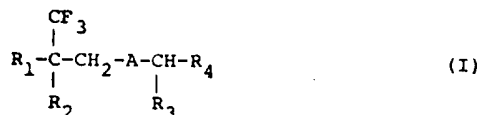


halogeeniaryylioksilla, alkyliaryylioksilla, ariyliaminolla, halogeeniaryyliaminolla, alkyliaryyliaminolla, ariyli-N-alkyliaminolla, ariyli-N-aryyliaminolla, aroyyllillä, halogeeniaroyyllillä, alkyliaroyyllillä, ariyllillä, halogeeniaryyllillä, alkyliaryyllillä tai halogeenilla yhden tai useamman kerran substituoitu fenyyli tai pyridyyli ja A on CH₂ tai O.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä kaavan (I) mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi ja näitä yhdisteitä sisältävät hyönteisten ja punkkien torjunta-aineet.

Uppfinningen avser nya alkan- och alkoxiälskanderivat med den allmänna formeln I,



vari R₁ är aryl eller med alkyl, halogenalkyl, fenylalkyl, alkenyl, halogenalkenyl, fenylalkenyl, alkynyl, halogenalkynyl, fenylalkynyl, alkoxi, halogenalkoxi, fenylalkoxi, alkenyloxi, halogenalkenyloxi, fenylalkenyloxi, alkinyloxi, halogenalkinyloxi, fenylalkinyloxi, alkylsulfonyloxi, halogenalkylsulfonyloxi, arylsulfonyloxi, halogen, cyan, nitro, aryloxi, halogenaryloxi, alkylaryloxi eller nitro-aryloxi substituerad aryl, R₂ är väte eller alkyl, R₃ är väte, cyan eller etinyl, R₄ är fenyl, pyridyl eller med alkyl, halogenalkyl, fenylalkyl, med O-, N- eller S-atomer avbruten alkyl, alkenyl, halogenalkenyl, fenylalkenyl, alkoxi, halogenalkoxi, fenylalkoxi, alkenyloxi, halogenalkenyloxi, fenylalkenyloxi, alkinyloxi, halogenalkinyloxi, fenylalkinyloxi, aryloxi, alkylaryloxi, arylamino, alkylarylamino, aryl-N-alkyl-amino, aryl-N-acyl-amino, aroyl, halogenaroyl, alkylaroyl, aryl, halogenaryl, alkylaryl eller halogen mono- eller polysubstituerad fenyl eller pyridyl, och A är CH₂ eller O.

Uppfinningen avser även ett förfarande för framställningen av föreningarna med formeln (I) och av bekämpningsmedel med insekticid och akaricid verkan, vilka innehåller dessa föreningar.

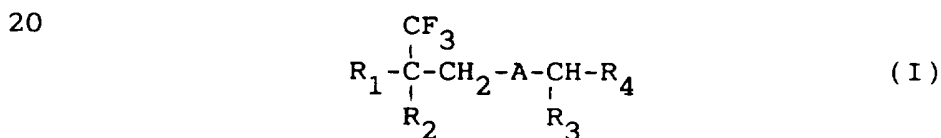
Uudet alkaani- ja alkoksialkaanijohdannaiset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja näitä yhdisteitä sisältävät hyönteisten ja punkkien torjunta-aineet

5 Keksintö koskee uusia alkaani- ja alkoksialkaanijohdannaisia, menetelmää niiden valmistamiseksi ja näitä yhdisteitä sisältäviä hyönteisten ja punkkien torjunta-aineita.

10 Tiedetään, että määrättyillä alkaani- ja alkoksialkaanijohdannaisilla on hyönteisiä ja punkkeja tappavia ominaisuuksia (DE-patenttihakemusjulkaisu 3 117 510, DE-patenttihakemusjulkaisu 3 317 908).

15 Esillä olevan keksinnön tehtävänä on asettaa käyttöön uudet yhdisteet, joilla torjutaan hyönteisiä ja keh-
rääjäpunkkeja paremmin kuin tässä tarkoituksessa aikaisem-
min käytetyillä tunnetuilla yhdisteillä.

 Nyt todettiin, että alkaani- ja alkoksialkaanijohdannaisilla, joilla on yleinen kaava I



jossa

25 A on CH₂ ja

 R₁ on fenyyli, 3,4-metyleenidioksifenyyli, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naftyyli, 5-indanyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä C₁₋₄-alkyyli-, trifluorimetyyli-, C₁₋₄-alkoksi-, halogeeni-C₁₋₄-alkoksi-, halogeenimetyylisulfonyylioksi-, 2,2-dikloorivinyylioksi-, halogeeni-, C₂₋₄-alkenylioksi-, C₂₋₄-alkynylioksi-, difluorisyklopropyyli-
30 metoksi-, dikloorisyklopropyyli- tai fenoksisubstituentilla, tai fenyyli, joka on substituoitu kahdella samanlaisella tai erilaisella
35 fluori-, C₁₋₄-alkoksi- tai halogeeni-C₁₋₄-alkoksisubstituentilla,

R_2 on vety tai metyyli,

R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, 4-halogeeni-3-fenoksifenyyli, 3-(4-halogeenifenoksi)fenyyli, 3-(3,4-dikloorifenoksi)fenyyli, 3-(4-metoksifenoksi)fenyyli, pentafluorifenyyli, 3-(4- C_{1-4} -alkyyli- C_{1-4} -alkoxy)fenyyli, monofluorifenyyli, difluorifenyyli, (2-fluorietoksi)fenyyli, 3-(3-trifluorimetyyli- C_{1-4} -alkoxy)fenyyli, dimetyyliaminofenyyli, metoksifenyyli, trifluorimetyyli- C_{1-4} -alkoxyfenyyli, tetrafluorietoksifenyyli, anilino- C_{1-4} -alkoxyfenyyli, fluorenyyli, anilino-4-fluorifenyyli, fenoksi- C_{1-4} -alkoxyfenyyli, 3,4-metyleenidioksifenyyli, 2,3-metyleenidioksifenyyli tai 4-etoksi-2,3,5,6-tetrafluorifenyyli, tai

A on O ja

R_1 on 3-fluori-4-metoksifenyyli, 3-fluori-4-etoksifenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä C_{1-4} -alkoksi- tai halogeeni- C_{1-4} -alkoksiryhmällä,

R_2 on metyyli,

R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli, N-metyylanilino- C_{1-4} -alkoxyfenyyli, dikloorifenyyli tai fenoksi- C_{1-4} -alkoxyfenyyli, tai

A on O ja

R_1 on fenyyli tai yhdellä halogeeni-atomilla tai C_{1-4} -alkoksiryhmällä substituoitu fenyyli,

R_2 on vety,

R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli, fenoksi- C_{1-4} -alkoxyfenyyli tai 2-fluorietoksifenyyli,

on parempi hyönteisiä ja punkkeja tappava vaikutus kuin tunnetuilla, rakenteeltaan vastaavilla yhdisteillä.

