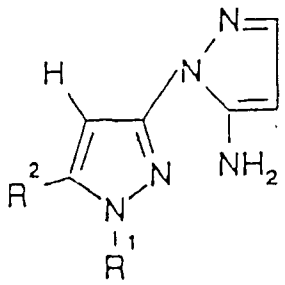
(XXVII),

jossa R^7 on C_1-C_4-alkyyli ja Y on C_1-C_6-alkoksi, hydroksi tai halogeeni.

Yleisen kaavan Ij välituotteet voidaan valmistaa analogisella tavalla prosessin kanssa, jota edellä on kuvattu, mutta missä yleisen kaavan IIa ja Ii yhdisteiden asemesta käytetään vastaavia yhdisteitä, joilla on yleinen kaava XXVIII ja/tai XXIX

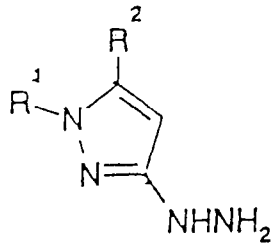


(XXVIII),



(XXIX),

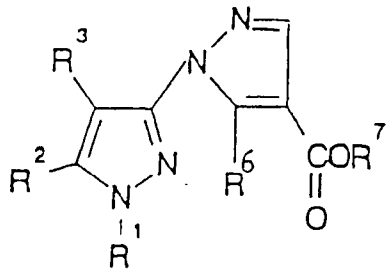
Yleisen kaavan Ik välituotteet voidaan valmistaa saattamalla yhdiste, jolla on yleinen kaava IIb



(IIb),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa IIb on määritetty, reagoimaan analogisella tavalla prosessin kanssa, jota edellä on kuvattu.

Yleisen kaavan Im välituotteet, joissa R^6 on C_1-C_4-alkyyli ja jotka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla tai C_2-C_8-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla, voidaan valmistaa muuttamalla yhdiste, jolla on yleinen kaava Iq



(Iq),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, R^6 on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, tai C_2-C_8-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla, ja R^7 on C_1-C_4-alkyyli, tunnetulla tavalla amidiksi.

Yleisen kaavan Iq yhdisteet voidaan valmistaa tunnetulla tavalla (J. Heterocyclic Chem 24, 1669 (1987), ibid. 24, 739 (1987)).

Välituotteiden valmistus voidaan toteuttaa liuottimen kanssa tai ilman liotinta. Mikäli tarve vaatii voidaan käyttää edellä mainittua liuotinta.

Mainitut lähtöaineet ovat joko tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa tunnettujen menetelmien avulla.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on hyvä herbisidinen aktiivisuus suurlehtisiä rikkaruohoja ja ruohoja vastaan. Keksinnön yhdisteiden selektiivinen käyttö eri satoja varten on mahdollista esimerkiksi rapsin, juurikkaan, soijapapujen, puuvillan, riisin, ohran, vehnän ja muiden viljojen tapauksessa. Yksittäiset aktiiviset aineet ovat erityisen sopivia selektiivisinä herbisideinä juurikkaissa, puuvillassa, soijassa, maississa ja viljoissa. Kuitenkin yhdisteitä voidaan käyttää viljojen kontrolloimiseen jatkuvissa viljelmissä, kuten esimerkiksi metsänhoidossa, koristepuiden, hedelmien, viinin, sitrushedelmien, pähkinän, banaanin, kahvin, teen, kumin, palmuöljyn, kaakaon, marjojen ja humalan viljelyssä.

Keksinnön yhdisteitä voidaan käyttää esimerkiksi seuraavia kasvilajeja vastaan:

Kaksisirkkaiset rikkaruoholajit: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea ja Chrysanthemum.

Yksisirkkaiset rikkaruoholajit: Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monocharia, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum ja Apera.

Käyttörajat, jotka vaihtelevat riippuen siitä käytetäänkö niitä ennen rikkaruohojen ilmestymistä vai rikkaruohojen jo ilmestyttyä, ovat väliltä 0,001 - 5 kg/ha.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan myös käyttää lehvistöä tuhoavina aineina, kuivausaineina ja herbisideinä.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko pelkästään tai seoksena toisen tai toisten vaikuttavien aineiden kanssa. Valinnaisesti voidaan lisätä muita kasve- ja suojaavia aineita tai pestisidejä, riippuen käsittelyn tarkoituksesta. Kun halutaan laajentaa aktiivisuuskirjoa, voidaan lisätä myös muita herbisidejä. Herbisidisesti aktiivisia sekoituspartnereita, jotka ovat sopivia tässä yhteydessä, ovat esimerkiksi aktiiviset aineet, jotka on taulukoitu julkaisussa Weed Abstracts, osa 40 nro 1, 1991 otsikolla "Lists of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts".

Parannettu vaikutusnopeus ja intensiteetti voidaan saavuttaa lisäämällä esimerkiksi sopivia apuaineita, kuten orgaanisia liottimia, kostuttimia ja öljyjä. Tällaiset lisäaineet voivat mahdollistaa annostuksen pienentämisen.

Mainittuja vaikuttavia aineosia tai niiden seoksia voidaan sopivasti käyttää esimerkiksi jauheina, pölyinä, rakeina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina lisäten neste- ja/tai kiinteitä kantoaineita ja/tai laimentimia ja valinnaisesti side-, kostutus-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita.

Sopivia nestemäisä kantoaineita ovat esimerkiksi alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueeni, ksyleeni, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, dimetyyliformamidi ja muut mineraaliöljyjakeet ja kasviöljyt.

Sopivia kiinteitä kantoaineita ovat maamineraalit, esim. bentoniitti, silikageeli, talkki, kaoliini, attapulgiitti, kalkkikivi, piihappo ja kasvituotteet, esim. jauhot.

Pinta-aktiivisina aineina voidaan käyttää esimerkiksi kalsiumlignosulfonaattia, polyoksietyleenialkyylifenyylieettereitä, naftaleenisulfonihappoja ja niiden suoloja, fenolisulfonihappoja ja niiden suoloja, formaldehydi-

kondensaatteja, rasva-alkoholisulfaatteja, kuten myös substituoituja bentseenisulfonihappoja ja niiden suoloja.

Vaikuttavien aineosien prosenttiosuus eri valmisteissa voi vaihdella laajoilla alueilla. Esimerkiksi, koostumukset voivat sisältää n. 10 - 90 paino-% vaikuttavia aineosia ja n. 90 - 10 paino-% kiinteitä tai nestemäisiä kantoaineita, kuten myös valinnaisesti aina 20 paino-%:iin saakka pinta-aktiivista ainetta.

Aineet voidaan levittää tavalliseen tapaan, esimerkiksi käyttämällä vettä kantoaineena suihkutuksessa seostilavuuksina n. 100 - 1000 l/ha. Aineet voidaan levittäää käyttäen alhaisen tilavuuden tai hyvin alhaisen tilavuuden menetelmiä tai niinkutsuttujen mikrorakeiden muodossa.

Näiden valmistemuotojen valmistus voidaan toteuttaa tunnetulla tavalla, esimerkiksi jauhatus- tai sekoitusmenetelmin. Valinnaisesti yksittäiset aineosat voidaan sekoittaa juuri ennen käyttöä, esimerkiksi nk. tavallisesti käytetyllä säiliö-sekoitusmenetelmällä.

Valmistemuodot voidaan valmistaa esimerkiksi seuraavista aineosista.

A) <u>Kostuvat jauheet</u>

20 paino-% vaikuttavaa aineosaa

35 paino-% fullerin maata

8 paino-% kalsiumlignosulfonaattia

2 paino-% N-metyyli-N-oleyylitauriinin natriumsuolaa

25 paino-% piihappoa

B) <u>Tahna</u>

45 paino-% vaikuttavaa aineosaa

5 paino-% natriumalumiinisilikaattia

15 paino-% setyylipolyglykolieetteriä 8 moolin kanssa etyleenioksidia

2 paino-% värttinäöljyä

10 paino-% polyetyleeniglykolia

23 paino-% vettä

C) Emulgoituva tiiviste

20 paino-% vaikuttavaa aineosaa

75 paino-% isoforonia

5 paino-% N-metyyli-N-oleyylitauriinin natriumsuolan ja kalsiumlignosulfonaatin seosta

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki 1.0

4-asetyyli-5-amino-1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)pyratsoli

0,56 g (3 mmol) 3-kloori-2-hydratsino-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridiiniä liuotettiin 5 ml:aan metanolia ja käsiteltiin 0,42 g:lla (3 mmol) 2-etoksimetyleeni-3-oksobutyronitriiliä. Kolmen tunnin kuumentamisen jälkeen palautusjäähdytyslämpötilassa seos väkevöitiin ja jäännös puhdistettiin silikageelikromatografisesti (heksaani/etyyliasetaatti, 1:1).

Saanto: 0,75 g = 89,4 % teoreettisesta.

Sp.: 153 - 154 °C.

Esimerkki 1.1

5-amino-1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo-[1,5-a]pyridin-2-yyli)-4-tioasetyylipyratsoli

0,28 g (1 mmol) 4-asetyyli-5-amino-1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)pyratsolia liuotettiin 5 ml:aan dimetoksietaania ja käsiteltiin 0,28 g:lla (0,6 mmol) Lawessonin reagenssia. Kahden tunnin palautusjäähdyttämisen jälkeen sekoittaen reaktioliuos kaadettiin veteen ja uutettiin etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestiin kyllästetyllä vesipitoisella natriumkloridilla, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin. Jäännös puhdistettiin silikageelipylväskromatografisesti. (Heksaani/etyyliasetaatti 1:1).

Saanto: 0,21 g = 71 % teoreettisesta.

Sp.: 166 - 167 °C.

Esimerkki 1.2

N-[1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]-pyridin-2-yyli)-4-nitro-5-pyratsolyyli]propioniamidi

8,72 g (29,7 mmol) N-[1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-5-pyratsolyyli]propioniamidia suspendoitiin 33 ml:aan etikkahappoa. Jäähdyttämisen jälkeen jäillä 0 - 5 °C:ssa lisättiin 3,31 g (32,5 mmol) etikkahappoanhydridiä. 1,93 g (31 mmol) savuavaa typpihappoa lisättiin tipoittain. Kuuden tunnin sekoittamisen jälkeen huoneenlämpötilassa seos väkevöitiin. Jäännös otettiin talteen dikloorimetaaniin, neutraloitiin vesipitoisella natriumvetykarbonaatilla ja pestiin vesipitoisella natriumkloridilla. Orgaaninen faasi kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin. Jäännös puhdistettiin silikageelikromatografisesti (heksaani/etyyliasetaatti 1:1).

Saanto: 6,03 g = 60 % teoreettisesta.

Sp.: 46 - 49 °C.

Esimerkki 2.0

N-[1-(4-kloori-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-nitro-5-pyratsolyyli]-2,2,2-trifluoriasetamidi

0,79 g (2,1 mmol) N-[1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-nitro-5-pyratsolyyli]-2,2,2-trifluoriasetamidia suspendoitiin 35 ml:aan dikloorimetaania ja käsiteltiin 0,17 ml:lla sulfuryylikloridia. Seosta sekoitettiin yksi tunti huoneenlämpötilassa ja väkevöitiin.

Saanto: 0,77 g = 89,5 % teoreettisesta.

Sp.: 136 - 139 °C.

Esimerkki 2.1

N-[1-(4-kloori-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-nitro-5-pyratsolyyli]asetamidi

1,3 g (5,0 mmol) 5-amino-1-(4-kloori-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)pyratsolia liuotettiin 20 ml:aan etikkahappoa ja käsiteltiin 0,55 g:lla (5,4 mmol) etikkahappoanhydridiä. Kahden tunnin sekoittamisen jälkeen

huoneenlämpötilassa reaktioliuos jäähdytettiin 0 °C:seen ja 0,4 g (6,4 mmol) väkevää typpihappoa lisättiin. Kahdeksan tunnin sekoittamisen jälkeen huoneenlämpötilassa reaktioseos kaadettiin jääveteen ja uutettiin etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin. Jäännös puhdistettiin silikageelipylväskromatografisesti (heksaani/etyyliasetaatti 1:1).
Saanto: 1,4 g = 81,5 % teoreettisesta.
Sp.: 132 °C.

Esimerkki 3.1

5-amino-4-nitro-1-(4-bromi-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)pyratsoli

8,3 g (0,052 mol) bromia lisättiin tipoittain huoneenlämpötilassa 13 g:aan (0,047 mol) 5-amino-4-nitro-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)pyratsolia liuotettuna 260 ml:aan etikkahappoa ja seosta sekoitettiin 30 minuuttia. Sitten se väkevöitiin ja jäännös otettiin talteen etyyliasetaattiin ja ravisteltiin 5 %:n kanssa vesipitoista natriumvetykarbonaattia. Faasit erotettiin ja orgaaninen faasi kuivattiin magnesiumsulfaatilla. Tämä väkevöitiin ja jäännös puhdistettiin silikageelipylväskromatografisesti (heksaani/etyyliasetaatti 3:1).
Saanto: 8,3 g = 49,6 % teoreettisesta.
Sp.: 148 °C.

Lähtöaineiden valmistus

1. 5-amino-4-nitro-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)pyratsoli

15 g (0,065 mol) 5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)pyratsolia liuotettiin 60 ml:aan etikkahappoa ja käsiteltiin 7,35 g:lla (0,072 mol) etikkahappoanhydridiä. Kolmen tunnin sekoittamisen jälkeen huoneenlämpötilassa reaktioseos jäähdytettiin 10 °C:seen. 4,95 g (0,078 mol) savuavaa typpihappoa lisättiin tipoittain ja seosta käsiteltiin 8,0 g:lla (0,078 mol) etikkahappoanhydridiä. 18 tunnin sekoittamisen jälkeen huoneen-

lämpötilassa reaktioseos lisättiin 500 ml:aan jäävettä. Se uutettiin kolme kertaa etyyliasetaatilla, orgaaniset faasit pestiin vedellä ja väkevöitiin. Jäännöstä käsiteltiin 80 ml:lla etanolia ja 40 ml:lla väkevää vetykloridihappoa. Kahdeksan tunnin kuumentamisen jälkeen palautusjäähdyttäen etanoli poistettiin ja jäännös uutettiin etyyliasetaatilla. Väkevät etyyliasetaattifaasit pestiin kyllästetyllä vesipitoisella natriumvetykarbonaatilla, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin. Jäännös toistokiteytettiin di-isopropyylieetteristä ja etyyliasetaatista.

Saanto: 10 g = 56 % teoreettisesta.

Sp: 140 °C.

2. 5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)pyratsoli

16,5 g (0,06 mol) 5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarboksyylihappoa kuumennettiin 210 °C:ssa viisi minuuttia ja jäähdytettiin sitten. Muodostunut sula toistokiteytettiin di-isopropyylieetteristä.

Saanto: 12,6 g = 92 % teoreettisesta.

Sp: 106 - 107 °C.

3. 5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarboksyylihappo

18,9 g (0,06 mol) etyyli-5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolyyli-4-pyratsolikarboksylaattia liuotettiin 150 ml:aan 50-%:ista etanolia ja käsiteltiin 15 ml:lla 45-%:ista lipeää. Seosta kuumennettiin kaksi tuntia 80 °C:ssa, etanoli tislattiin, jäännöstä käsiteltiin jäävedellä ja tehtiin happamaksi väkevällä vetykloridihapolla. Jäännös poistettiin imusuodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin tyhjössä 75 °C:ssa.

Saanto: 16,7 g = 97 % teoreettisesta.

Sp: 173 °C (haj.).

4. Etyyli-5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolyyli-4-pyratsolikarboksylaatti

19 g (0,1 mol) 5-difluorimetoksi-3-hydratsino-1-metyylipyratsolia liuotettiin 100 ml:aan etanolia. 18,05 g (0,1 mol) etyylietoksimetyleenisyaaniasetaattia lisättiin ja seosta kuumennettiin 1,5 tuntia kiehuttaen. Jäähdyttämisen jälkeen saostunut tuote poistettiin imusuodattamalla, pestiin pienellä määrällä etanolia ja kuivattiin.

Saanto: 18,95 g = 59 % teoreettisesta.

Sp: 168 - 169 °C.