Yllättäen nämä keksinnön mukaiset yhdisteet tehoavat erittäin hyvin joihinkin tärkeisiin kasvituholaisiin, kuten esimerkiksi Plutella xylostella'an, Epilachna varivestis'iin ja Spodoptera littoralis'iin. Vaikutukseltaan ne ovat oleellisesti parempia kuin tunnetut, laajavaikutteiset hyönteisten torjunta-aineet ja niitä voidaan tämän

johdosta käyttää apuna näiden kasvituholaisten selektiivisemmässä torjunnassa.

Keksinnön mukaisista yhdisteistä pidetään edullisina - mitä tulee niiden hyönteisiä ja punkkeja tappavaan vaikutukseen - erityisesti sellaisia yhdisteitä, joissa yleisessä kaavassa I

A on CH₂ ja

R₁ on kloorifenyyli, bromifenyyli, fluorifenyyli, metyylifenyyli, metoksifenyyli, etoksifenyyli, difluorimetoksifenyyli, etoksifluorifenyyli tai trifluorietoksifenyyli,

R₂ on vety tai metyyli,

R₃ on vety ja

R₄ on fenoksifenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli tai fenoksipyridyyli, tai

A on happi ja

R₁ on metoksifenyyli, etoksifenyyli, difluorimetoksifenyyli tai difluorietoksifenyyli,

R₂ on metyyli,

R₃ on vety ja

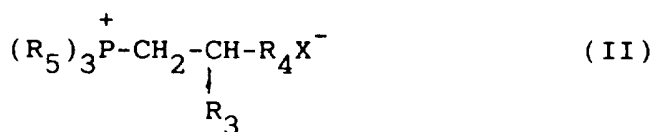
R₄ on fenoksifenyyli, (2-fluorietoksi)fenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli tai fenoksipyridyyli.

Keksinnön mukaiset yhdisteet esiintyvät optisina isomeereinä. Keksintö käsittää kaikki isomeerit sekä niiden seokset.

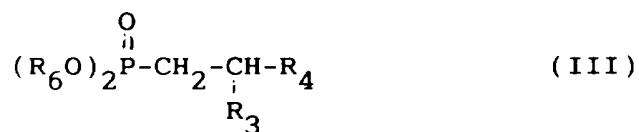
Keksinnön mukaisia yhdisteitä ei ole vielä tähän mennessä kuvattu kirjallisuudessa.

Yleisen kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa A on CH₂, voidaan valmistaa keksinnön mukaisesti siten, että

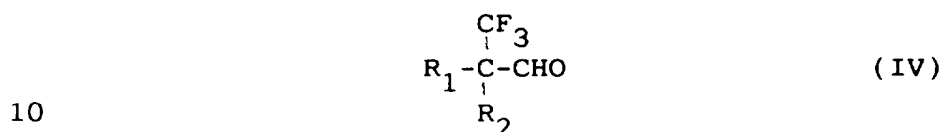
a) yhdisteet, joilla on yleinen kaava



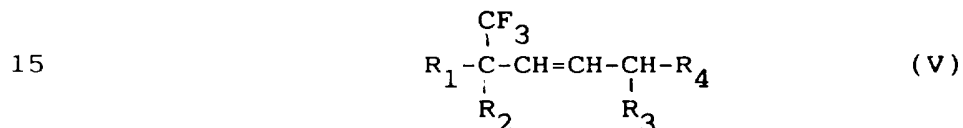
tai yleinen kaava



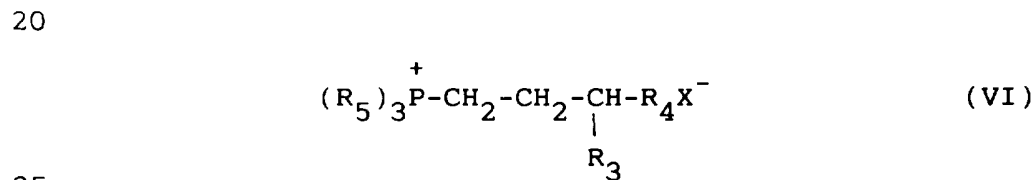
5 saatetaan reagoimaan ensin emäksen kanssa ja sitten yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen kaava



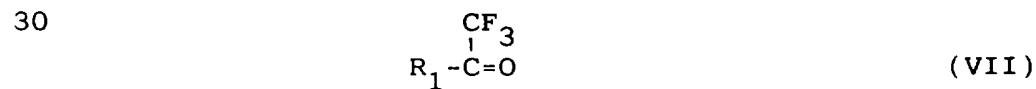
jolloin saadaan yhdisteet, joilla on yleinen kaava



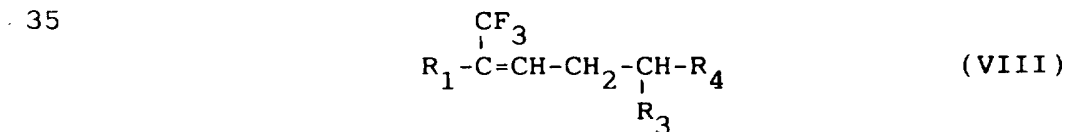
ja nämä yhdisteet pelkistetään halutuiksi tuotteiksi, tai
b) yhdisteet, joilla on yleinen kaava



saatetaan reagoimaan ensin emäksen kanssa ja sitten yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen kaava

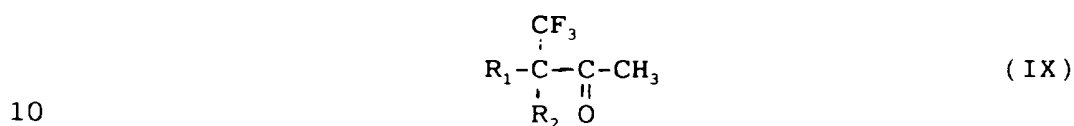


jolloin saadaan yhdisteet, joilla on yleinen kaava



ja nämä yhdisteet pelkistetään halutuiksi tuotteiksi, jolloin R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 merkitsevät samaa kuin edellä, R_5 on alkyyli tai fenyyli, R_6 on alkyyli ja X on halogeeni.

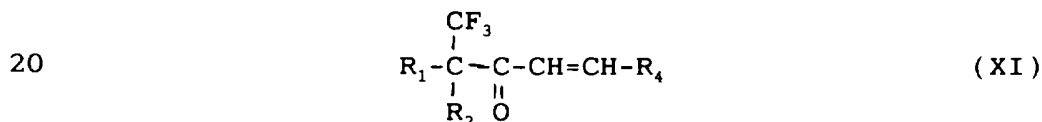
Yleisen kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa A on CH_2 , voitaisiin valmistaa myös siten, että yhdisteet, joilla on yleinen kaava



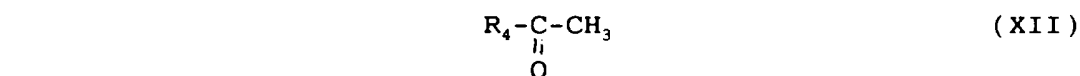
kondensoidaan aldehydien kanssa, joilla on yleinen kaava



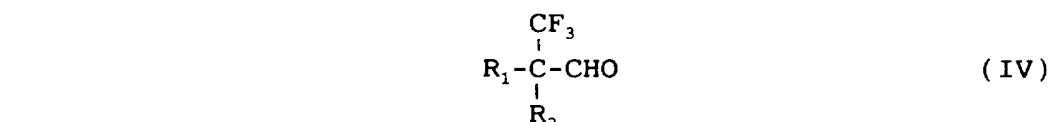
α,β -tyydyttämättömiksi karbonyyliyhdisteiksi, joilla on yleinen kaava



ja nämä yhdisteet pelkistetään sitten halutuiksi menetelmätuotteiksi, tai yhdisteet, joilla on yleinen kaava



kondensoidaan aldehydien kanssa, joilla on yleinen kaava

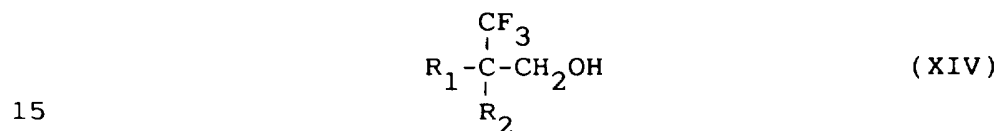


α,β -tyydyttämättömiksi karbonyyliyhdisteiksi, joilla on yleinen kaava

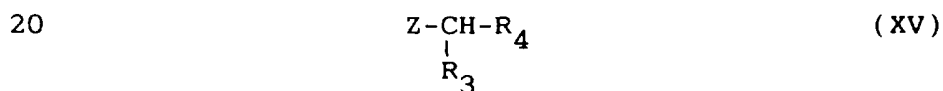


5 ja nämä yhdisteet pelkistetään halutuiksi menetelmätuot-
teiksi, jolloin R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 merkitsevät samaa kuin
edellä ja R_5 on alkyyli tai fenyyli, R_6 on alkyyli ja X on
halogeeni.

Yleisen kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa A on
10 O, voidaan valmistaa keksinnön mukaisesti siten, että
yhdisteet, joilla on yleinen kaava

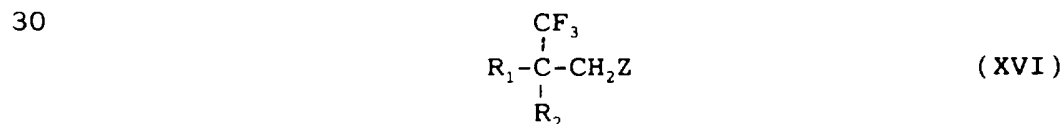


saatetaan reagoimaan yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen
kaava

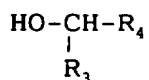


emäksen läsnäollessa ja liuotinta käyttäen, jolloin R_1 , R_2 ,
 R_3 ja R_4 merkitsevät samaa kuin edellä ja Z on halogeeni,
25 metaanisulfonaatti tai tolueenisulfonaatti.

Yleisen kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa A on
O, voitaisiin valmistaa myös siten, että yhdisteet, joilla
on yleinen kaava



saatetaan reagoimaan yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen
35 kaava



(XVII)

emäksen läsnäollessa ja liuotinta käyttäen, jolloin R_1 , R_2 ,
5 R_3 ja R_4 merkitsevät samaa kuin edellä ja Z on halogeeni, metaanisulfonaatti tai tolueenisulfonaatti.

Yleisten kaavojen II, III ja IV mukaisilla fosfonaateilla tai fosfoniumsuoloilla tapahtuvat reaktiot suoritetaan edullisesti inertin liuottimen läsnäollessa, jollaisia yleensä käytetään Wittig-reaktioissa. Inerteiksi liuottimiksi soveltuvat muun muassa alifaattiset tai aro-
10 maattiset hiilivedyt, kuten esim. heksaani, bentseeni tai tolueeni, ja eetterit, kuten esim. dietyylieetteri ja tetrahydrofuraani. Edelleen tarkoitukseen soveltuvat amidit,
15 kuten dimetyyliformamidi tai heksametyylifosforihappotriamidi. Tämän lisäksi voidaan joissakin tapauksissa käyttää alkoholeja tai myös dimetyylisulfoksidia.

Wittig-reaktioihin soveltuvina emäksinä voidaan käyttää metallialkoholaatteja, kuten esim. natriummetanolaattia, metallihydridejä, kuten esim. natriumhydridiä,
20 metalliamideja, kuten esim. natriumamidia, ja organometalliyhdisteitä, kuten esim. fenyyllilitiumia tai butyyllilitiumia.

Yleisen kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa ryhmä
25 R_1 on alkoksifenyyli- tai halogeenialkoksifenyyli-ryhmä jne. ja A on CH_2 , voidaan myös valmistaa jonkin toisen alkoksifenyyli johdannaisen hydrolyysillä, reagoimaan esim. vastaavan alkyylihalogenidin kanssa.