5. 5-difluorimetoksi-3-hydratsino-1-metyylipyratsoli

39,8 g (0,25 mol) 3-amino-5-difluorimetoksi-1-metyylipyratsolia liuotettiin 224 ml:aan vettä ja 450 ml:aan väkevää vetykloridihappoa. -10 °C:ssa lisättiin tipoittain 18,55 g (0,27 mol) natriumnitriittiä 80 ml:ssa vettä. Yhden tunnin sekoittamisen jälkeen -10 °C:ssa 137,6 g tina-(II)kloridia, liuotettuna 180 ml:aan väkevää vetykloridihappoa, lisättiin tässä lämpötilassa. Yhden lisätunnin sekoittamisen jälkeen -10 °C:ssa lisättiin tipoittain 805 ml 32-%:ista lipeää tässä lämpötilassa. Reaktioseosta ravisteltiin kahdeksan kertaa etyyliasetaatin kanssa, yhdistetyt orgaaniset faasit pestiin kyllästetyllä vesipitoisella natriumkloridilla, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin.

Saanto: 42,24 g = 97,2 % teoreettisesta.

Esimerkki 3.2

5-amino-1-(4-bromi-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarbonitriili

5,0 g (20 mmol) 5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarbonitriiliä liuotettiin 80 ml:aan etikkahappoa. Huoneenlämpötilassa lisättiin tipoittain 1,2 ml (23 mmol) bromia. 15 minuutin sekoittamisen jälkeen seos väkevöitiin ja sekoitettiin di-isopro-

pyylieetteri/propanolin kanssa. Kiinteä aine imusuodatettiin ja kuivattiin.

Saanto: 5,7 g = 87 % teoreettisesta.

Sp: 160 °C.

Esimerkki 3.3

5-amino-1-(3-bromi-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-4-nitropyratsoli

3,6 g (12,7 mmol) 5-amino-1-(3-bromi-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)pyratsolia suspendoitiin 15 ml:aan etikkahappoa ja käsiteltiin 1,23 ml:lla (13,0 mmol) etikkahappoanhydridiä. Seosta sekoitettiin viisi tuntia huoneenlämpötilassa. 1,5 ml (15,9 mmol) etikkahappoanhydridiä lisättiin ja sitten, jäähdyttäen jäähauteessa, lisättiin tipoittain 0,66 ml (15,5 mmol) savuavaa typpihappoa. 12 tunnin sekoittamisen jälkeen huoneenlämpötilassa seos väkevöitiin. Jäännös liuotettiin 30 ml:aan etanolia ja käsiteltiin 11,2 ml:lla väkevää vetykloridihappoa. Kolmen tunnin sekoittamisen jälkeen palautusjäähdyttäen seos väkevöitiin ja jäännös otettiin talteen veteen ja etyyliasetaattiin. Se tehtiin emäksiseksi 2 N vesipitoisella natriumhydroksidilla ja orgaaninen faasi erotettiin. Vesipitoinen faasi uutettiin kahdesti etyyliasetaatilla. Yhdistetyt orgaaniset faasit pestiin kerran vedellä ja kerran kyllästetyllä vesipitoisella natriumkloridilla. Orgaaninen faasi kuivattiin ja väkevöitiin. Jäännös toistokiteytettiin etyyliasetaatista.

Esimerkki 4.1

1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-5-dietyyliamino-4-pyratsolikarbonitriili

10,45 g (0,35 mol) natriumhydridiä (80 %) lisättiin 100 ml:aan tetrahydrofuraania ja jäähdytettiin 0 °C:seen. Typen ilmakehässä lisättiin tipoittain suspensio, jossa oli 43,6 g (0,17 mol) 5-amino-1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-4-pyratsolikarbonitriiliä 500 ml:ssa tetrahydrofuraania. Seosta sekoitettiin

1,5 tuntia. Sitten lisättiin tipoittain 31,4 ml (0,38 mol) jodietaania 20 ml:ssa tetrahydrofuraania 15 °C:ssa. Kolmen tunnin sekoittamisen jälkeen 15 °C:ssa seos jäähdytettiin. Sitten lisättiin vettä tipoittain ja seos uutettiin etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi erotettiin, kuivattiin ja väkevöitiin. Jäännös toistokiteytettiin etyyliasetaatista.
Saanto: 47,3 g = 89,4 % teoreettisesta.
Sp: 68 - 70 °C.

Esimerkki 4.2

1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-5-(etyylimetyyliamino)-4-pyratsolikarbonitriili

23,3 g (88,7 mmol) 5-amino-1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-4-pyratsolikarbonitriiliä, 202 ml (1,21 mmol) trietyyliortoformiaattia ja 10 tippaa trifluorietikkahappoa kuumennettiin viisi tuntia poistaen vesi vesihauteessa lämpötilassa 150 °C. Reaktioliuos väkevöitiin, jäännös suspendoitiin 250 ml:aan etanolia ja käsiteltiin annoksittain jäähdyttäen 4,2 g:lla (106,4 mmol) natriumboorihydridiä. Seosta kuumennettiin palautusjäähdyttäen kunnes kaasun kehittymistä ei enää havaittu. Sitten seos väkevöitiin ja jäännös lisättiin varovasti jääveteen. Seos uutettiin kolme kertaa metyleenikloridilla ja uutteet kuivattiin. Orgaaninen faasi kuivattiin. 2,61 g (87,1 mmol) natriumhydridiä (80 %) lisättiin 150 ml:aan tetrahydrofuraania ja 0 °C:ssa lisättiin tiputtaen 24,1 g (87,1 mmol) saatua 1-(3-kloori-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-5-metyyliamino-4-pyratsolikarbonitriiliä 500 ml:ssa tetrahydrofuraania. Yhden tunnin sekoittamisen jälkeen huoneenlämpötilassa 7,82 ml (95,8 mmol) jodietaania lisättiin tipoittain ja seos uutettiin kolme kertaa etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi erotettiin, kuivattiin ja väkevöitiin. Jäännös toistokiteytettiin etyyliasetaatista.
Saanto: 18,97 g = 71 % teoreettisesta.
Sp: 68 - 69 °C.

Esimerkki 4.3

5-bromi-5-(4-kloori-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarbonitriili

5,68 g (19,7 mmol) 5-amino-1-(4-kloori-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarbonitriiliä liuotettiin 66,3 ml:aan vetybromidihappoa (47 %) ja seos jäähdytettiin -6 °C:seen. Typen ilmakehässä lisättiin tipoittain 2,36 g (34,2 mmol) natriumnitriittiä 5,9 ml:ssa vettä. Seosta sekoitettiin 15 minuuttia tässä lämpötilassa ja kuumennettiin huoneenlämpötilaan. 200 ml vettä lisättiin sitten ja seos uutettiin neljä kertaa metyleenikloridilla. Orgaaninen faasi pestiin kyllästetyllä vesipitoisella natriumvetykarbonaatilla, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin.

Saanto: 6,94 g = 99,5 % teoreettisesta.

Sp: 78 °C.

Lähtöaineiden valmistus

1. 5-amino-1-(4-kloori-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarbonitriili

5,0 g (19,7 mmol) 5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarbonitriiliä liuotettiin 190 ml:aan asetonitriiliä ja 2,65 g (19,7 mmol) sulfuryylikloridia lisättiin tipoittain. Seosta sekoitettiin yksi tunti huoneenlämpötilassa ja väkevöitiin.

Saanto: 5,68 g = 99,5 % teoreettisesta.

Sp: 140 - 142 °C

2. 5-amino-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-4-pyratsolikarbonitriili

22,5 g (0,13 mol) 5-difluorimetoksi-3-hydratsino-1-metyylipyratsolia liuotettiin 310 ml:aan etanolia ja käsiteltiin 15,4 g:lla (0,13 mol) etoksimetyleenimaloninitriiliä. Kun seosta oli lämmitetty palautusjäähdytyslämpötilassa yksi tunti se jäähdytettiin. Seos imusuodatettiin ja pestiin pienellä määrällä etanolia.

Saanto: 19,28 g = 60 % teoreettisesta.

Sp: 141 - 143 °C.

3. 5-difluorimetoksi-3-hydratsino-1-metyylipyratsoli

39,8 g (0,25 mol) 3-amino-5-difluorimetoksi-1-metyylipyratsolia liuotettiin 225 ml:aan vettä ja 450 ml:aan väkevää vetykloridihappoa. -10 °C:ssa lisättiin tipoittain 18,55 g (0,27 mol) natriumnitriittiä 80 ml:ssa vettä. Yhden tunnin sekoittamisen jälkeen -10 °C:ssa lisättiin tipoittain tässä lämpötilassa 137,6 g tina(II)kloridia liuotettuna 180 ml:aan väkevää vetykloridihappoa. Yhden lisätunnin sekoittamisen jälkeen -10 °C:ssa 805 ml 32-%:ista lipeää lisättiin tipoittain tässä lämpötilassa reaktioseokseen. Seosta ravisteltiin kahdeksan kertaa etyyliasetaatin kanssa, yhdistetyt orgaaniset faasit pestiin vesipitoisella kyllästetyllä natriumkloridilla, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin.

Saanto: 42,24 g = 97,2 % teoreettisesta.

4. 3-amino-5-difluorimetoksi-1-metyylipyratsoli

71,7 g (1,79 mol) natriumhydroksidia lisättiin 600 ml:aan vettä ja seos jäähdytettiin -5 °C:seen. Tässä lämpötilassa lisättiin tipoittain 57,3 g (0,36 mol) bromia sellaisella nopeudella, että lämpötila ei noussut yli 0 °C. Sitten 57,1 g (0,3 mol) 3-karbamoyyli-5-difluorimetoksi-1-metyylipyratsolia lisättiin annoksittain 0 °C:ssa. Reaktioseosta sekoitettiin yksi tunti 80 °C:ssa ja sitten kyllästetyssä natriumkloridissa (kyllästettiin sitten natriumkloridilla). Muodostunut sakka imusuodatettiin pois. Suodosta ravisteltiin kuusi kertaa etyyliasetaatin kanssa. Orgaaninen faasi kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin. Sakka, joka oli poistettu, liuotettiin 500 ml:aan vettä ja liuosta kuumennettiin kiehumispisteessä yksi tunti. Reaktioliuos kyllästettiin natriumkloridilla ja ravisteltiin kuusi kertaa etyyliasetaatin kanssa. Orgaaninen faasi kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin.

Saanto: 34,2 g = 70,5 % teoreettisesta.

Sp: 57 °C.

5. 3-karbamoyyli-5-difluorimetoksi-1-metyylipyratsoli

80,6 g (0,39 mol) 3-metoksikarbonyyli-5-difluorimetoksi-1-metyylipyratsolia ja 300 ml vesipitoista ammoniakkia (33 %) sekoitettiin yksi tunti palautusjäähdyttäen. Reaktioliuos jäähdytettiin, sakka imusuodatettiin pois ja pestiin vedellä ja di-isopropyylieetterillä.

Saanto: 58,9 g = 78,8 % teoreettisesta.

Sp: 154 °C.

6. 5-difluorimetoksi-3-metoksikarbonyyli-1-metyylipyratsoli

67,6 g (0,43 mol) 5-hydroksi-3-metoksikarbonyyli-1-metyylipyratsolia ja 299,2 g (2,17 mol) kaliumkarbonaattia liuotettiin 1500 ml:aan dimetyyliformamidia ja kuumennettiin 70 °C:seen. Tässä lämpötilassa lisättiin klooridifluorimetaania kahden tunnin aikana ja seosta sekoitettiin 80 °C:ssa 1,5 tuntia. Reaktioseos lisättiin veteen ja uutettiin kuusi kertaa etyyliasetaatilla. Yhdistetyt orgaaniset faasit pestiin kyllästetyllä vesipitoisella natriumkloridilla ja kuivattiin magnesiumsulfaatilla. Reaktioliuos väkevöitiin.

Saanto: 80,6 g = 90,3 % teoreettisesta.

7. 5-hydroksi-3-metoksikarbonyyli-1-metyylipyratsoli

102,3 g (0,72 mol) dimetyyliasetyleenidikarboksylaattia lisättiin 1 000 ml:aan eetteriä ja seos jäähdytettiin -5 °C:seen jää-metanolihauteessa. 33 g (0,72 mol) metyylihydratsiinia 100 ml:ssa eetteriä lisättiin tipoittain nopeudella, jossa sisäinen lämpötila ei noussut yli 0 °C. Seosta sekoitettiin yksi tunti 0 °C:ssa, sakka imusuodatettiin pois, pestiin eetterillä ja kuivattiin 40 °C:ssa tyhjössä. Välituote upotettiin 120 °C:iseen öljyhauteeseen. Reaktiotuote toistokiteytettiin metanolista.

Saanto: 67,6 g = 60,1 % teoreettisesta.

Sp: 197 °C.

8. 4-kloori-5-difluorimetoksi-3-metoksikarbonyyli-1-metyylipyratsoli

2,1 g (10 mmol) 5-difluorimetoksi-3-metoksikarbonyyli-1-metyylipyratsolia, liuotettuna 30 ml:aan metyleenikloridia, käsiteltiin 1,35 g:lla (10 mmol) sulfuryylikloridia ja seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 10 minuuttia. Sitten se väkevöitiin ja jäännös toistokiteytettiin isopropyylieetteri/etyyliasetaatista.

Saanto: 1,8 g = 74,8 % teoreettisesta.

Sp: 51 °C.

Esimerkki 4.4

1-(4-kloori-5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarbonitriili

0,57 g (2,25 mmol) 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarbonitriiliä liuotettiin 30 ml:aan metyleenikloridia ja käsiteltiin huoneenlämpötilassa 0,30 g:lla (2,25 mmol) sulfuryylikloridia. Seosta sekoitettiin yksi tunti ja väkevöitiin sitten.

Saanto: 0,65 g = 99,8 % teoreettisesta.

Sp: 69 - 70 °C.

Lähtöaineiden valmistus

1. 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarbonitriili

Seos, jossa oli 0,79 g (2,91 mmol) 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarboksiamidia, 0,46 g (5,85 mmol) pyridiiniä ja 20 ml 1,4-dioksaania, jäähdytettiin 5 °C:seen ja 0,74 g (3,51 mmol) trifluorietikkahappoanhydridiä lisättiin tipoittain. Seosta sekoitettiin kolme tuntia huoneenlämpötilassa. Sitten se lisättiin 100 ml:aan vettä ja uutettiin neljä kertaa etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja väkevöitiin.

Saanto: 0,74 g = 99,8 % teoreettisesta.

Sp: 106 - 107 °C.

2. 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarboksiamidi

0,98 g (3,38 mmol) 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarbonyylikloridia liuotettiin 20 ml:aan tetrahydrofuraania ja 50 ml vesipitoista ammoniakkia (33 %) lisättiin sekoittaen. Kolmen tunnin sekoittamisen jälkeen huoneenlämpötilassa seos väkevöitiin puoleen tilavuudestaan ja tehtiin happamaksi laimealla vetykloridihapolla. Sakka imusuodatettiin pois, pestiin pienellä määrällä vettä ja kuivattiin.

Saanto: 0,27 g = 73 % teoreettisesta.

Sp: 116 - 118 °C.

3. 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarbonyylikloridi

0,2 g (3,8 mmol) 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarboksyylihappoa suspendoitiin 30 ml:aan 1,2-dikloorietaania ja 1,19 g (10,0 mmol) tionyylikloridia lisättiin huoneenlämpötilassa tipoittain. Seosta kuumennettiin yksi tunti palautusjäähdyttäen ja väkevöitiin.

Saanto: 0,98 g = 100 % teoreettisesta.

4. 1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarboksyylihappo

Seosta, jossa oli 1,25 g (4,16 mmol) etyyli-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarboksylaattia, 20 ml etanolia ja 0,97 ml vesipitoista natriumhydroksidia (45 %), sekoitettiin yksi tunti 80 °C:ssa. Reaktioliuos väkevöitiin puoleen tilavuudestaan ja tehtiin happamaksi vetykloridihapolla (37 %). Sakka imusuodatettiin pois, pestiin vedellä ja kuivattiin.

Saanto: 1,05 g = 93 % teoreettisesta.

Sp: 205 - 207 °C.

5. Etyyli-1-(5-difluorimetoksi-1-metyyli-3-pyratsolyyli)-5-metyyli-4-pyratsolikarboksylaatti

3,0 g (16,8 mmol) 5-difluorimetoksi-3-hydratsino-1-metyylipyratsolia lisättiin 25 ml:aan etanolia ja käsiteltiin tipoittain 2,96 g:lla (16,0 mmol) etyylidimetyyliaminometyleeniasetaattia liuotettuna 25 ml:aan etanolia. Seosta kuumennettiin palautusjäähdyttäen kaksi tuntia. Jäähdyttämisen jälkeen sakka imusuodatettiin pois.

Saanto: 2,52 g = 53 % teoreettisesta.

Sp: 100 °C.

Lisää lähtöaineita valmistettiin seuraavasti:

1. 1,1,7-trikloori-1-hepten-3-oni

100 g (0,62 mol) 5-kloorivaleroyylikloridia lisättiin tipoittain 78,53 g:aan (0,589 mmol) alumiinikloridia 150 ml:ssa metyleenikloridia huoneenlämpötilassa. Yhden tunnin sekoittamisen jälkeen 45 ml (0,558 mol) 1,1-dikloorietyleeniä 25 ml:ssa metyleenikloridia lisättiin tipoittain. 100 ml vettä lisättiin tipoittain jäähdyttäen jäillä ja kiinteä aine imusuodatettiin piidioksidilla. Suodos pestiin vedellä ja orgaaninen faasi kuivattiin ja väkevöitiin. Jäännös tislattiin rotavaporissa.

Saanto: 112,76 g = 93,8 % teoreettisesta

kp: 125 °C/0,4 mbar.

2. 2-hydratsino-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]-pyridiini

261,9 ml (5,4 mol) hydratsiinihydraattia lisättiin tipoittain 116,6 g:aan (0,54 mol) 1,1,7-trikloori-1-hepten-3-onia 200 ml:ssa 2-propanolia -2 °C:ssa (asetoni/hiilihappojää). 12 tunnin sekoittamisen jälkeen huoneenlämpötilassa lisättiin 60,6 g (1,08 mmol) kaliumhydroksidia ja seosta kuumennettiin viisi tuntia palautusjäähdyttäen. Reaktioseos haihdutettiin kuiviin ja jäännöstä käsiteltiin 100 ml:lla vettä ja 100 ml:lla suolaliuosta. Sitten se uutettiin yhdeksän kertaa etyyliasetaatilla ja orgaani-

nen faasi pestiin suolaliuoksella, kuivattiin natriumsulfaatilla ja väkevöitiin.
Saanto: 29,29 g = 35,6 % teoreettisesta.
Keltainen öljy.

3. 5-amino-4-syaani-1-(1-metyyli-5-metyylimerkapto-3-pyratsolyyli)pyratsoli

Seosta, jossa oli 2,0 g (13,1 mmol) 3-hydratsino-1-metyyli-5-metyylimerkaptopyratsolia ja 1,8 g (14,4 mmol) etoksimetyleenimaloninitriiliä 25 ml:ssa etanolia, sekoitettiin 30 minuuttia huoneenlämpötilassa ja kuumennettiin kiehumispisteeseen kolmeksi tunniksi. Reaktioseos väkevöitiin ja jäännös puhdistettiin silikageelikromatografisesti (heksaani/etyyliasetaatti 1:1).
Saanto: 2,8 g = 91 % teoreettisesta.
Sp: 165 - 166 °C.

4. 3-hydratsino-1-metyyli-5-metyylimerkaptopyratsoli

1,1 g (15,8 mmol) natriumnitriittiä 4 ml:ssa vettä lisättiin tipoittain 1,9 g:aan (13,1 mmol) 3-amino-1-metyyli-5-metyylimerkaptopyratsolia 28 ml:ssa väkevää vetykloridihappoa 0 °C:ssa ja seosta sekoitettiin kaksi tuntia 0 °C:ssa. Sitten lisättiin tipoittain -30 °C:ssa liuos, jossa oli 7,4 g (32,8 mmol) $SnCl_2.2\ H_2O$ 5,5 ml:ssa väkevää vetykloridihappoa, ja seosta sekoitettiin kolme tuntia tässä lämpötilassa. Sitten reaktioseos tehtiin emäksiseksi 32-%:isella lipeällä ja uutettiin metyleenikloridilla. Orgaaninen faasi kuivattiin natriumsulfaatilla ja väkevöitiin. Saatiin 2,0 g tuotetta, jota käytettiin ilman jatkopuhdistusta.

5. 3-amino-1-metyyli-5-metyylimerkaptopyratsoli

5,55 g (33,0 mmol) 3-amino-4-syaani-1-metyyli-5-metyylimerkaptopyratsolia kuumennettiin 50 ml:n kanssa 32-%:ista lipeää kiehumispisteessä 24 tuntia. Reaktioseos jäähdytettiin, tehtiin lievästi happamaksi vesipitoisella natriumvetyfosfaatilla, kuumennettiin kahdeksan tuntia

50 °C:ssa ja uutettiin etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi kuivattiin natriumsulfaatilla, väkevöitiin ja jäännös puhdistettiin silikageelikromatografisesti (heksaani/etyyliasetaatti 1:1).

Saanto: 19 g = 398 % teoreettisesta.

Sp: 164 - 166 °C.

6. 3-amino-4-syaani-1-metyyli-5-metyylimerkaptopyratsoli

9,63 g (56,6 mmol) [bis(metyylimerkapto)metyleeni]-maloninitriiliä suspendoitiin 50 ml:aan vettä ja käsiteltiin 3,7 ml:lla (67,9 mmol) metyylihydratsiinia. Seosta kuumennettiin kiehumispisteessä yksi tunti, reaktioliuos jäähdytettiin, sakka imusuodatettiin ja toistokiteytettiin etanolista.

Saanto: 6,5 g = 68 % teoreettisesta.

Sp: 120 - 121 °C.

7. 5-amino-1-(4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridin-2-yyli)-4-pyratsolikarboksyylihappo ja 2-hydratsino-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridiini

Nämä valmistettiin tunnettujen menetelmien mukaisesti seuraavasti:

a) 2-amino-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridiini

Liuos, jossa oli 8,19 g (146 mmol) kaliumhydroksidia 122 ml:ssa vettä ja 122 ml:ssa etanolia, lisättiin 19,19 g:aan (292 mmol) hydroksyyliamiinihydrokloridia 200 ml:ssa etanolia. Seosta sekoitettiin 15 minuuttia, 12,5 g (58 mmol) 2-(2,5-dimetyyli-1-pyrrolyyli)-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridiiniä lisättiin ja seosta kuumennettiin palautusjäähdyttäen 30 tuntia. Tislauksen jälkeen etanolilla seosta käsiteltiin etyyliasetaatilla, kiinteä aine suodatettiin pois, vesipitoinen faasi kyllästettiin natriumkloridilla ja uutettiin etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestiin kyllästetyllä vesipitoisella natriumkloridilla, kuivattiin natriumsulfaatilla ja väkevöitiin.

Raaka tuote puhdistettiin silikageelikromatografisesti (etyyliasetaatti/metanoli).

Saanto: 6,12 g = 77 % teoreettisesta.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1,75 - 1,85 (m, 2H), 1,95 - 2,05 (m, 2H), 2,68 (t, 2H, J = 7,5 Hz), 3,5 (s (leveä), 2H), 3,92 (t, 2H, J = 7,5 Hz), 5,33 (s, 1H).

b) 2-(2,5-dimetyyli-1-pyrrolyyli)-4,5,6,7-tetrahydropyratsolo[1,5-a]pyridiini

16 g (92 mmol) dietyyliatsodikarboksylaattia lisättiin tipoittain 19,7 g:aan (84 mmol) 3(5)-(4-hydroksibutyyli)-5(3)-(2,5-dimetyyli-1-pyrrolyyli)pyratsolia ja 22,1 g:aan (84 mmol) trifenyylifosfiinia 300 ml:ssa tetrahydrofuraania jäähdyttäen jäillä. Seosta sekoitettiin neljä tuntia huoneenlämpötilassa. Sitten se väkevöitiin ja jäännös puhdistettiin silikageelikromatografisesti (heksaani/etyyliasetaatti).

Saanto: 14,27 g = 79 % teoreettisesta.

n_D^{20} = 1,5630.

c) 3(5)-(4-hydroksibutyyli)-5(3)-(2,5-dimetyyli-1-pyrrolyyli)pyratsoli

Seosta, jossa oli 18 g (116 mmol) 3(5)-amino-5(3)-(hydroksibutyyli)pyratsolia, 14,6 g (128 mmol) 2,5-heksaanidionia ja 3,2 ml etikkahappoa 100 ml:ssa tolueenia, kuumennettiin palautusjäähdyttäen ja poistaen vesi kahdeksan tuntia. Saatu sakka imusuodatettiin, pestiin tolueenilla ja kuivattiin.

Saanto: 19,7 g = 72 % teoreettisesta.

Sp: 147 - 148 °C.

d) 3(5)-amino-5(3)-(hydroksibutyyli)pyratsoli

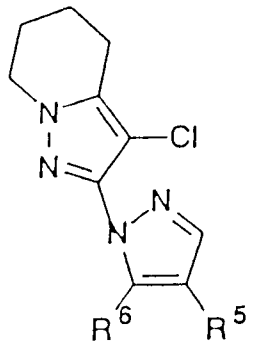
4,8 ml hydratsiinimonohydraattia lisättiin liuokseen, jossa oli 12,3 g (0,1 mol) tetrahydro-2H-pyran-2-ylideeniasetonitriiliä 100 ml:ssa tolueenia huoneenlämpötilassa, ja seosta kuumennettiin palautusjäähdyttäen viisi tuntia. Erottui tumma keltainen öljy. Reaktioseos väkevöi-

tiin ja jäännös puhdistettiin silikageelikromatografisesti (etyyliasetaatti/metanoli).

Saanto: 11 g = 71 % teoreettisesta.

Samalla tavalla kuin edellisissä esimerkeissä on kuvattu valmistettiin seuraavat yhdisteet.

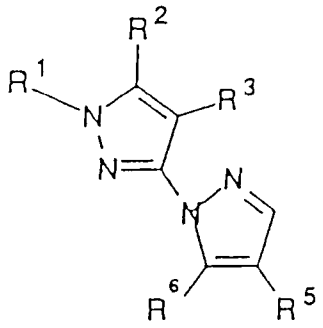
Yleinen kaava

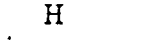
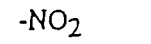
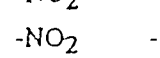


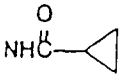
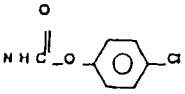
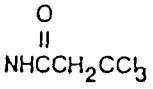
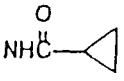
Yhdiste nro	R^5	R^6	Fysikaalinen sp. /°C/	Vakio n_D^{20}
1.3	H	H	80-82	
1.4	-CN	H	120-121	
1.5	H	$-NHCOC_2H_5$	149-151	
1.6	-CN	$-NHCH_3$	174-175	
1.7	-CN	$-N(CH_3)_2$	138-139	
1.8	-CN	$-N(C_2H_5)_2$		1,5432
1.9	-CN	$-NHCOCH_2Cl$	209-211	
1.10	-CN	$-N(CH_3)COCH_2Cl$	109-110	
1.11	-CN		131-132	
1.12	$-NO_2$	$-N(C_2H_5)_2$	55-57	
1.13	$-NO_2$	$-NHCH_3$	184-185	
1.14	-CN	Cl	176-177	
1.15	-CN	Br	196-198	
1.16	$-NO_2$	Cl		
1.17	$-NO_2$	Br		

Yhdiste nro	R^5	R^6	Fysikaalinen sp.[°C]	Vakio n_D^{20}
1.18	-CN	$-CH_3$	168-171	
1.19	-CN	$-C_2H_5$		
1.20	-CN	$-C_3H_7$		
1.21	$-NO_2$	$-CH_3$		
1.22	$-NO_2$	$-C_2H_5$		
1.23	$-NO_2$	$-C_3H_7$		
1.24	-CN	$-OCH_3$		
1.25	-CN	$-OC_2H_5$		
1.26	$-NO_2$	$-OCH_3$		
1.27	$-NO_2$	$-OC_2H_5$		
1.28	$-NO_2$	$-OCH(CH_3)CO_2CH_3$		
1.29	$-NO_2$	$-OCH(CH_3)CO_2C_2H_5$		
1.30	$-NO_2$	$-SCH_3$		
1.31	$-NO_2$	$-SOCH_3$		
1.32	$-NO_2$	$-SO_2CH_3$		
1.33	$-NO_2$	$-SC_2H_5$		
1.34	-CN	$-SCH_2COOEt$		
1.35	$-NO_2$	$-SCH_2COOEt$		
1.36	-CN	$-NHCO(CH_2)_2Cl$	149-150	
1.37	-CN	$-NHCO(CH_2)_3Cl$	119-121	

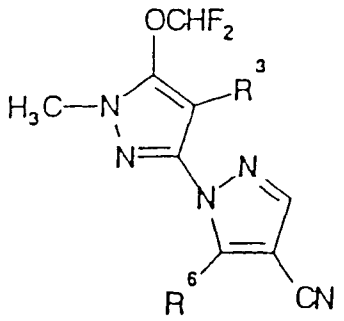
Yleinen kaava

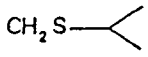


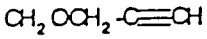
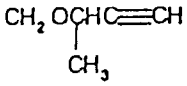
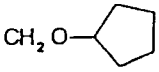
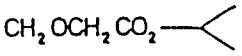
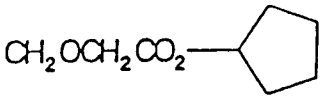
Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^5	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D^{20}
2.2	CH_3	$-OCH_3$	Cl	$-NO_2$	$-NHCOCH_3$	46-48	
2.3	CH_3	$-OCHF_2$	H	H	$-NHCOCF_3$	67-70	
2.4	CH_3	$-OCHF_2$	H	H	$-N(CH_3)COCH_3$	66	
2.5	CH_3	$-OCHF_2$	H	$-NO_2$	$-NHCOCH_3$	115-116	
2.6	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCOCH_3$	106	
2.7	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCOC_2H_5$	114-119	
2.8	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCOC_3H_7$	80-84	
2.9	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCOCH_2Cl$	111-115	
2.10	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H		152-156	
2.11	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCOC_2H_5$	109-110	
2.12	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCOC_3H_7$	92-96	
2.13	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCOCH_2Cl$	118-120	
2.14	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$		194-196	
2.15	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCH_3$	102-105	
2.16	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-N(CH_3)_2$		1.5564
2.17	$-(CH_2)_4-$		Cl	$-NO_2$	$-NHCOCH_3$	162 (haj.)	
2.18	$-(CH_2)_4-$		Cl	$-NO_2$	$-NHCOC_3H_7$	58-61	
2.19	$-(CH_2)_4-$		Cl	$-NO_2$		168 (haj.)	
2.20	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCO_2C_2H_5$	144-146	
2.21	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCONH_2$		

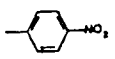
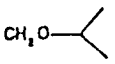
Yhdiste nro	R^1	R^2	R^3	R^5	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D^{20}
2.22	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCONHCH_3$		
2.23	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H	$-NHCON(CH_3)_2$		
2.24	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCO_2C_2H_5$		1.5337
2.25	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCONH_2$		
2.26	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCONHCH_3$		
2.27	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-NHCON(CH_3)_2$		
2.28	$-(CH_2)_4-$		Cl	$-NO_2$	$-NHCO_2C_2H_5$		
2.29	$-(CH_2)_4-$		Cl	$-NO_2$	$-NHCONH_2$		
2.30	$-(CH_2)_4-$		Cl	$-NO_2$	$-NHCONHCH_3$		
2.31	$-(CH_2)_4-$		Cl	$-NO_2$	$-NHCON(CH_3)_2$		
2.32	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-OCH_3$		
2.33	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-OC_2H_5$		
2.34	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-OCH(CH_3)CO_2C_2H_5$		
2.35	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-SCH_3$		
2.36	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-SOCH_3$		
2.37	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$	$-SO_2CH_3$		
2.38			Cl	$-NO_2$	$-NHCOCF_3$	56-60	
2.39	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$		44-48	
2.40	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$			1.5725
2.41	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	$-NO_2$		47-51	
2.42	CH_3	$-OCHF_2$	Cl	H		122-124	

Yleinen kaava

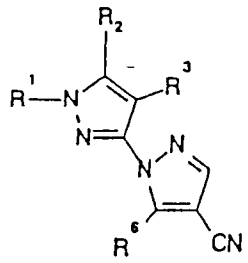


Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [° C]	Vakio n_D
2.43	Cl	$CH_2OCH_2CO_2Me$		1,51438
2.44	Cl	CH_2OCHCO_2Me CH_3		1,50800
2.45	Cl	CH_2OCCH_3 O		1,51254
2.46	Cl	CH_2SCH_3		1,54268
2.47	Cl	CH_2SEt		1,53566
2.48	Cl	CH_2S— 	74	
2.49	Cl	$CH_2SCH_2CO_2Et$		1,52740
2.50	Cl	CH_2NH_2		1,53932
2.51	Cl	CH_2NHMe		
2.52	Cl	CH_2NHEt		
2.53	Cl	CH_2NH—		1,51362
2.54	Cl	CH_2NMe_2		
2.55	Cl	CH_2NEt_2		
2.56	Cl	$CH_2N\ prop_2$		

Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [° C]	Vakio n_D
2.57	Cl	CH_2OCH_2Cl		
2.58	Cl	CH_2OCH_2CN		
2.59	Cl			
2.60	Cl			
2.61	Cl			
2.62	Cl	$CH_2OCH_2CO_2Et$		
2.63	Cl			
2.64	Cl			

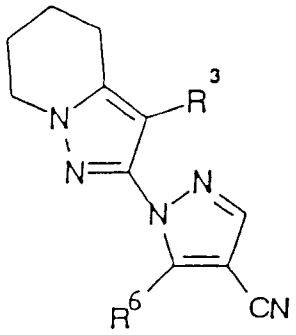
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.6	Cl	CH_3	69-70	
4.7	Br	CH_3	76-78	
4.8	Cl	CF_3	90 - 93	
4.9	Br	CF_3	83- 86	
4.10	Cl	C_2H5	74 - 76	
4.11	Cl	$C(CH_3)_3$	57 - 60	
4.12	Cl	CH_2OCH_3		1,50852 (20 °C)
4.13	Br	CH_2OCH_3		1,52580
4.14	Cl		118-122	
4.15	Cl	CH_2OH	64	
4.16	Cl	CH_2Cl	54	
4.17	Cl	CH_2Br	52	
4.18	Cl	CH_2OEt	67	
4.19	Cl	CH_2Oprop	48	
4.20	Cl			1,50778 (20 °C)
4.21	Cl	$CH_2O(CH_2)_3CH_3$		1,50450 (20 °C).