Eetteröinnit suoritetaan yleensä liuoksessa. Emäksiksi soveltuvat metallialkoholaatit, kuten esim. K-tert.-butylaatti, metallihydridit, kuten esim. natriumhydridi,
30 metalliamidit, kuten esim. litiumdi-isopropyyliamidi, ja metallialkyyliyhdisteet, kuten esim. etyyli-magnesiumbromidi tai butyyllilitium.

35 Liuottimiksi soveltuvat reagoivia aineita, erityisesti emäksiä kohtaan inertit aineet, kuten alifaattiset

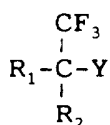
ja aromaattiset hiilivedyt, esim. heksaani, bentseeni tai tolueeni, ja eetterit, esim. dietyylieetteri, tetrahydrofuraani tai dimetoksietaani; edelleen sopivat amidit, kuten dimetyyliformamidi, N-metyylypyrrolidoni tai heksametyylifosforihappotriamidi.

Eetteröinti voidaan suorittaa myös kaksifaasisysteemillä katalysaattoria ja mahdollisesti liuottimia käyttäen. Emäksinä toimivat alkalihydroksidit tai alkalikarboonaatit kiinteinä tai vesipitoisessa liuoksessa. Liuottimiksi soveltuvat reagoivat aineet itse, mikäli ne ovat nestemäisiä; muutoin käytetään veteen sekoittumattomia ja emäksiä kohtaan inerttejä aineita, kuten alifaattisia ja aromaattisia hiilivetyjä, esim. heksaania, bentseeniä tai tolueenia. Katalysaattoreina tulevat kysymykseen edullisesti kruunueetterit ja kvaternääriset ammoniumsuolat, jollaisia on kuvattu julkaisussa "Dehmlow u. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Weinheim 1980".

Reaktioiden suoritus tapahtuu $-70\text{ }^{\circ}\text{C:n}$ ja $140\text{ }^{\circ}\text{C:n}$ välisessä lämpötilassa, edullisesti $20 - 80\text{ }^{\circ}\text{C:ssa}$, yleensä normaalipaineessa.

Lähtöaineina käytettävät yleisen kaavan IV mukaiset karbonyyliyhdisteet, joissa R_2 on H, ja yleisen kaavan VII mukaiset karbonyyliyhdisteet ovat joko sellaisenaan tai niiden kantayhdisteinä (R_1 on fenyyli) tunnettuja ja valmistettavissa kirjallisuudesta tunnettujen menetelmien mukaan [F. E. Herkes, D. J. Burton, J. Org. Chem. 32 (1967) 1 316; R. Stewart, K. C. Teo, Can. J. Chem. 58 (1980) 2 491; C. Aaron, D. Dull, J. L. Schmieg, D. Jaeger, v. Ohashi, H. S. Mosher, J. Org. Chem. 32 (1967) 2797].

Edelleen lähtöyhdisteinä käytettäviä kaavan IV mukaisia aldehydejä, joissa R_2 on muu kuin H, voidaan valmistaa siten, että yhdisteet, joilla on yleinen kaava



(XVIII)

jotka ovat valmistettavissa kirjallisuudesta tunnettujen menetelmien mukaisesti, saatetaan reagoimaan syanointireagenssin kanssa, kuten esimerkiksi trimetyylisilyylisyaniidin kanssa, Lewis-hapon läsnäollessa, kuten esim. TiCl_4 :n tai SnCl_4 :n läsnäollessa, mahdollisesti liuottimia käyttäen [M. T. Reetz, I. Chatziiosifidis, Angew. Chemie. 93 (1981) 1 075; R. Davis, K. G. Untch, J. Org. Chem. 46 (1981) 2 987] ja tällöin muodostuvat nitriilit, joilla on yleinen kaava



pelkistetään halutuiksi aldehydeiksi yleisesti tunnettujen menetelmien mukaisesti. R_1 :llä ja R_2 :lla on edellä ilmoitettu merkitys ja X on hydroksyyli-ryhmä tai poistuva ryhmä, kuten esimerkiksi halogeeni.

Yleisen kaavan XIX mukaisia yhdisteitä, joissa ryhmä R_1 on alkoksifenyyli- tai halogeenialkoksifenyyli-ryhmä, voidaan saada myös antamalla vastaavan hydroksifenyylijohdannaisen, jota voidaan valmistaa jonkin toisen alkoksifenyylijohdannaisen hydrolyysillä, reagoida esimerkiksi vastaavan alkyylihalogenidin kanssa.

Lähtöaineina käytettäviä yleiden kaavan II, III ja IV mukaisia fosfonaatteja tai fosfoniumsuoloja voidaan saada antamalla $\text{R}_4\text{CH}(\text{R}_3)\text{CH}_2\text{X}$:n tai $\text{R}_4\text{CH}(\text{R}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$:n, jolloin X on halogeeniatomi, reagoida $(\text{R}_5)_3\text{P}$:n tai $(\text{R}_5\text{O})_3\text{P}$:n kanssa.

Lähtöaineina käytettäviä yleisten kaavojen XIV ja XVII mukaisia alkoholeja voidaan valmistaa pelkistämällä vastaavat nitriilit, aldehydit, karboksyylihapot tai karboksyylihapoesterit. Pelkistys tapahtuu sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti kompleksisilla metallihydrideillä, esimerkiksi litiumaluminiumhydridillä, tai alkyylialuminiumhydrideillä, esimerkiksi di-isobutyryylialuminiumhydridillä. Käytettävät halogenidit, tosylaatit ja

mesylaatit ovat samoin tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa tunnettujen menetelmien mukaisesti (DE-patenttihakemusjulkaisu 3 117 510; DE-patenttihakemusjulkaisu 3 317 908; Houben-Weyl, Band 5/4, s. 354; ibid Band 9, s. 663).

Edellä mainittujen menetelmien mukaan valmistetut keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan eristää tunnettujen menetelmien mukaisesti reaktioseoksesta, esimerkiksi tislamalla käytetty liuotin normaalissa tai alennetussa paineessa tai uuttamalla.

Parempi puhtausaste voidaan yleensä saada suorittamalla pylväskromatografinen puhdistus sekä jakotislaus.

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat yleensä värittömiä öljyjä, jotka liukenevat hyvin käytännöllisesti katsoen kaikkiin orgaanisiin liuottimiin, mutta veteen ne sitä vastoin liukenevat huonosti.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttö voi tapahtua konsentraatioina 0,0005 - 5,0 %, edullisesti 0,001 - 0,1 %, jolloin painolla tarkoitetaan grammaa vaikutusainetta 100 ml:ssa valmistetta.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksinään, seoksena toistensa kanssa tai muiden hyönteisiä tappavien vaikuttavien aineiden kanssa. Mahdollisesti voidaan lisätä muita kasviensuojeluaineita tai tuholaisten torjunta-aineita, kuten esimerkiksi hyönteisten torjunta-aineita, punkkien torjunta-aineita tai fungisideja - aina halutun käyttötarkoituksen mukaan.

Vaikutuksen voimakkuutta ja vaikutuksen nopeutta voidaan tehostaa esimerkiksi käyttämällä vaikutusta kohottavia lisäaineita, kuten orgaanisia liuottimia, kostutusaineita ja öljyjä. Näiden lisäyksen johdosta voidaan mahdollisesti vaikuttavan aineen annostusta alentaa.

Sekoituspartnereina voidaan tämän lisäksi käyttää fosfolipidejä, esimerkiksi sellaisia, jotka ovat peräisin fosfatidyylikoliinin, hydrattujen fosfatidyylikoliinien, fosfatidyylietanoliamiinin, N-assyli-fosfatidyylietanoli-

amiinien, fosfatidyyli-inosiitin, fosfatidyyliiseriinin, lysolesitiinin ja fosfatidyyliglyserolin ryhmästä.

5 Tarkoituksenmukaisesti käytetään tunnettuja vaikuttavia aineita tai niiden seoksia valmisteina, kuten jauheina, sirotteina, rakeina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina, lisäten nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantaja-aineita tai laimennusaineita ja mahdollisesti kiinnitys-, kostutus-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita.

10 Sopivia nestemäisiä kantaja-aineita ovat esimerkiksi alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueeni, ksyleeni, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, dimetyyliformamidi, ja edelleen mineraaliöljyfraktiot ja kasvisöljyt.

15 Kiinteiksi kantaja-aineiksi soveltuvat kivennäisaineet, kuten esimerkiksi bentoniitti, silikageeli, talkki, kaoliini, attapulgiitti, kalkkikivi ja kasvistuotteet, kuten esim. jauhot.

20 Pinta-aktiivisista aineista mainittakoon esimerkiksi kalsiumligniinisulfonaatti, polyetyleenialkyyli-fenyyleetteri, naftaliinisulfonihapot ja niiden suolat, fenolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehydikondensaattit, rasva-alkoholisulfaattit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

25 Vaikuttavan aineen tai vaikuttavien aineiden osuus eri valmisteissa voi vaihdella suuresti. Aineet sisältävät esimerkiksi noin 10 - 90 paino-% vaikuttavaa ainetta, noin 90 - 10 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantaja-aineita sekä mahdollisesti enintään 20 paino-% pinta-aktiivisia aineita.

30 Aineiden levitys voi tapahtua tavanomaisella tavalla, esimerkiksi käyttäen vettä kantaja-aineena, ruiskutusliuosmäärien ollessa noin 100 - 300 litraa/ha. Aineiden käyttö niin sanotuilla "Low-Volyne"- ja "Ultra-Low-Volyne"-menetelmillä on yhtä mahdollista kuin niiden käyttö niin
35 sanottujen mikrogranulaattien muodossa.

Näiden valmisteiden valmistus voidaan suorittaa sinänsä tunnetulla tavalla, esimerkiksi käyttämällä jauhaus- tai sekoitusmenetelmää. Mahdollisesti voidaan yksittäisten komponenttien valmisteet sekoittaa myös vasta juuri ennen niiden käyttöä, kuten esimerkiksi tapahtuu käytännössä niin sanotussa takkiseosmenetelmässä.

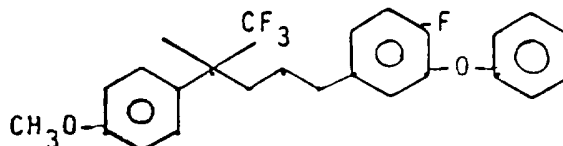
Valmisteiden valmistukseen voidaan käyttää esimerkiksi seuraavia aineosia:

- a) 80 paino-% vaikuttavaa ainetta
- 10 15 paino-% kaoliinia
- 5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden perustana ovat N-metyyli-N-oleyyli-tauriinin natriumsuola ja ligniinisulfonihapon kalsiumsuola.
- b) 45 paino-% vaikuttavaa ainetta
- 15 5 paino-% natriumsilikaattia
- 15 paino-% setyyli-*polyglykolieetteriä* liittyneenä 8 mooliin *etyleenioksidia*
- 2 paino-% *värttinäöljyä*
- 10 paino-% *polyetyleeniglykolia*
- 20 23 osaa vettä
- c) 20 paino-% vaikuttavaa ainetta
- 35 paino-% bentoniittia
- 8 paino-% ligniinisulfonihapon kalsiumsuolaa
- 2 paino-% N-metyyli-N-oleyyli-tauriinin natrium-
- 25 suolaa
- 35 paino-% *piihappoa*
- d) 20 paino-% vaikuttavaa ainetta
- 75 paino-% *isoforonia*
- 5 paino-% *yhdistelmäemulgaattoria*, joka koostuu
- 30 *kalsiumfenyyli-sulfonaatista* ja *rasva-alkoholipolyglykolieetteristä*.

Seuraavat esimerkit selventävät keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusta.

Valmistusesimerkki 1**5-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-2-(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylipentaani**

5



15,12 g (37,76 mmol) 1-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-
 4-(4-metoksifenyyli)-4-trifluorimetyyli-2-penteeniä hyd-
 rataan 200 ml:ssa etanolia vedyllä lisäten 5 g Raney-nik-
 keliä huoneen lämpötilassa atmosfääripaineessa. Sen jäl-
 keen kun laskettu määrä vetyä on kulunut, liuos suodate-
 taan katalysaattorista erilleen ja liuotin poistetaan tis-
 laamalla alennetussa paineessa. Sen jälkeen kun on kroma-
 tografoitu silikageelillä käyttäen etikkahappoetyylieste-
 ri/heksaania, jää jäljelle 10,1 g tuotetta (61,8 % teo-
 reettisesta määrästä). n_D^{20} : 1,5434.