Yleinen kaava

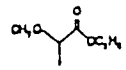
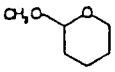
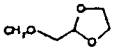
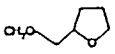


Esimerkki nro	R^1	R^2	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.22	$-(CH_2)_4-$		Br	Br	204-205	
4.23	CH_3	$OCHF_2$	Cl	Br	71-74	
4.24	CH_3	$OCHF_2$	Cl	Cl		1,54046 (20,2 °C)
4.25	CH_3	$OCHF_2$	Br	Br	96-97	

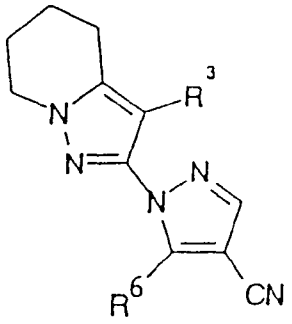
Yleinen kaava

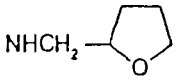


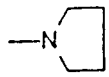
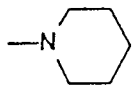
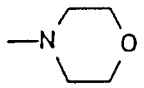
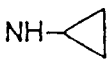
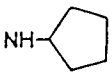
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.26	Cl	CF_3	109 - 110	
4.27	Cl	C_2H_5	130 - 131	
4.28	Cl	C_2F_5	135,5 - 136	
4.29	Cl	C_3H_7	62 - 63	
4.30	Cl	$CH(CH_3)_2$	107 - 108	
4.31	Cl	Ph	153 - 154	
4.32	Cl	CH_2OCH_3	84 - 85	
4.33	Br	CH_2OCH_3	80 - 83	
4.34	Cl	$CH_2OC_2H_5$	73 - 74	
4.35	Cl	$CH_2OC_3H_7$	88 - 89	
4.36	Cl	$CH_2OCH(CH_3)_2$		1,5440 (20,1 °C)
4.37	Cl	CH_2OH	106 - 107	
4-38	Cl	CH_2Br	128 - 129	
4.39	Cl	$CH_2OCH_2C{\equiv}CH$		1,5591 (21,2 °C)
4.40	Cl	$CH_2OCH_2CH{=}CH_2$	100,5 - 102	
4.41	Cl	$CH_2OCH_2CH_2OCH_3$		1,5492 (20,2 °C)
4.42	Cl	CH_2OCOCH_3	102,5 - 103	
4.43	Cl	CH_2OCH_2COOH	108 - 110	
4.44	Cl	$CH_2OCH_2COOCH_3$		1,5376 (20 °C)

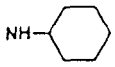
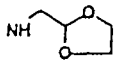
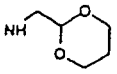
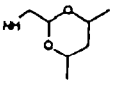
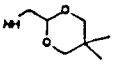
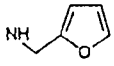
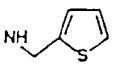
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.45	Cl			1,5462 (20.1 °C)
4.46	Cl			1,5424 (21 °C)
4.47	Cl			1,5500 (20 °C)
4.48	Cl			1,5481 (20,2 °C)
4.49	Cl	$CH_2N(C_2H_5)_2$		1,5377 (20 °C)
4.50	Cl	CH_2SCH_3	100 - 101	
4.51	Cl	$CH_2SO_2CH_3$	139,5-141	
4.52	Cl	CH_2SOCH_3		1,5716 (20.4 °C)
4.53	Cl	CH_2SCOOH	120	
4.54	Cl	$CH_2SCH_2COOC_2H_5$		1,5641 (20 °C)
4.55	Cl	COOH	184	
4.56	Cl	$CON(C_2H_5)_2$	126,5-128	

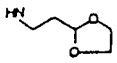
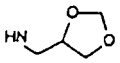
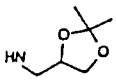
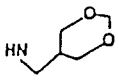
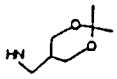
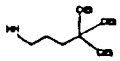
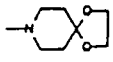
Yleinen kaava



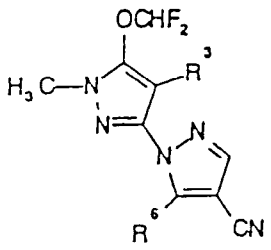
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen Sp. /°C/	Vakio n_D
4.57	Cl	NHC_3H_7	137	
4.58	Cl	$NHCH(CH_3)_2$	114	
4.59	Cl	$NH(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)$	125	
4.60	Cl	NHC_4H_9	118	
4.61	Cl	$NH[CH(CH_3)CH_2CH_3]$	106	
4.62	Cl	$NH[CH(CH_3)CH(CH_3)_2]$	89-92	
4.63	Cl	$NHCH_2CH_2OCH_3$	129	
4.64	Cl	$NHCH_2CH_2OC_2H_5$	111-112	
4.65	Cl	$NHCH(CH_3)CH_2OCH_3$	105-106	
4.66	Cl	$NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$	131-132	
4.67	Cl	$N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$		1,5621 (20 °C)
4.68	Cl	$NHCH_2Ph$	116	
4.69	Cl		122-123	
4.70	Br	$N(CH_3)C_2H_5$	74 - 76	
4.71	Br	$N(CH_3)C_3H_7$	93 - 95	
4.72	Cl	$N(CH_3)CH(CH_3)_2$	74	

Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.73	Cl	$N(CH_3)CH_2$-C≡CH	91	
4.74	Br	$N(CH_3)CH_2$-C≡CH	112 - 114	
4.75	Cl	$N(C_2H_5)CH_2$-C=CH_2	75	
4.76	Cl	$N(C_2H_5)CH_2$-C≡CH		1,5642 (21,5 °C)
4.77	Cl	$N(C_3H_7)_2$		1,5468 (23,8 °C)
4.78	Cl		156	
4.79	Cl		84	
4.80	Cl		107	
4.81	Cl	CN	123	
4.82	Cl	$N(C_2H_5)CH_2CH_2N(CH_3)_2$		1,5559 (20 °C)
4.83	Cl	$N(CH_2$-CH=$CH_2)_2$	79	
4.84	Cl		145	
4.85	Cl	$NHCH_2$-C≡CH	145	
4.86	Cl	$NHCH(C_2H_5)_2$	96	
4.87	Cl		139-142	

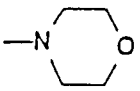
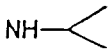
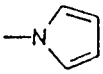
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.88	Cl		141	
4.89	Cl	$NHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	78-80	
4.90	Cl	$NHCH_2CH_2OH$	138	
4.91	Cl	$NHCH_2CH_2OCOCH_3$	99	
4.92	Cl	$NHCH_2CH_2Cl$	158	
4.93	Cl	$NH(CH_2)_3OCH_3$	112	
4.94	Cl	$NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	82-84	
4.95	Cl	$NHCH_2CH(OCH_3)_2$	127-129	
4.96	Cl	$NHCH(CH_3)CH(OCH_3)_2$	151	
4.97	Cl	$NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$	111-113	
4.98	Cl		115-117	
4.99	Cl		121-123	
4.100	Cl		149-151	
4.101	Cl		114.5-117	
4.102	Cl	$NHCH_2CH_2SC_2H_5$	113-115	
4.103	Cl		170	
4.104	Cl		129-131	
4.105	Cl	$NHCH_2COOC_2H_5$	162	

Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.106	Cl			
4.107	Cl			
4.108	Cl			
4.109	Cl			
4.110	Cl			
4.111	Cl			
4.112	Cl			

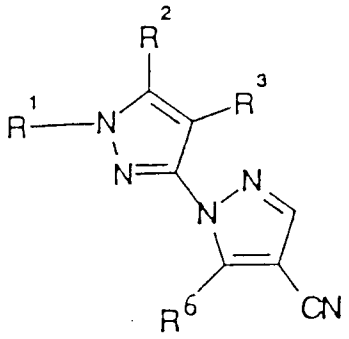
Yleinen kaava

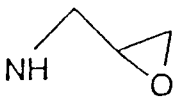


Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.113	Cl	NHC_3H_7	80	
4.114	Cl		77	
4.115	Cl	$NH(CH_2)_2OCH_3$	78-79	
4.116	Cl	$N(CH_3)C_2H_5$		1,52076 (20 °C)
4.117	Cl	$N(C_2H_5)_2$		1,49924 (20 °C)
4.118	Cl	$N(CH_3)CH(CH_3)_2$		1,51528 (20 °C)
4.119	Br	$N(CH_3)CH(CH_3)_2$		1,51258 (20,3 °C)
4.120	Cl	$N(C_2H_5)CH(CH_3)_2$	52	
4.121	Cl	$N(C_3H_7)_2$		1,49338 (20 °C)

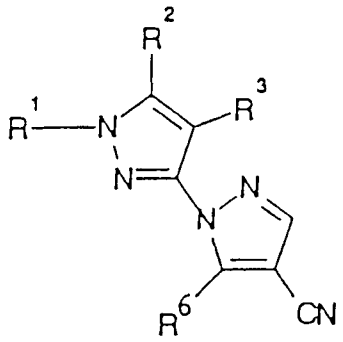
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.122	Cl		100 - 102	
4.123	Br		70 - 72	
4.124	Cl			1,53388 (21,6 °C)

Yleinen kaava

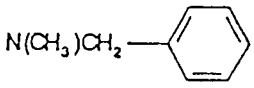


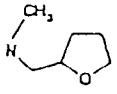
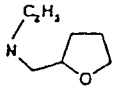
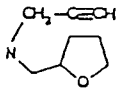
Esimerkki nro	R^1	R^2	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.125	$-(CH_2)_4-$		Cl	NHC_2H_5	136	
4.126	CH_3	$OCHF_2$	Cl	$NHCH_3$	147-148	
4.127	CH_3	$OCHF_2$	Br	$NHCH_3$	150-152	
4.128	CH_3	$OCHF_2$	Br	NHC_2H_5	96	
4.129	$-(CH_2)_4-$		Cl		133	
4.130	$-(CH_2)_4-$		Cl	$NHCH_2CN$	183	
4.131	$-(CH_2)_4-$		Cl	$NHCH_2-C\equiv C-CH_3$	171,5-173,5	
4.132	$-(CH_2)_4-$		Cl	$NHCH_2C\equiv C-CH_3$		
4.133	$-(CH_2)_4-$		Cl	$NHCH_2-C\equiv C-C_2H_5$		
4.134	$-(CH_2)_4-$		Cl	$NHCH_2-C\equiv C-CH_2-OCH_3$		

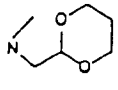
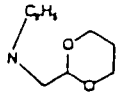
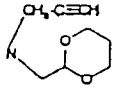
Yleinen kaava



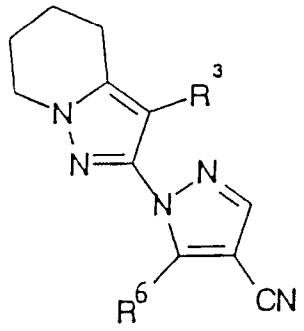
Esimerkki nro	R^1	R^2	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.135	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)C_2H_5$		69
4.136	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)C_3H_7$		89
4.137	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)C_4H_9$		72
4.138	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH(CH_3)C_2H_5$		68
4.139	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$		70
4.140	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2CH_2OCH_3$		80
4.141	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)C_3H_7$		92
4.142	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)C_4H_9$		1,5471 (22,9 °C)
4.143	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH(CH_3)C_2H_5$		115
4.144	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$		130-133
4.145	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH_2CH_2OCH_3$		58
4.146	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH_2Ph$		110
4.147	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2CH_2OC_2H_5$		1,5559 (20 °C)
4.148	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH_2CH_2OC_2H_5$		1,5484 (20 °C)

Esimerkki nro	R^1	R^2	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.149	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_3H_7)CH_2CH_2OC_2H_5$		1,5452 (20 °C)
4.150	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_2-C\equiv CH)CH_2CH_2OC_2H_5$		1,55688 (20 °C)
4.151	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH(CH_3)CH_2OCH_3$		1,55644 (20 °C)
4.152	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH(CH_3)CH_2OCH_3$	94 - 95	
4.153	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_2-C\equiv CH)CH(CH_3)CH_2OCH_3$	124-126	
4.154	CH_3	$OCHF_2$	Cl	$N(C_2H_5)CH_2CH_2OCH_3$		1,51744 (19,9 °C)
4.155	CH_3	$OCHF_2$	Cl	$N(CH_2-C\equiv CH)CH_2CH_2OCH_3$		1,51376 (20 °C)
4.156	$-(CH_2)_4-$		Cl	$NH(CH_2-C\equiv CH)$	145	
4.157	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH(CH_3)C_2H_5)CH_2-C\equiv CH$	142	
4.158	$-(CH_2)_4-$		Cl		108	
4.159	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH(CH_3)CH_3$	106	

Esimerkki nro	R^1	R^2	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.160	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH(CH_3)_2$	106	
4.161	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_2-C\equiv CH)CH(CH_3)C_2H_5$	142	
4.162	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2Ph$	108	
4.163	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH(C_2H_5)_2$	110	
4.164	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2CH(OCH_3)_2$	71	
4.165	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(C_2H_5)CH_2CH(OCH_3)_2$	1,5459 (20°C)	
4.166	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_2-C\equiv CH)CH_2CH(OCH_3)_2$	111-113	
4.167	$-(CH_2)_4-$		Cl		97-99	
4.168	$-(CH_2)_4-$		Cl		169-171	
4.169	$-(CH_2)_4-$		Cl		140-142	
4.170	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2CH_2SC_2H_5$	1,5855 (22,4°C)	
4.171	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2-C\equiv C-CH_3$		
4.172	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2-C\equiv C-C_2H_5$		
4.173	$-(CH_2)_4-$		Cl	$N(CH_3)CH_2-C\equiv C-CH_2-OCH_3$		

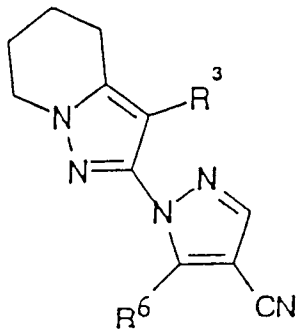
Esimerkki nro	R^1	R^2	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.174	$-(CH_2)_4-$		Cl			
4.175	$-(CH_2)_4-$		Cl			
4.176	$-(CH_2)_4-$		Cl			

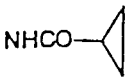
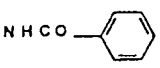
Yleinen kaava