Lähtömateriaalin valmistus

26,76 g:aan (48 mmol) (3-(4-fluori-3-fenoksifenyy-
 li)etyyli)trifenyylifosfoniumbromidia 200 ml:ssa absoluut-
 tista tetrahydrofuraania lisätään tipoittain huoneen läm-
 pötilassa N_2 -atmosfäärissä 30 ml 1,6-molaarista butyyli-
 tiumliuosta heksaanissa. Sen jälkeen kun on sekoitettu
 kahden tunnin ajan, lisätään tipoittain 10,13 g (43,63
 mmol) 2-(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylipropionalde-
 hydiä 80 ml:aan absoluuttista tetrahydrofuraania liuotet-
 tuna. Sen jälkeen kun on kuumennettu kolmen tunnin ajan
 palautusjäähdyttären, seos pannaan jääveteen, uutetaan
 etikkaesterillä, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdute-
 taan. Sen jälkeen kun on kromatografoitu silikageelillä
 käyttäen heksaani/etikkaesteriä, jää jäljelle 15,12 g
 1-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-4-(4-metoksifenyyli)-4-tri-
 fluorimetyyli-2-penteeniä (80,5 % teoreettisesta mää-
 räs-
 tä).

10,0 g:aan (43,6 mmol) 2-(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylipropionitriiliä 100 ml:ssa absoluuttista to-
lueenia lisätään tipoittain 5 - 10 °C:n sisälämpötilassa 46
ml 1,2-molaarista di-isobutyylialumiinihydridiliuosta to-
lueenissa. Sen jälkeen kun on sekoitettu kolmen tunnin
ajan huoneen lämpötilassa, seos pannaan jääveteen, saate-
taan laimennetulla suolahapolla happamaksi, uutetaan etik-
kahappoetyyliesterillä, orgaaninen faasi pestään vedellä
ja kuivataan Na_2SO_4 :lla. Saadaan 9,5 g 2-(4-metoksifenyy-
li)-2-trifluorimetyylipropionaldehydiä (93,7 % teoreetti-
sesta määrästä).

77,67 g:aan (325,5 mmol) 1-kloori-1-(4-metoksife-
nyyli)-1-trifluorimetyylietanaa 975 ml:ssa metyleeniklo-
ridia lisätään tipoittain huoneen lämpötilassa 65,1 ml
(423 mmol) trimetyylisilyylisyanidia ja sitten 32,5 ml
(325,5 mmol) titaanitetrakloridia. Sen jälkeen kun on se-
koitettu 20 tunnin ajan huoneen lämpötilassa, lisätään
tipoittain varovaisesti 2 N natronlipeää, kunnes reaktio
on neutraali ja lopuksi imusuodatetaan sakka seliitin lä-
pi. Vesipitoinen faasi uutetaan eetterillä ja eetterifaasi
kuivataan natriumsulfaatilla. Haihduttamisen jälkeen saa-
daan 71,49 g 2-(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylipro-
pionitriiliä (90 % teoreettisesta määrästä).

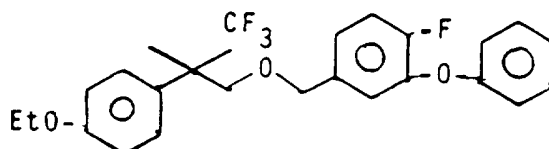
92,85 g:aan (421,7 mmol) 1-(4-metoksifenyyli)-1-
trifluorimetyylietanolia 100 ml:ssa CH_2Cl_2 :ta lisätään ti-
poittain huoneen lämpötilassa 42,3 ml (421,7 mmol) titaa-
nitetrakloridia. Sen jälkeen kun on sekoitettu yhden tun-
nin ajan, seos kaadetaan jääveteen, uutetaan metyleeniklo-
ridilla, pestään ensin kyllästetyllä natriumvetykarbonaat-
tiliuoksella ja sitten vedellä, kuivataan natriumsulfaa-
tilla ja haihdutetaan. Suorittamalla lopuksi kuulaputki-
tislaus 150 °C:ssa 0,5 mm:ssä, saadaan 77,67 g 1-kloori-
1-(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylietanaa (76,7 %
teoreettisesta määrästä).

Eetteriseen Grignard-liuokseen, joka on valmistettu
84,17 g:sta (450 mmol) p-bromianisolia ja 10,96 g:sta (450

10

15

20



25

30

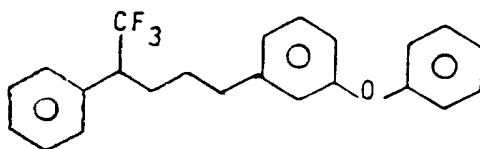
35

4,23 g (17,18 mmol) 2-(4-etoksifenyyli)-2-trifluo-

rimetyyllipropionaldehydiä, joka oli valmistettu kuten esimerkissä 1 kuvattiin 2-(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyyllipropionaldehydin kohdalla, pelkistetään natriumboorihydridillä isopropanolissa [Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, s. 616). Käsittelemällä edelleen tavanomaisesti ja lopuksi kromatografoimalla silikageelillä käyttäen heksaani/etikkaesteriä, saadaan tulokseksi 2,71 g 2-(4-etoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-1-propanolia (63,7 % teoreettisesta määrästä).

Valmistusesimerkki 3

4-(3-fenoksifenyyli)-1-fenyyli-1-trifluorimetyyli-buteeni



3,18 g (8,6 mmol) 4-(3-fenoksimeetyyli)-1-fenyyli-1-trifluorimetyyli-1-buteenia hydrataan 40 ml:ssa etanolia vedyllä lisäten 0,4 g Raney-nikkeliä huoneen lämpötilassa atmosfääripaineessa. Sen jälkeen kun laskettu määrä vetyä on kulunut, liuos suodatetaan katalysaattorista erilleen ja liuotin poistetaan tislamalla alennetussa paineessa. Sen jälkeen kun on kromatografoitu silikageelillä käyttäen heksaani/tolueenia, jää jäljelle 2,49 g tuotetta (78 % teoreettisesta määrästä). n_D^{20} : 1,5463.