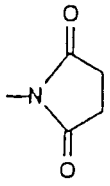
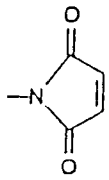
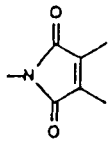
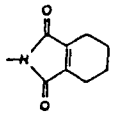
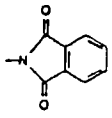


Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.177	Br	$N(C_2H_5)_2$	71 - 72	
4.178	Cl	$N(CH_2\text{-}C\equiv CH)_2$		1,5739 (22,8 °C)
4.179	Cl	$N(CH_2CO_2C_2H_5)_2$		1,5427 (20 °C)
4.180	Cl		108	
4.181	Cl	$N(CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_3)_2$		
4.182	Cl	$N(CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}C_2H_5)_2$		
4.183	Cl	$N(CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2OCH_3)_2$		

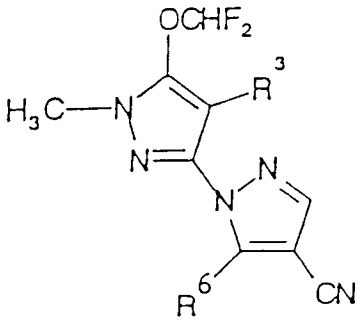
Yleinen kaava

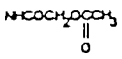
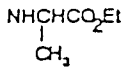
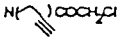
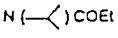
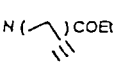


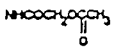
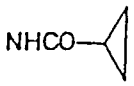
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.184	Cl	$NHCOCH_3$	123	
4.185	Cl	$NHCOCF_3$	178	
4.186	Cl	$NHCOCCl_3$	224	
4.187	Cl	$NHCOC_2H_5$	162	
4.188	Cl	$NHCOC_3H_7$	152	
4.189	Br	$NHCOC_3H_7$	148-150	
4.190	Cl		171	
4.191	Cl	$NHCOC_4H_9$	103	
4.192	Cl		252	
4.193	Cl	$NHCOCH_2OCH_3$	201-203	

Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.194	Cl		185-187	
4.195	Cl		165	
4.196	Cl		151	
4.197	Cl		75	
4.198	Cl		185	
4.199	Cl	$NHCON(CH_3)_2$	168	
4.200	Cl	$NHCSN(CH_3)_2$	170	
4.201	Cl	$NHCON(CH_3)Ph$	62-64	

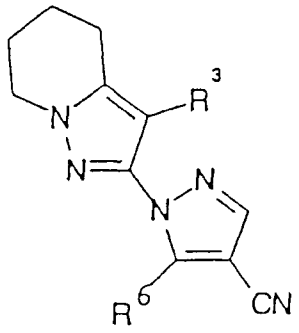
Yleinen kaava



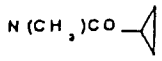
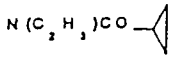
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.202	Cl		125	
4.203	Cl	$NHCH_2CO_2Et$	107-109	
4.204	Cl		111-113	
4.205	Cl	$N(Et)COCH_3$	78-80	
4.206	Cl	$N(Et)COCH_2Cl$		1,53412
4.207	Cl		85-87	
4.208	Cl	N(Et)COEt		1,51132
4.209	Cl			1,51214
4.210	Cl			1,52582
4.211	Cl	$N(CH_2CO_2Me)COEt$	87-90	
4.212	Br	NHCOEt	120-122	

Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.213	Br	NHCOnbutyl	100-104	
4.214	Br		103	
4.215	Br	$N(COEt)_2$	105-107	
4.216	Cl	$NHCOCH_3$	116-118	
4.217	Cl	$NHCOCH_2Cl$	135-137	
4.218	Cl	$NHCOCF_3$	134-137	
4.219	Cl	$NHCOC_2H_5$	126-128	
4.220	Br	$NHCOC_3H_7$	141-144	
4.221	Cl	$NHCOC_3H_7$	140-143	
4.222	Cl		96-100	
4.223	Cl	$N(COCH_3)_2$	117-119	
4.224	Cl	$N(COC_2H_5)_2$	93- 95	
4.225	Cl	$N(COC_3H_7)_2$	73- 76	

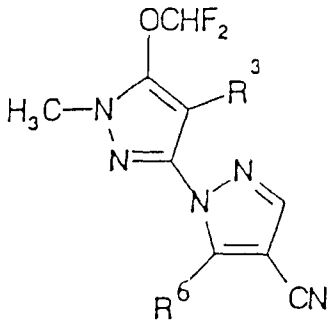
Yleinen kaava

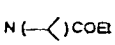
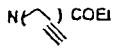


Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.226	Cl	$N(CH_3)COCH_3$	121	
4.227	Cl	$N(C_2H_5)COCH_3$	79	
4.228	Cl	$N(C_3H_7)COCH_3$	85	
4.229	Cl	$(CH_2\text{-}C{\equiv}CH)COCH_3$	06	
4.230	Cl	$N(CH_2CH_2OCH_3)COCH_3$	128	
4.231	Cl	$N(CH_2Ph)COCH_3$	111-113	
4.232	Cl	$N(C_2H_5)COCH_2Cl$	98-101	
4.233	Cl	$N(C_3H_7)COCH_2Cl$	168	
4.234	Cl	$N(CH_2CH_2OCH_3)COCH_2Cl$	107	
4.235	Cl	$N(CH_2CH_2OC_2H_5)COCH_2Cl$		1,54132 (20 °C)
4.236	Cl	$N(CH_2Ph)COCH_2Cl$	165-168	
4.237	Cl	$N(CH_3)COCF_3$	98	
4.238	Cl	$N(C_2H_5)COCF_3$	102	
4.239	Cl	$N(CH_2\text{-}C{\equiv}CH)COCF_3$	137	
4.240	Cl	$N(CH_3)COC_2H_5$	125-128	
4.241	Cl	$N(C_2H_5)COC_2H_5$	83	
4.242	Cl	$N(CH_2CH_2OC_2H_5)COC_2H_5$		1,54132 (20 °C)

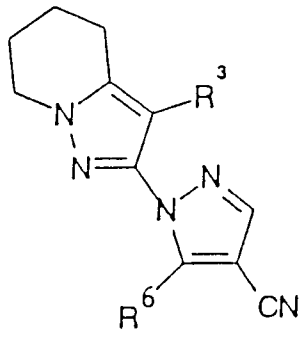
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.243	Cl	$N(CH_3)COC_3H_7$	90	
4.244	Cl	$N(C_2H_5)COC_3H_7$	72	
4.245	Br	$N(C_2H_5)COC_3H_7$	103-104	
4.246	Cl		121	
4.247	Cl		122	
4.248	Cl		191	
4.249	Cl	$N(CH_3)COC_4H_9$		1,5427 (23,2 °C)
4.250	Cl	$N(C_2H_5)COC_4H_9$		1,5386 (23,3 °C)
4.251	Cl	$N(COCH_3)CH_2OCH_3$	109	
4.252	Cl	$N[CH(CH_3)_2]COCH_3$	112-114	
4.253	Cl	$N(CH_2CH_2OC_2H_5)COCH_3$	100-103	
4.254	Cl	$N[CH(CH_3)CH(CH_3)_2]COCH_3$	93	
4.255	Cl	$N[CH(CH_3)_2]COCH_2Cl$	146-149	
4.256	Cl	$N[CH(CH_3)C_2H_5]COCH_2Cl$	109-111	
4.257	Cl	$N[CH(CH_3)CH_2OCH_3]COCH_2Cl$	126	
4.258	Cl	$N(CH_2CH_2SC_2H_5)COCH_3$		1,5655 (22,4 °C)

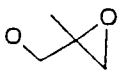
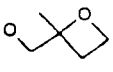
Yleinen kaava

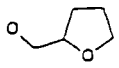
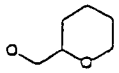
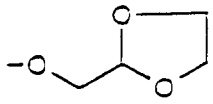
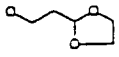
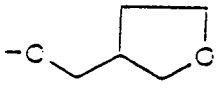
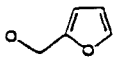
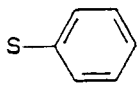


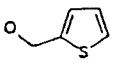
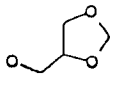
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.259	Cl	$N(CH_3)COCH_3$	108-109	
4.260	Cl	$N(CH_3)COCH_2Cl$	87- 90	
4.261	Cl	$N(CH_3)COC_2H_5$	63- 67	
4.262	Cl	$N(C_2H_5)COCH_3$	77	
4.263	Br	$N(C_2H_5)COC_3H_7$	75- 77	
4.264	Cl	$N(C_3H_7)COCH_3$	78-80	
4.265	Br	N(Et)COEt		1,5168
4.266	Br			1,51532
4.267	Br			1,53406
4.268	Br	$N(CH_2CN)COEt$	95-98	
4.269	Br	$N(Me)COC_3H_7$		1,55112
4.270	Br	$N(CH_2OCH_3)COC_3H_7$		1,53024
4.271	Br	$N(CH_2CO_2Et)COC_3H_7$		1,52918

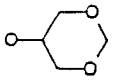
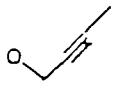
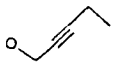
Yleinen kaava



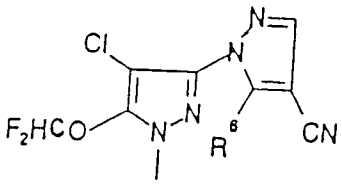
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.272	Cl	OCH_3	174-176	
4.273	Cl	OC_2H_5	117-118	
4.274	Br	OC_2H_5	120-122	
4.275	Cl	OC_3H_7	95- 96	
4.276	Cl	$OCH_2CH_2OCH_3$		1,55562 (20 °C)
4.277	Cl	$OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$		1,54220 (20 °C)
4.278	Cl	OCH_2-C≡CH	123	
4.279	Cl	OC_4H_9	74-76	
4.280	Cl		99,5-101,5	
4.281	Cl		102-104	

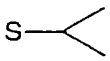
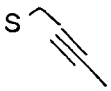
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.282	Cl			1,5575 (21,8 °C)
4.283	Cl			1,5520 (22 °C)
4.284	Cl			1,5524 (21,8 °C)
4.285	Cl		67-70	
4.286	Cl	$OCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$		1,5306 (20 °C)
4.287	Cl		91-93	
4.288	Cl			1,5544 (22,7 °C)
4.289	Cl	$SCH_2COOCH(CH_3)_2$	125	
4.290	Cl			1,6136 (21,5 °C)

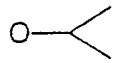
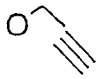
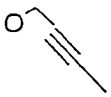
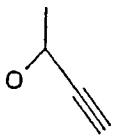
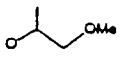
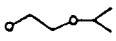
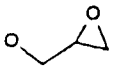
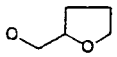
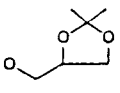
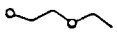
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.291	Cl	SCH_3	128	
4.292	Cl	SCH_2CH_3	62	
4.293	Cl	$SCH(CH_3)_2$		1,5786 (21,8 °C)
4.294	Cl	SCH_2-C≡CH	94	
4.295	Cl	$SCH_2CO_2C_2H_5$		1.5646 (22,5 °C)
4.296	Cl	$SCH(CH_3)CO_2C_2H_5$		1,5602 (21,8 °C)
4.297	Cl	$SOCH_3$	163	
4.298	Cl	SO_2CH_3	229	
4.299	Cl	$OCH_2CH(CH_3)_2$	84-87	
4.300	Cl	$OCH_2CH(OC_2H_5)_2$		1,5283 (20 °C)
4.301	Cl	$O(CH_2)_3OCH_3$		1,5482 (20 °C)
4.302	Cl	OCH_2Ph	120-122	
4.303	Cl	$OCH_2CH_2OCH(CH_3)_2$	67-69	
4.304	Cl		149-152	
4.305	Cl	$OCH(CH_3)CO_2C_2H_5$		
4.306	Cl	$OCH_2CO_2C_2H_5$		
4.307	Cl			

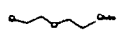
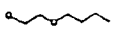
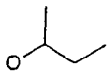
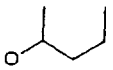
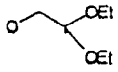
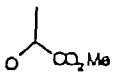
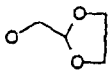
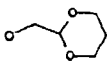
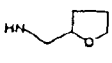
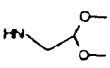
Esimerkki nro	R^3	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.308	Cl			
4.309	Cl			
4.310	Cl			
4.311	Cl			

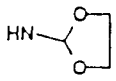
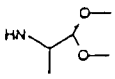
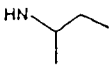
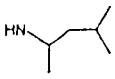
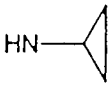
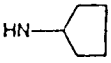
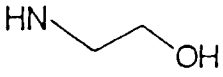
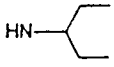
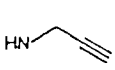
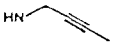
Yleinen kaava



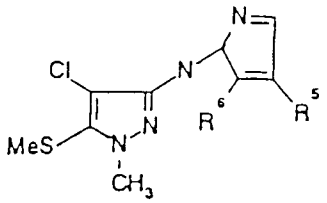
Esimerkki nro	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.312	SCH_2CO_2Et	1,53242 (20,2 °C)	
4.313	SCH_3		
4.314	SEt		
4.315	Sprop		
4.316			
4.317	S nbutyl		
4.318			
4.319			
4.320	OCH_3		
4.321	OEt		
4.322	O prop		

Esimerkki nro	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.323			
4.324	O n-butyyli		
4.325			
4.326			
4.327			
4.328			
4.329			
4.330			
4.331			
4.332			
4.333			

Esimerkki nro	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.334			
4.335			
4.336			
4.337			
4.338			
4.339			
4.340			
4.341			
4.342			
4.343		98-100	
4.344		103-105	

Esimerkki nro	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.345		93-96	
4.346			
4.347			1,51180
4.348		101-103	
4.349		105-108	
4.350		96-98	
4.351			
4.352			
4.353			
4.354			

Yleinen kaava



Esimerkki nro	R^5	R^6	Fysikaalinen sp. [°C]	Vakio n_D
4.355	CN	$N(C_2H_5)_2$	89-90	
4.356	CN	NHCCH$_3$ (=O)	123-124	
4.357	CN	CH_3		
4.358	CN	CH_2OCH_3		
4.359	CN	Br		
4.360	CN	Cl		
4.361	CN	$OCH_2CH_2OCH_3$		
4.362	NO_2	NHCEt (=O)		

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisten yhdisteiden mahdollisia käyttötarkoituksia.

Näissä esimerkeissä herbisidinen aktiivisuus on merkitty luvuilla 0 - 4, jolloin:

0 = ei mitään vauriota
1 = 1 - 24-%:inen vaurio
2 = 25 - 74-%:inen vaurio
3 = 75 - 89-%:inen vaurio
4 = 90 - 100-%:inen vaurio.

Lyhennyksillä, joita käytetään eri kasvilajeista, on seuraavat merkitykset

ABUTH = Abutilon theophrasti
AGRRE = Elymus repens
ALOMY = Alopecurus myosuroides
AVEPA = Avena fatua
BROTE = Bromus tectorum
CYPDI = Cyperus difformis
CYPES = Cyperus esculentus
ECHGH = Echinochloa crus-galli
GALAP = Galium aparine
GOSHI = Gossypium hirsutum
IPOSS = Ipomea purpurea
MATCH = Matricaria chamomilla
MOOVA = Monochoria vaginalis
ORYSA = Oryza sativa
PANSS = Panicum maximum
PASDS = Paspalum distichum
POLSS = Polygonum sp.
SCPJU = Scirpus juncoides
SEBEX = Sesbania exaltata
SETVI = Setaria viridis
SORHA = Sorghum halepense
SOLSS = Solanum sp.
VERPE = Veronica persica
VIOSS = Viola sp.

Koe-esimerkki A

Kasvihuoneessa käsiteltiin esitettyjä kasvilajeja ennen rikkaruohojen ilmestymistä kyseisillä yhdisteillä määränä 0,1 kg vaikuttavaa aineosaa/ha. Yhdisteet suihkutettiin tasaisesti mullan päälle emulsiona 500 litrassa vettä/ha. Kolme viikkoa käsittelyn jälkeen keksinnön mukaisilla yhdisteillä oli erinomainen aktiivisuus rikkaruohoja vastaan. Vertailuaineella ei ollut yhtä korkeaa aktiivisuutta.

Yhdisteet	ALOMYE	AGRETA	AVEAE	BROTI	SETV	PSNS	SOHA	CYPES	AUTSH	IBSS	PAOTCH	MPLSS	SOEXS	SLBES	VERPE	VIOS
esim. 1.1	-	-	-	-	3	3	3	-	3	-	4	2	1	4	3	4
esim. 1.2	3	-	3	-	4	4	-	-	4	3	4	4	4	4	4	4
esim. 1.6	3	3	3	-	4	4	3	-	4	-	4	4	3	4	4	4
esim. 1.7	-	-	-	-	3	3	3	-	4	-	4	3	4	4	4	2
esim. 1.8	2	-	-	-	2	2	3	-	4	-	4	4	3	4	3	2
esim. 1.9	2	2	3	-	4	3	3	-	4	-	4	3	3	4	4	4
esim. 1.11	2	-	3	-	4	3	3	-	3	-	4	1	0	4	4	3
esim. 1.13	3	-	3	-	4	3	4	2	4	-	4	4	3	4	4	2
esim. 1.15	3	2	2	-	4	4	2	-	-	-	4	2	2	4	3	4
esim. 1.18	4	3	3	-	4	4	4	3	4	-	4	4	2	4	4	4
esim. 2.1	3	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4
esim. 2.11	3	-	3	-	-	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
esim. 2.12	3	-	3	-	4	4	4	-	4	3	4	4	4	4	4	4
esim. 2.13	3	-	-	-	4	4	4	-	3	3	4	4	4	3	4	4
esim. 2.17	3	3	3	-	4	4	4	-	4	4	4	4	4	4	4	4
esim. 2.18	3	-	3	-	4	4	3	-	4	-	4	4	2	4	4	4
esim. 2.24	3	-	3	-	3	3	3	3	4	4	3	4	4	4	4	3
esim. 2.38	3	-	-	-	3	3	-	-	4	3	4	3	4	4	4	4
esim. 4.12	4	4	4	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Käsittelemätön	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vertailu																
5-tert-butyyli-3-(2,4-dikloori-5-isopropoksifenyyli)-1,3,4-oksadiatsol-2-oni	0	0	0	1	2	4	0	0	1	1	3	1	0	3	2	3

Koe-esimerkki B

Kasvihuoneessa käsiteltiin esitettyjä kasvilajeja rikkaruohojen ilmestymisen jälkeen kyseisillä yhdisteillä määränä 0,3 kg vaikuttavaa aineosaa/ha. Yhdisteet suihkutettiin tasaisesti kasveille emulsiona 500 litrassa vettä/ha. Kaksi viikkoa käsittelyn jälkeen keksinnön mukaisilla yhdisteillä oli erinomainen aktiivisuus rikkaruohoja vastaan. Vertailuaineella ei ollut yhtä korkeaa aktiivisuutta.

Yhdisteet	AMAL	AGRO	AREF	BRET	SEIV	PSAS	SAOS	CYPS	AUTS	GLAH	IAPS	MPOS	APTC	POLS	ESBS	OLES	VSPX	ESSS	VIRE	OSES
esim. 1.0	2	2	2	-	4	3	3	-	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3	
esim. 1.1	3	3	3	-	4	3	3	-	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	3	
esim. 1.2	4	-	3	-	3	-	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
esim. 1.6	4	3	3	2	4	3	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
esim. 1.7	3	3	2	-	3	3	3	-	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	
esim. 1.8	3	3	3	-	3	3	3	3	4	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4	
esim. 1.10	-	-	3	-	3	-	3	-	4	-	3	3	4	3	4	4	3	4	3	
esim. 1.12	-	-	-	-	3	2	3	-	4	-	3	2	4	3	4	3	3	4	3	
esim. 1.13	3	2	3	-	3	3	3	3	4	-	4	4	4	3	4	4	3	4	3	
esim. 1.18	3	3	3	3	4	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	3	
esim. 2.1	3	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
esim. 2.11	3	3	3	-	4	4	4	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
esim. 2.12	3	-	4	-	3	3	4	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	3	
esim. 2.13	3	-	3	-	3	-	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3	
esim. 2.17	3	3	3	-	4	3	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3	
esim. 2.18	3	-	3	-	3	3	3	3	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	3	
esim. 2.24	3	-	3	-	3	3	3	3	4	3	4	3	4	4	4	4	4	4	3	
esim. 2.38	-	3	-	-	3	3	-	-	4	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	
esim. 4.12	4	3	4	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
Käsittelemätön	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Vertailu 5-tertbutyyli-3-(2,4-dikloori-5-isopropoksifenyyli)-1,3,4-oksadiatsol-2-oni	0	1	1	0	1	0	1	1	4	2	3	2	3	2	4	1	3			

Koe-esimerkki C

Kasvihuoneessa levitettiin taulukossa esitettyjä yhdisteitä mainittuina määrinä. Tätä varten formuloidut vaikuttavat aineosat pipetoitiin vesipinnalle.

Koekasvit käsiteltiin ennen rikkaruohojen ilmestymistä ja 1 - 3 lehtivaiheessa.

Yhdiste		Pitoisuus kg/ha	ORYSACC	ECHCC	CYPDIL	SCPJUU	MOOVA
esim.	1.0	0,04	0	2	4	1	4
esim.	1.1	0,04	0	3	4	3	4
esim.	1.17	0,1	0	-	4	-	4
esim.	1.2	0,005	1	4	4	4	4
esim.	1.4	0,05	1	3	4	2	4
esim.	1.5	0,10	0	3	4	1	2
esim.	1.6	0,04	1	4	4	4	4
esim.	1.7	0,04	0	4	4	3	2
esim.	1.8	0,04	0	4	4	4	4
esim.	1.9	0,0125	0	3	4	3	4
esim.	1.10	0,01	0	4	4	4	4
esim.	1.11	0,05	1	4	4	4	4
esim.	1.13	0,02	1	3	4	2	4
esim.	1.14	0,02	0	4	4	2	4
esim.	1.15	0,01	0	1	4	0	4
esim.	1.18	0,01	2	4	4	3	4
esim.	1.21	0,025	1	4	4	3	4
esim.	1.22	0,05	1	4	4	2	4
esim.	1.29	0,2	0	-	4	3	4
esim.	1.36	0,04	1	4	4	3	4
esim.	2.0	0,05	1	3	4	3	4
esim.	2.1	0,01	1	4	4	4	4
esim.	2.17	0,01	0	3	-	1	4
esim.	2.18	0,01	1	3	4	2	4
esim.	2.38	0,04	0	3	-	2	4
esim.	3.3	0,08	1	4	4	4	4
esim.	4.100	0,05	1	4	4	4	4
esim.	4.101	0,05	1	4	3	3	4
esim.	4.102	0,025	0	-	4	-	4
esim.	4.103	0,01	0	-	-	-	4
esim.	4.104	0,1	1	4	4	3	4
esim.	4.105	0,05	1	4	4	4	4
esim.	4.122	0,04	1	-	-	-	4
esim.	4.125	0,025	0	4	4	4	4
esim.	4.129	0,1	0	4	4	3	4
esim.	4.130	0,025	1	4	4	3	4
esim.	4.135	0,025	1	3	4	3	4
esim.	4.137	0,1	0	3	-	-	4
esim.	4.138	0,04	0	-	4	2	3

Yhdiste	Pitoisuus kg/ha	ORYSA	ECHCG	CYPDI	SCPJU	MOOVA
esim. 4.140	0,04	0	4	4	3	4
esim. 4.141	0,08	0	3	4	3	4
esim. 4.143	0,08	0	3	4	3	4
esim. 4.144	0,04	0	-	4	-	4
esim. 4.146	0,2	0	4	4	3	4
esim. 4.147	0,08	0	4	4	2	4
esim. 4.148	0,08	0	4	4	2	4
esim. 4.150	0,04	0	4	4	-	4
esim. 4.151	0,04	0	-	4	-	3
esim. 4.152	0,1	0	4	3	4	4
esim. 4.153	0,1	0	4	4	3	4
esim. 4.154	0,04	0	4	4	2	4
esim. 4.155	0,04	1	4	4	2	4
esim. 4.157	0,2	0	4	3	3	4
esim. 4.158	0,1	0	4	4	4	4
esim. 4.159	0,1	0	4	4	4	4
esim. 4.164	0,05	0	4	4	4	4
esim. 4.165	0,05	0	4	4	4	4
esim. 4.166	0,05	1	4	4	4	4
esim. 4.167	0,05	0	4	4	3	4
esim. 4.168	0,05	0	4	4	3	4
esim. 4.169	0,05	0	4	4	3	4
esim. 4.177	0,08	0	4	4	4	4
esim. 4.178	0,025	0	4	4	4	4
esim. 4.179	0,1	1	3	4	3	4
esim. 4.180	0,05	1	4	4	3	4
esim. 4.185	0,1	1	3	4	2	4
esim. 4.186	0,1	1	4	-	2	4
esim. 4.187	0,005	-	3	3	2	3
esim. 4.189	0,005	1	3	4	3	3
esim. 4.191	0,02	1	4	4	-	4
esim. 4.192	0,04	0	-	4	-	3
esim. 4.194	0,05	1	-	-	3	4
esim. 4.196	0,1	1	4	3	4	4
esim. 4.197	0,1	1	4	4	4	4
esim. 4.198	0,1	0	3	-	-	4
esim. 4.2	0,025	0	4	-	4	4
esim. 4.200	0,01	1	3	-	-	4
esim. 4.205	0,025	1	4	-	4	4

Yhdiste		Pitoisuus kg/ha	ORYSA	ECHCG	CYPDI	SCPJU	MOOVA
esim.	4.206	0,04	0	3	4	2	4
esim.	4.228	0,08	0	4	4	3	4
esim.	4.230	0,08	1	3	4	2	4
esim.	4.234	0,04	0	4	4	3	4
esim.	4.26	0,025	0	4	4	3	4
esim.	4.27	0,01	1	4	4	2	4
esim.	4.227	0,1	1	3	2	3	4
esim.	4.229	0,05	1	4	-	4	4
esim.	4.231	0,1	0	3	-	-	4
esim.	4.233	0,08	0	4	4	3	4
esim.	4.235	0,02	1	3	4	-	4
esim.	4.236	0,2	0	4	4	2	4
esim.	4.237	0,04	0	3	4	3	4
esim.	4.238	0,04	0	4	4	3	4
esim.	4.239	0,04	0	4	4	4	4
esim.	4.240	0,08	1	3	4	2	4
esim.	4.241	0,04	0	3	4	2	4
esim.	4.242	0,04	0	-	4	-	3
esim.	4.243	0,08	0	2	4	2	4
esim.	4.244	0,08	0	4	4	3	4
esim.	4.245	0,08	0	3	4	2	4
esim.	4.246	0,1	0	4	4	-	4
esim.	4.247	0,1	0	4	4	3	4
esim.	4.248	0,025	0	3	4	2	4
esim.	4.25	0,05	1	4	4	3	4
esim.	4.251	0,1	1	3	-	4	4
esim.	4.252	0,05	0	-	3	-	-
esim.	4.255	0,1	0	-	-	-	4
esim.	4.257	0,1	0	3	3	-	4
esim.	4.275	0,025	0	4	-	3	4
esim.	4.276	0,005	1	4	4	3	4
esim.	4.277	0,005	1	-	3	-	3
esim.	4.280	0,1	1	-	3	-	4
esim.	4.281	0,025	1	3	-	2	4
esim.	4.288	0,2	0	-	4	-	4
esim.	4.29	0,05	1	4	4	4	4
esim.	4.290	0,1	0	3	4	2	4
esim.	4.291	0,025	1	4	4	3	4
esim.	4.292	0.1	0	4	4	3	4

Yhdiste		Pitoisuus kg/ha	ORYSA	ECHCG	CYPDI	SCPJU	MOOVA
esim.	4.295	0,2	0	3	-	4	4
esim.	4.31	0,1	0	3	4	3	4
esim.	4.32	0,005	1	3	4	2	4
esim.	4.33	0,005	1	-	-	-	4
esim.	4.34	0,002	1	3	4	2	4
esim.	4.35	0,005	1	4	4	4	4
esim.	4.37	0,01	0	3	2	2	4
esim.	4.38	0,025	1	-	-	-	4
esim.	4.41	0,005	1	3	4	-	4
esim.	4.42	0,02	1	4	4	3	4
esim.	4.43	0,02	1	4	3	2	4
esim.	4.49	0,25	1	-	3	-	4
esim.	4.50	0,02	1	3	4	2	4
esim.	4.56	0,1	1	3	4	2	4
esim.	4.57	0,025	1	4	-	3	4
esim.	4.58	0,05	0	4	4	3	4
esim.	4.59	0,04	0	4	4	4	4
esim.	4.60	0,1	0	4	4	4	4
esim.	4.61	0,02	0	4	4	2	4
esim.	4.62	0,04	0	4	4	2	4
esim.	4.64	0,04	0	4	4	2	4
esim.	4.65	0,005	0	3	4	3	4
esim.	4.66	0,1	0	-	-	-	4
esim.	4.67	0,1	0	-	-	-	4
esim.	4.68	0,04	0	4	4	2	4
esim.	4.69	0,01	0	4	4	2	4
esim.	4.70	0,08	0	4	4	4	4
esim.	4.71	0,08	0	3	4	3	4
esim.	4.73	0,05	0	4	4	4	4
esim.	4.74	0,08	0	4	4	3	4
esim.	4.75	0,05	0	4	4	4	4
esim.	4.76	0,04	0	3	4	2	4
esim.	4.79	0,04	0	3	-	-	4
esim.	4.80	0,04	1	4	-	3	4
esim.	4.82	0,1	0	-	-	-	4
esim.	4.83	0,1	0	4	4	4	4
esim.	4.84	0,02	1	3	4	3	4
esim.	4.85	0,025	0	4	4	3	4
esim.	4.87	0,1	0	4	4	4	4

Yhdiste		Pitoisuus kg/ha	ORYSA	ECHCG	CYPDI	SCPJU	MOOVA
esim.	4.88	0,1	0	4	4	2	4
esim.	4.89	0,1	0	-	3	-	4
esim.	4.90	0,025	0	3	-	-	4
esim.	4.91	0,1	0	4	4	3	4
esim.	4.92	0,05	1	4	4	4	4
esim.	4.93	0,025	0	4	4	2	4
esim.	4.94	0,1	0	-	-	3	4
esim.	4.95	0,025	1	4	3	3	4
esim.	4.96	0,005	0	3	4	2	4
esim.	4.97	0,1	0	4	4	4	4
esim.	4.98	0,05	1	4	4	3	4
esim.	4.99	0,025	1	4	4	3	4
käsittelemätön			0	0	0	0	0

Kuten taulukosta nähdään, keksinnön mukaisilla yhdisteillä on hyvä aktiivisuus Echinochloa crus-gallia (ECHGH), Cyperus difformista (CYPDI), Scirpus juncoidesta (SCPJU) ja Monochoria vaginalista (MOOVA) vastaan.

Esimerkki D

Kasvihuoneessa käsiteltiin esitettyjä kasvilajeja kyseisillä yhdisteillä määränä 0,03 kg vaikuttavaa aineosaa/ha. Yhdisteet suihkutettiin tasaisesti kasveille emulsiona 500 litrassa vettä/ha. Kaksi viikkoa käsittelyn jälkeen keksinnön mukaisilla yhdisteillä oli erinomainen aktiivisuus rikkaruohoja vastaan. Vertailuaineella ei ollut yhtä korkeaa aktiivisuutta.

Yhdiste	ALOMY	SETVI	PANSS	ABUTH	GALAP	IPOSS	MATCH	POLSS	SEBEX	SOLSS	VERPE	VIOSS
esim. 3.1	3	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
Käsittelemätön	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vertailu												
5-tert.-butyyli-3-(2,4-dikloori-isopropoksifenyyli)-1,3,4-oksadiatsol-2-one	1	2	1	3	2	3	2	3	2	4	2	2

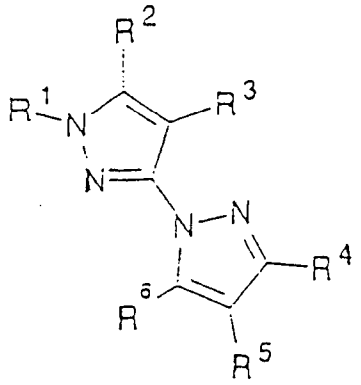
Esimerkki E

Kasvihuoneessa käsiteltiin esitettyjä kasvilajeja ennen rikkaruohojen ilmestymistä kyseisillä yhdisteillä määränä 0,1 kg vaikuttavaa aineosaa/ha. Yhdisteet suihkutettiin tasaisesti kasveille emulsiona 500 litrassa vettä/ha. Kaksi viikkoa käsittelyn jälkeen keksinnön mukaisilla yhdisteillä oli erinomainen aktiivisuus rikkaruohoja vastaan. Vertailuaineella ei ollut yhtä korkeaa aktiivisuutta.