Lähtöaineen valmistus

7,67 g:aan (13,75 mmol) [3-(3-fenoksifenyyli)propyyli]trifenyylifosfoniumbromidia 40 ml:ssa absoluuttista tetrahydrofuraania lisätään tipoittain huoneen lämpötilassa N_2 -atmosfäärissä 10 minuutin sisällä 8,5 ml 1,6-molaarista butyyllilitiumia n-heksaanissa. Sen jälkeen kun on sekoitettu kahden tunnin ajan, seokseen lisätään tipoittain 2,18 g (12,5 mmol) α,α,α -trifluoriasetofenonia liuotettuna 10 ml:aan absoluuttista tetrahydrofuraania. Sen jälkeen kun on sekoitettu kolmen tunnin ajan huoneen läm-

5

(3-fenoksibentsyyli)-(2-fenylyli-2-trifluorimetyyli-
etyyli)eetteri

The chemical structure shows a repeating unit of a polyether. It consists of a benzene ring connected to a carbon atom, which is also bonded to a trifluoromethyl group (CF_3) and a methylene group. This methylene group is connected to an oxygen atom, which is part of a polyether chain. The chain continues with a methylene group, another benzene ring, and an oxygen atom, which is connected to another benzene ring, and so on.

20

2,9 g:aan (12,5 mmol) α -trifluorimetyylifenyyli-
etikkahappoetyyliesteriä [T. S. Everett, S. T. Purrington,
C.L. Baumgartner, J. Org. Chem. 49 (1984) 3 702]

30

35

sulfaatilla, pestään etikkaesterillä ja haihdutetaan. Sadaan 2,07 g 2-fenyyli-2-trifluorimetyylietanolia (87,1 % teoreettisesta määrästä).

5 Vastaavalla tavalla valmistettiin seuraavia yhdisteitä.

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
5	$\sqrt{2}$ -(4-etoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5451
6	$\sqrt{2}$ -(4-etoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -3-(N-metyylianiilino)-bentsyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	1,5542
7	$\sqrt{2}$ -(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5498
8	(2,6-diklooribentsyyli)- $\sqrt{2}$ -(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylipropyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	1,5358
9	(4-fluori-3-fenoksibentsyyli)- $\sqrt{2}$ -(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	1,5402
10	$\sqrt{2}$ -(4-difluorimetoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5239
11	$\sqrt{2}$ -(4-isopropoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5418
12	(4-fluori-3-fenoksibentsyyli)- $\sqrt{2}$ -(4-isopropoksifenyyli)-2-trifluorimetyylipropyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	1,5331
13	$\sqrt{2}$ -(4-isopropoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -(6-fenoksi-2-pyridyylimetyyli)-eetteri	1,5390
14	$\sqrt{2}$ -(4-butoksifenyyli)-2-trifluorimetyylipropyyli $\sqrt{7}$ -(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5380
15	$\sqrt{2}$ -(4-butoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli $\sqrt{7}$ -(4-fluori-3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5305

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
16	$\left\{2-\sqrt{4}-(2\text{-fluorietoksi})\text{-fennyli}\right\}7\text{-}2\text{-trifluorime-}$ $\text{tyylipropyli}\}-(3\text{-fenoksibentsyyli})\text{-eetteri}$	1,5422
17	$(4\text{-fluori-}3\text{-fenoksibentsyyli})\text{-}\left\{2-\sqrt{4}-(2\text{-fluori-}\right.$ $\left.\text{etoksi})\text{-fennyli}\right\}7\text{-}2\text{-trifluorimetyylipropyli}\}\text{-eetteri}$	1,5350
18	$\sqrt{2}\text{-(}4\text{-etoksifennyli)-}2\text{-trifluorimetyylipropyli}\sqrt{7}\text{-}$ $(6\text{-fenoksi-}2\text{-pyridyylimetyyli})\text{-eetteri}$	1,5440
19	$\sqrt{2}\text{-(}4\text{-difluorimetoksifennyli)-}2\text{-trifluorimetyyli-}$ $\text{propyyli}\sqrt{7}\text{-(}4\text{-fluori-}3\text{-fenoksibentsyyli})\text{-eetteri}$	1,5203
20	$\sqrt{2}\text{-(}4\text{-butoksifennyli)-}2\text{-trifluorimetyylipropyli}\sqrt{7}\text{-}$ $\sqrt{3}\text{-(N-metyylanilino)-bentsyyli}\sqrt{7}\text{-eetteri}$	1,5571
21	$\sqrt{2}\text{-(}4\text{-difluorimetoksifennyli)-}2\text{-trifluorimetyyli-}$ $\text{propyyli}\sqrt{7}\text{-(}6\text{-fenoksi-}2\text{-pyridyylimetyyli})\text{-eetteri}$	1,5256
22	$2\text{-(}4\text{-etoksifennyli)-}5\text{-(}4\text{-fluori-}3\text{-fenoksifennyli)-}$ $2\text{-trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5392
23	$5\text{-(}4\text{-fluori-}3\text{-fenoksifennyli)-}2\text{-(}4\text{-isopropoksi-}$ $\text{fennyli)-}2\text{-trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5350
24	$2\text{-(}4\text{-difluorimetoksifennyli)-}5\text{-(}4\text{-fluori-}3\text{-fenoksi-}$ $\text{fennyli)-}2\text{-trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5223
25	$2\text{-(}4\text{-metoksifennyli)-}5\text{-(}3\text{-fenoksifennyli)-}2\text{-}$ $\text{trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5505
26	$5\text{-(}3\text{-fenoksifennyli)-}2\text{-trifluorimetyyli-}2\text{-(}4\text{-tri-}$ $\text{fluorimetyylisulfonyylioksifennyli)-pentaani}$	1,5130
27	$2\text{-(}4\text{-etoksifennyli)-}5\text{-(}3\text{-fenoksifennyli)-}2\text{-}$ $\text{trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5454
28	$2\text{-(}4\text{-isopropoksifennyli)-}5\text{-(}3\text{-fenoksifennyli)-}2\text{-}$ $\text{trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5410
29	$2\text{-(}4\text{-difluorimetoksifennyli)-}5\text{-(}3\text{-fenoksifennyli)-}$ $2\text{-trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5280
30	$2-\sqrt{4}\text{-(}2,2\text{-dikloorivinyylioksi)-fennyli}\sqrt{7}\text{-}5\text{-(}3\text{-fenok-}$ $\text{sifennyli)-}2\text{-trifluorimetyyli-pentaani}$	1,5596
31	$(4\text{-fluori-}3\text{-fenoksibentsyyli})\text{-(}2\text{-fennyli-}2\text{-trifluo-}$ $\text{rimetyylietyyli})\text{-eetteri}$	1,5380
32	$1\text{-(}4\text{-metoksifennyli)-}4\text{-(}3\text{-fenoksifennyli)-}1\text{-}$ $\text{trifluorimetyylibutaani}$	1,5461