Yhdiste	ALOMY	AGRRE	AVEFA	BROTE	SETVI	PANSS	SORHA	CYPES	ABUTH	GALAP	IPOSS	MATCH	POLSS	SEBEX	SOLSS	VERPE	VIOSS
esim. 4.2	-	-	-	-	3	3	3	-	4	3	3	4	4	-	4	4	4
esim. 4.3	3	-	3	3	4	4	3	-	4	4	4	4	4	4	4	4	3
esim. 4.4	4	3	3	3	4	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3
Käsittelemätön	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vertailu																	
5-tert.-butyyli-3-(2,4-dikloori-5-isopropoksifenyyli)-1,3,4-oksadiatsol-2-oni	1	1	0	0	2	2	1	0	4	2	3	2	3	4	3	2	2

Patenttivaatimukset:

1. Substituoidut pyratsolijohdannaiset, joilla on yleinen kaava I



(I),

t u n n e t t u j a siitä, että

R^1 on C_1-C_4-alkyyli;

R^2 on C_1-C_4-alkyyli, C_1-C_4-alkyylitio, C_1-C_4-alkoksi, joista kukin on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla tai

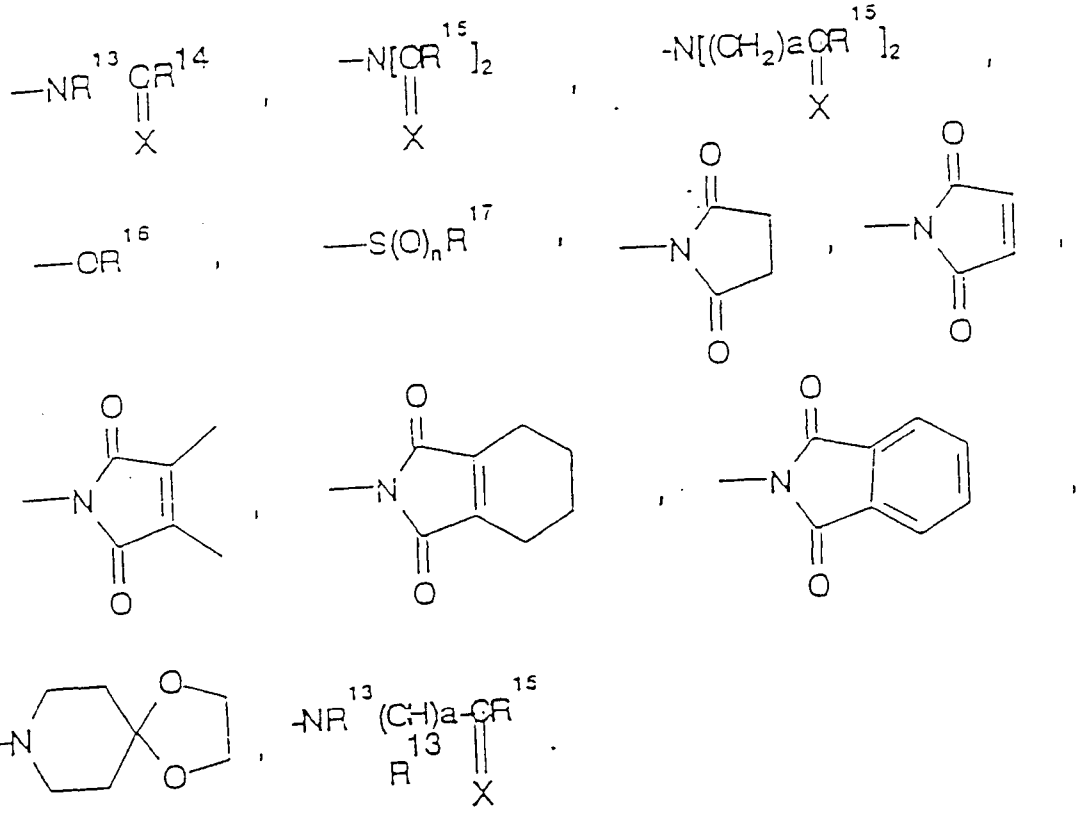
R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä ryhmän $-(CH_2)_m$;

R^3 on vety tai halogeeni,

R^4 on vety tai C_1-C_4-alkyyli,

R^5 on vety, nitro, syaani tai ryhmä $-COOR^7$, $-(=X)NR^7R^8$ tai $-C(=X)R^{10}$,

R^6 on vety, halogeeni, syaani, C_1-C_4-alkyyli, (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeni- tai hydroksiryhmällä), C_1-C_4-alkoksi, fenyyli, (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, nitrolla, syaanilla, C_1-C_4-alkyylillä, C_1-C_4-alkoksilla tai halogeeni-C_1-C_4-alkyylillä), pyrrolyyli tai C_2-C_8-alkyyli, C_3-C_8-alkenyyli, C_3-C_8-alkynyyli tai C_3-C_8-alkoksi, joista kukin on katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla, tai on ryhmä:



$-(CH_2)_a-A$, $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-R^{22}$, $-(CH_2)_a-O-R^{23}$ tai $-COR^{24}$,

R^7, R^8 ja R^9, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vety tai C_1-C_4-alkyyli tai

R^8 ja R^9 muodostavat yhdessä typen kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, 5- tai 6-jäsenisen tyydyttyneen karbosyklisen renkaan;

R^{10} on vety tai C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla,

R^{11} on vety, C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli tai fenyyli (joista kukin on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla), C_3-C_8-sykloalkyyli, syaanimetyyli tai ryhmä $R^{21}CO$-;

R^{12} on C_1-C_6-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli tai fenyyli (joista jokainen on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla), C_3-C_8-sykloalkyyli, syaanimetyyli, C_1-C_4-alkoksi-C_1-C_6-alkyyli, di-C_1-C_4-alkyyliamino-C_1-C_4-alkyyli, tetrahydrofurfuryylimetyyli, C_3-C_6-alkynyylioksi-C_1-C_4-alkyyli, bentsyyli, (valinnaisesti

substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, nitrolla, syaanilla, C_1-C_4-alkyylillä, C_1-C_4-alkoksilla tai halogeeni-C_1-C_4-alkyylillä) tai on ryhmä $-C(=X)R^{21}$, $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{28}$, $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_bR^{28}$ tai $-(CH_2)_a-X-R^{34}$ ja kun R^5 on $-C(=O)R^{10}$ ja/tai kun R^1 on C_1-C_4-alkyyli, R^2 on difluorimetoksi, R^3 on bromi ja R^5 on nitro tai syaani, R^{12} voi myös olla vety; tai

R^{11} ja R^{12} muodostavat yhdessä typen kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, 3-, 5- tai 6-jäsenisen tyydyttyneen karbosyklisen tai aromaattisen renkaan, jossa hiiliatomi on valinnaisesti substituoitu happiatomilla;

R^{13} on vety, C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli tai C_3-C_6-alkynyyli; tai

R^{13} ja R^{14} muodostavat yhdessä ryhmän $-(CH_2)_p$;

R^{14} ja R^{15}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli tai fenyyli (joista jokainen on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla), vety, C_3-C_6-sykloalkyyli tai ryhmä $-XR^{18}$ tai $-NR^{19}R^{20}$;

R^{16} on vety, C_1-C_6-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli, C_1-C_4-alkyylikarbonyyli, syaani-C_1-C_3-alkyyli, C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli, di-C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli, bentsyyli, C_1-C_4-alkoksi-C_1-C_4-alkynyyli tai ryhmä $-(CH_2)_a-R^{33}$, $-(CH_2)_a-X-R^{30}$, $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-R^{30}$ tai $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-X-(CH_2)_c-R^{30}$,

R^{17} on vety, C_1-C_4-alkyyli, C_2-C_6-alkenyyli, C_3-C_6-alkynyyli, syaani-C_1-C_3-alkyyli, C_1-C_4-alkyylikarbonyyli-C_1-C_3-alkyyli tai fenyyli,

R^{18} on C_1-C_4-alkyyli, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla;

R^{19} ja R^{20}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vety tai C_1-C_4-alkyyli;

R^{21} on C_1-C_4-alkyyli (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla), C_1-C_4-alkoksi-C_1-C_4-alkyyli, C_1-C_4-alkyylitio-C_1-C_4-alkyyli, C_3-C_6-sykloalkyyli, fenyyli (va-

linnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla, nitrolla, syaanilla, C_1-C_4-alkyylillä, C_1-C_4-alkoksilla tai halogeeni-C_1-C_4-alkyylillä), tai on ryhmä $-NR^{31}R^{32}$ tai $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{33}$;

R^{22} on C_1-C_4-alkoksikarbonyyli tai karboksi,

R^{23} on kloorimetyyli, syaanimetyyli, C_3-C_6-sykloalkyyli (valinnaisesti katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla), tai C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli,

R^{24} on hydroksi tai ryhmä $-NR^{25}R^{26}$;

A on $-NR^{25}R^{26}$ tai $-S(O)_n-R^{27}$;

R^{25} ja R^{26}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vety tai C_1-C_4-alkyyli;

R^{27} on C_1-C_4-alkyyli, C_1-C_4-alkoksikarbonyyli-C_1-C_4-alkyyli tai karboksi,

R^{28} on vety, hydroksi, halogeeni, C_1-C_4-alkyyli (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla C_1-C_4-alkoksiryhmällä), C_3-C_6-sykloalkyyli (valinnaisesti katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla ja valinnaisesti substituoitu dimetyylillä), furyyli, tienyyli tai $-C(=O)R^{29}$;

R^{29} ja R^{30}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_1-C_4-alkyyli tai C_1-C_4-alkoksi;

R^{31} ja R^{32}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_1-C_4-alkyyli tai fenyyli;

R^{33} on C_3-C_6-sykloalkyyli (valinnaisesti katkaistu yhdellä tai useammalla happiatomilla ja valinnaisesti substituoitu dimetyylillä), furyyli, tienyyli tai $-C(=O)R^{29}$;

R^{34} on C_1-C_4-alkyyli;

a, b ja c ovat 1, 2 tai 3;

d on 0 tai 1;

m on 3 tai 4;

p on 2 tai 3; ja

X on happi tai rikki.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset substituoidut pyratsolyylijohdannaiset, t u n n e t t u j a siitä, että

R^1 on metyyli;

R^2 on metyylitio tai difluorimetoksi (ja erityisesti difluorimetoksi); tai

R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä ryhmän $-(CH_2)_4$;

R^3 on vety, kloori tai bromi;

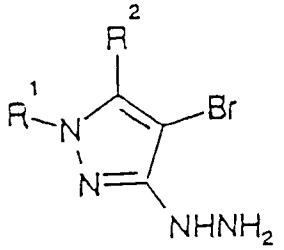
R^4 on vety;

R^5 on vety, nitro, syaani tai $-C(=X)R^{10}$.

3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukaiset substituoidut pyratsolyylijohdannaiset, t u n n e t t u j a siitä, että R^6 on vety, halogeeni, syaani, C_1-C_4-alkyyli, C_{1-4}-alkyylitio tai $-NR^{11}R^{12}$.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukaiset substituoidut pyratsolyylijohdannaiset, t u n n e t t u j a siitä, että R^{11} ja R^{12}, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vety, C_{1-4}-alkyyli tai C_{1-4}-alkoksikarbonyyli.

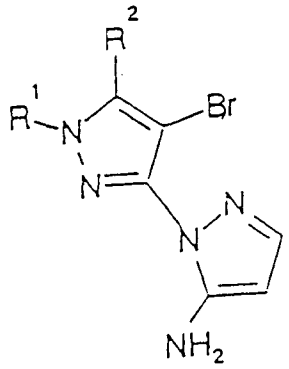
5. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava IIa



(II a),

t u n n e t t u j a siitä, että R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten patenttivaatimuksen 1 yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteina patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

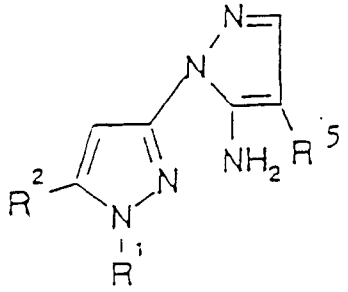
6. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava Ii



(Ii),

t u n n e t t u j a siitä, että R^1 ja R^2 ovat kuten patenttivaatimuksen 1 yleiselle kaavalle I on määritetty, välituotteina patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

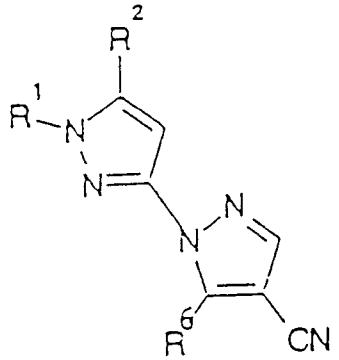
7. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava Ij



(Ij),

t u n n e t t u j a siitä, että R^1, R^2 ja R^5 ovat kuten patenttivaatimuksen 1 yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteina patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

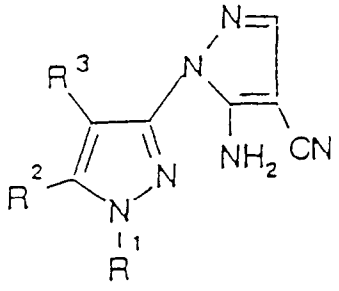
8. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava Ik



(Ik),

t u n n e t t u j a siitä, että R^1, R^2 ja R^6 ovat kuten patenttivaatimuksen 1 yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteina patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

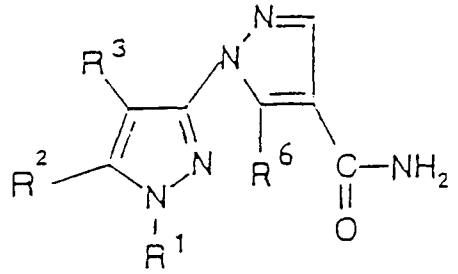
9. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava Il



(Il),

t u n n e t t u j a siitä, että R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten patenttivaatimuksen 1 yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteina patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

10. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava Im



(Im),

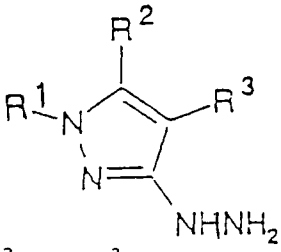
t u n n e t t u j a siitä, että R^1, R^2, R^3 ja R^6 ovat kuten patenttivaatimuksen 1 yleisessä kaavassa I on määritetty, välituotteina patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

11. Herbisidinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaista yhdistettä seoksena maanviljelykseen sopivien kantoaineiden ja laimentimien kanssa.

12. Menetelmä rikkaruohojen hävittämiseksi, t u n n e t t u siitä, että levitetään rikkaruohoille tai niiden kasvualustalle minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaista yhdistettä.

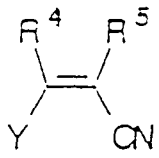
13. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen yleisen kaavan I yhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

A) yhdiste, jolla on yleinen kaava II



(II),

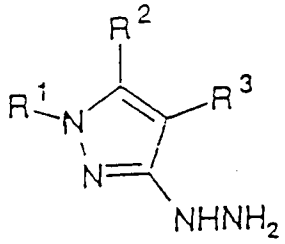
jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava III



(III),

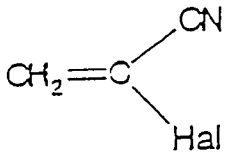
jossa R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Y on C_1-C_6-alkoksi, hydroksi tai halogeeni, tai kun R^5 on vety,

B) yhdiste, jolla on yleinen kaava II



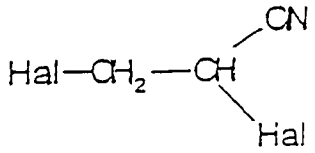
(II),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan 2-haloakrylonitriilin kanssa, jolla on yleinen kaava IIIa



(IIIa),

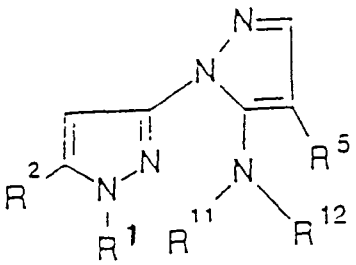
tai 2,3-dihalogeenipropionitriilin kanssa, jolla on kaava IIIb



(IIIb),

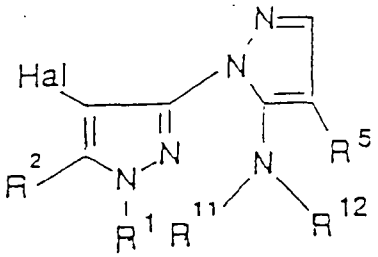
jossa Hal on halogeeni, tai
kun R^3 on halogeeni,

C) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ia



(Ia),

jossa R^1, R^2, R^5, R^{11} ja R^{12} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan ensin halogenointiaineen kanssa antamaan yhdiste, jolla on kaava Ib

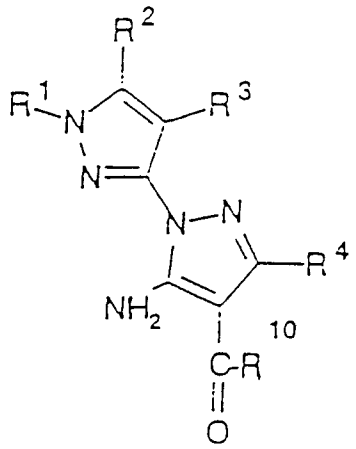


(Ib),

jossa R^1, R^2, R^5, R^{11} ja R^{12} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Hal on halogeeni, ja käsitellään sitten edelleen antamaan haluttu yhdiste, tai

kun R^5 on $-C(=S)R^{10}$ ja R^6 on amino,

D) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Ic

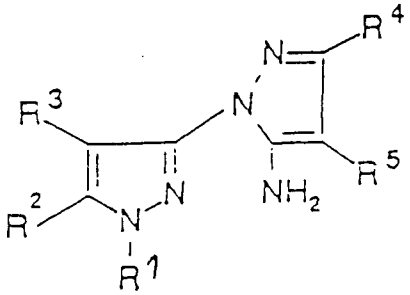


(Ic),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^{10} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään Lawessonin reagenssilla, tai

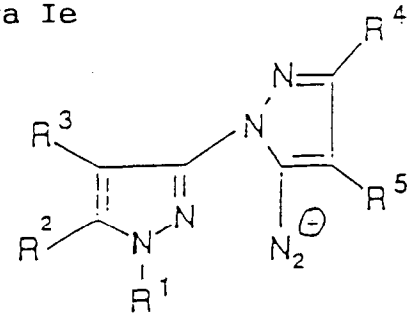
kun R^3 on $-OR^{16}$,

E) yhdiste, jolla on yleinen kaava Id



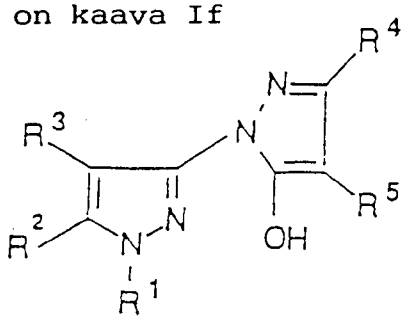
(Id),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, diatsotoidaan ensin antamaan yhdiste, jolla on kaava Ie



(Ie),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, ja kuumennetaan sitten antamaan yhdiste, jolla on kaava If



(If),

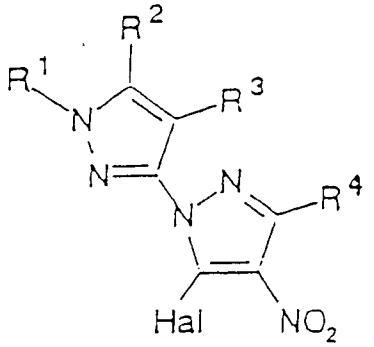
jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, joka yhdiste saatetaan sitten reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava IV

$$QR^{16} \qquad (IV)$$

jossa R^{16} on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Q on jättävä ryhmä, tai

kun R^5 on nitro ja R^6 on $-SR^{17}$,

F) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ig



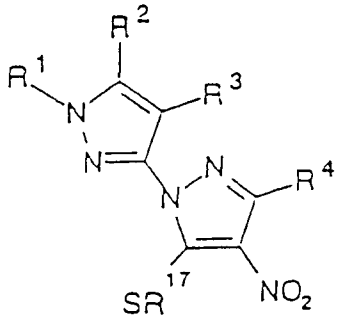
(Ig),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja Hal on halogeeni, saatetaan reagoimaan nukleofiilisen yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava V

$$^{-S}R^{17} \qquad (V)$$

jossa R^{17} on kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, tai kun R^5 on nitro ja R^6 on $-S(O)_nR^{17}$, jossa n on 1 tai 2,

G) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ih

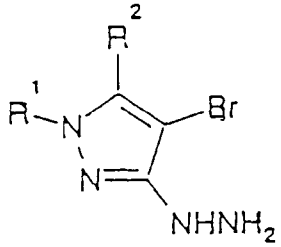


(Ih),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^{17} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, altistetaan asteittaiselle hapetukselle m-klooriperbentsoehapolla, tai

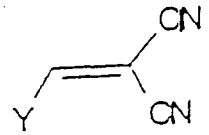
kun R^5 on syaani

H) yhdiste, jolla on yleinen kaava IIa



(II_a),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava IIIc

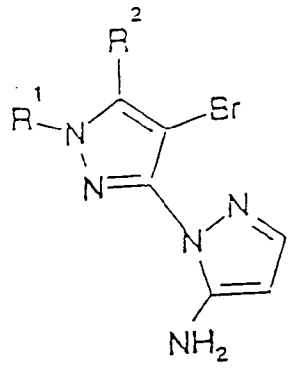


(IIIc)

jossa Y on C_1-C_6-alkoksi, hydroksi tai halogeeni, tai

kun R^5 on nitro,

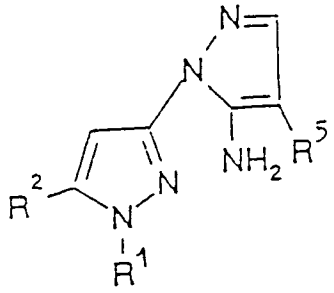
I) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ii



(Ii),

jossa R^1 ja R^2 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, nitrataan tunnetulla tavalla, tai

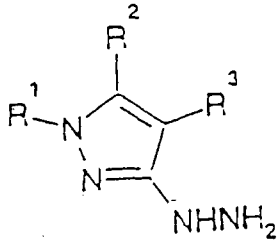
J) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ij



(Ij),

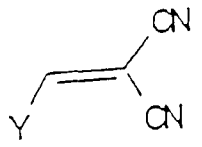
jossa R^1, R^2 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, bromataan tunnetulla tavalla, tai
kun R^5 on halogeeni,

K) yhdiste, jolla on yleinen kaava II



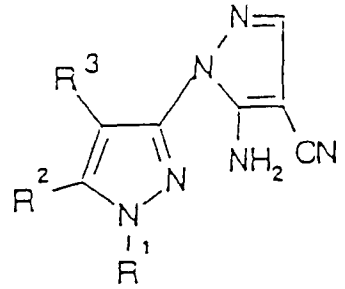
(II),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava IIIc



(IIIc),

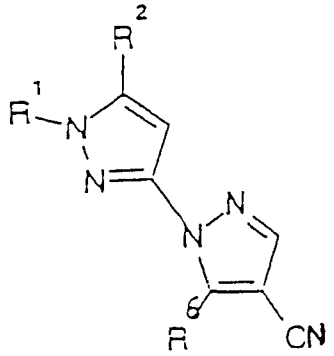
jossa Y' on C_1-C_6-alkoksi, dimetyyliamino tai halogeeni, antamaan ensin yhdiste, jolla on kaava Il



(Il),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, ja sitten tämä yhdiste diatsotoidaan tunnetulla tavalla natriumnitriitillä ja muutetaan vastaavaksi halidiksi tai

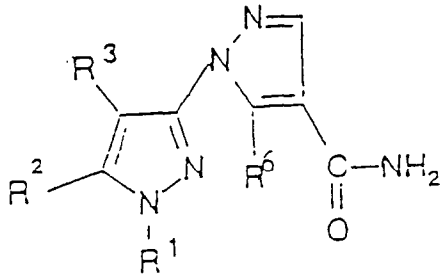
L) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Ik



(Ik),

jossa R^1, R^2 ja R^6 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään halogenointiaineella tai

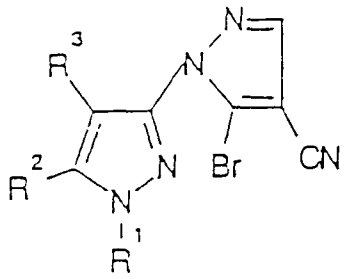
M) yhdiste, jolla on yleinen kaava Im



(Im),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^6 on C_1-C_4-alkyyli (valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla) tai on C_2-C_8-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla halogeenilla, muutetaan tunnetulla tavalla nitriiliksi, jolla on yleinen kaava I, tai kun R^6 on $-NR^{11}R^{12}$,

N) yhdiste, jolla on yleinen kaava In

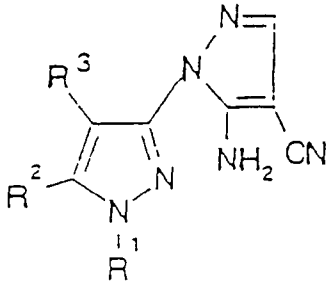


(In),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan amiinin kanssa liuottimessa, tai

kun R^6 on $-NR^{11}R^{12}$, jossa R^{11} on vety ja R^{12} on C_1-C_6-alkyyli,

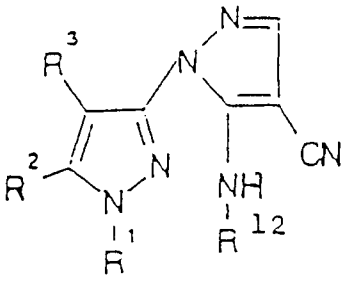
O) yhdiste, jolla on yleinen kaava Il



(II),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan trialkyyliortoesterin kanssa ja pelkistetään sitten, tai

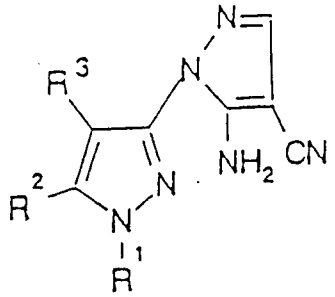
P) yhdiste, jolla on yleinen kaava Io



(Io),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^{12} on C_1-C_6-alkyyli, saatetaan reagoimaan emäksen ja alkylointiaineen tai happokloridin kanssa tai kun R^6 on $-NR^{11}R^{12}$, jossa R^{11} ja R^{12} ovat C_1-C_6-alkyyli,

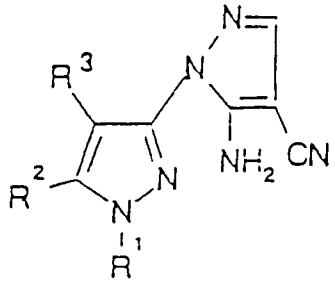
Q) yhdiste, jolla on kaava Il



(Il),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan n. 2 moolin kanssa emästä ja 2 moolin kanssa sopivaa alkylointiainetta tai

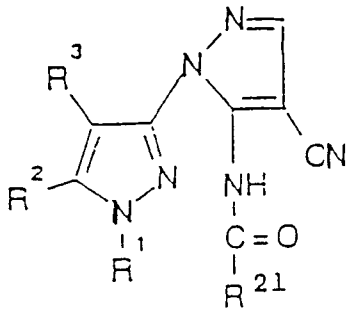
R) yhdiste, jolla on yleinen kaava Il



(Il),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan emäksen ja sopivan happokloridin kanssa tai ilman niitä, tai

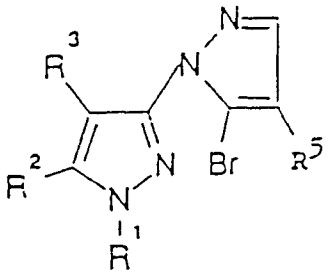
S) yhdiste, jolla on yleinen kaava Ip



(Ip),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^{21} ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan emäksen ja sopivan alkylointiaineen kanssa, tai

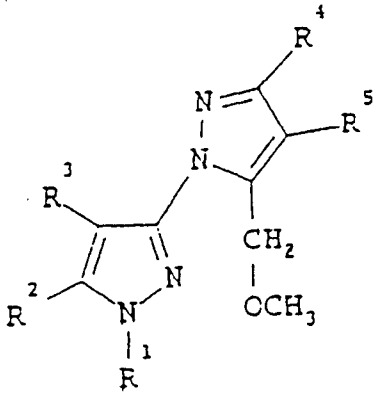
T) yhdiste, jolla on yleinen kaava In



(In),

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^5 on syaani tai nitro, saatetaan reagoimaan happi-, typpi-, rikki- tai hiilinukleofiilin kanssa tai kun R^6 on substituoitu metyyli

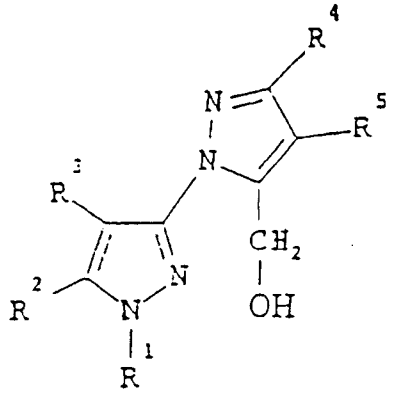
U) yhdiste, jolla on yleinen kaava Iq



(I q),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan Lewis hapon kanssa tai

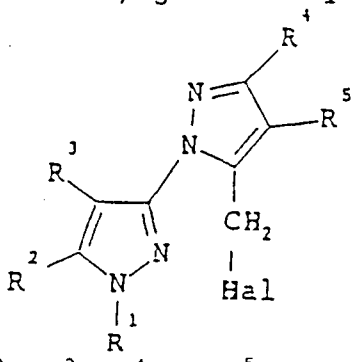
V) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Ir



(I r),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään halogenointiaineella tai

W) yhdiste, jolla on yleinen kaava Is

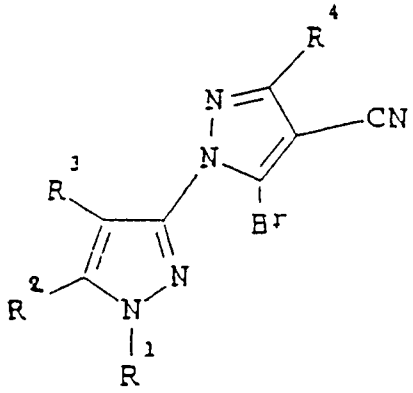


(I s),

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan happi-, typpi-, rikki- tai hiilinukleofiilin kanssa, tai

kun R^6 on merkapto

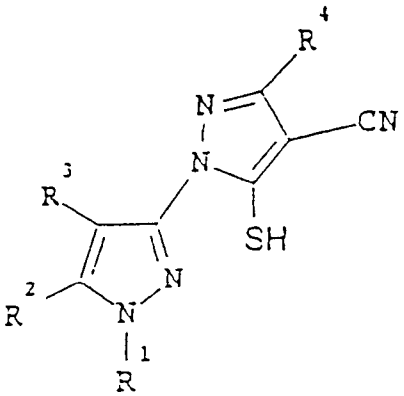
X) yhdiste, jolla on yleinen kaava It



(I t),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, saatetaan reagoimaan natriumvetysulfidin kanssa, tai

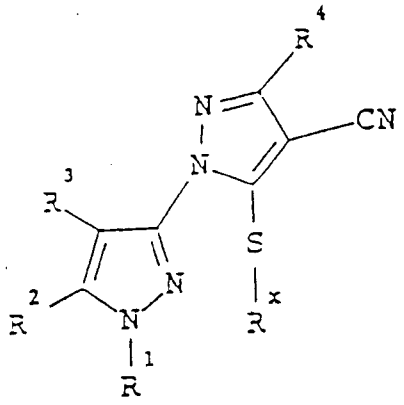
Y) yhdistettä, jolla on yleinen kaava Iu



(I u),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty, käsitellään sopivalla alkylointiaineella, tai

Z) yhdiste, jolla on yleinen kaava Iv



(I v),

jossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat kuten yleisessä kaavassa I on määritetty ja R^x on C_1-C_4-alkyyli, hapetetaan vaiheittain.