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
33	1-(4-etoksifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5440
34	1-(4-isopropoksifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5391
35	1-(4-difluorimetoksifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5264
36	4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-1-(4-trifluorisulfonyylioksifenyyli)-butaani	1,5122
37	1-(4-fluorifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5360
38	1-(4-metyylifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5430
39	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(4-metoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5393
40	1-(4-etoksifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5350
41	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(4-isopropoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5303
42	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-1-(4-trifluorisulfonyylioksifenyyli)-butaani	1,5048
43	1-(4-difluorimetoksifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5178
44	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(4-metyylifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5356
45	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(4-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5278
46	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(3,4-metyleenidioksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5460
47	$\sqrt{2}$ -(3-fluori-4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli-7-(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5385
48	$\sqrt{2}$ -(3-fluori-4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyyli-propyyli-7-(4-fluori-3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5350

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
49	$\bar{2}$ -(4-etoksi-3-fluorifenyyli)-2-trifluorimetyyli- propyyli $\bar{7}$ -(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5376
50	$\bar{2}$ -(4-etoksi-3-fluorifenyyli)-2-trifluorimetyyli- propyyli $\bar{7}$ -(4-fluori-3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5312
51	$\bar{2}$ -(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylietyyli $\bar{7}$ - (3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5490
52	(4-fluori-3-fenoksibentsyyli)- $\bar{2}$ -(4-metoksi- fenyyli)-2-trifluorimetyylietyyli $\bar{7}$ -eetteri	1,5400
53	$\bar{2}$ -(4-metoksifenyyli)-2-trifluorimetyylietyyli $\bar{7}$ - (6-fenoksi-2-pyridyylimetyyli)-eetteri	1,5422
54	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1- $\bar{4}$ -(2-fluorietoksi)- fenyyli $\bar{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	1,5319
55	1- $\bar{4}$ -(2,2-difluorisyklopropyyli-metoksi)-fenyyli $\bar{7}$ - 4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli- butaani	1,5244
56	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1- $\bar{4}$ -(2,2,3,3-tetra- fluoripropoksi)-fenyyli $\bar{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	1,5060
57	1- $\bar{4}$ -(2,2-dikloorisyklopropyyli-metoksi)-fenyyli $\bar{7}$ -4- (4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluori-metyyllibutaani	1,5450
58	1-(4-etenyylioksifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyy- li)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5408
59	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1- $\bar{4}$ -(2,2,2-trifluori- etoksi)-fenyyli $\bar{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	1,5101
60	1- $\bar{4}$ -(2,2-difluorisyklopropyylioksi)-fenyyli $\bar{7}$ -4- (4-fluori-3-fenoksi-fenyyli)-1-trifluorimetyyli- butaani	1,5240
61	1- $\bar{4}$ -(2,2,2-trikloori-1,1-difluori-etoksi)-fenyyli $\bar{7}$ - 4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli- butaani	1,5236
62	1-(3-fluori-4-metoksifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)- 1-trifluorimetyyllibutaani	1,5420

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
63	1-(4-tert-butyylifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5366
64	$\sqrt{2}$ -(4-etoksifenyyli)-2-trifluori-metyylietyyli-7-(3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5444
65	1-(4-etoksi-3-fluorifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluori-metyyllibutaani	1,5376
66	$\sqrt{2}$ -(4-etoksifenyyli)-2-trifluori-metyylietyyli-7-(4-fluori-3-fenoksibentsyyli)-eetteri	1,5358
67	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(3-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5286
68	1-(3-fluorifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5360
69	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(3,4-difluorifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5210
70	1-(3,4-difluorifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5290
71	1-(4-tert-butyylifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5280
72	1-(3-fluori-4-metoksifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5330
73	1-(4-etoksi-3-fluorifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5294
74	1-(4-difluorimetoksi-3-fluorifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluori-metyyllibutaani	1,5119
75	1-(3-fluori-4-isopropoksifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5215
76	4-(3-fenoksifenyyli)-1-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naftyyli)-1-trifluorimetyyllibutaani	1,5534

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
77	1-(5-indanyyli)-4-(3-fenoksifenyli)- 1-trifluorimetyylibutaani	1,5541
78	1-(4-fenoksifenyli)-4-(3-fenoksifenyli)- 1-trifluorimetyylibutaani	1,5694
79	4-(4-fluori-3-fenoksifenyli)-1-(5-indanyyli)- 1-trifluorimetyylibutaani	1,5461
80	4-(4-fluori-3-fenoksifenyli)-1-(5,6,7,8-tetrahydro- 2-naftyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5380
81	1-(4-fluorifenyli)-4- $\sqrt{3}$ -(4-metoksifenoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ - 1-trifluorimetyylibutaani	1,5380
82	4-(4-fluori-3-fenoksifenyli)-1-(4-fenoksifenyli)- 1-trifluorimetyylibutaani	1,5585
83	1-(4-fluorifenyli)-4-(pentafluori-fenyli)-1- trifluorimetyylibutaani	1,4587
84	4- $\sqrt{3}$ -(4-kloorifenoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-(4-fluorifenyli)- 1-trifluorimetyylibutaani	1,5405
85	4- $\sqrt{3}$ -tert.-butyylifenoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-(4-fluori- fenyyli)-1-trifluorimetyyli-butaani	1,5272
86	1-(4-fluorifenyli)-1-trifluorimetyyli-4- $\sqrt{3}$ -(3- trifluorimetyylifenoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -butaani	1,5037
87	1-(4-fluorifenyli)-4- $\sqrt{3}$ -(4-metyyli-fenoksi)- fenyyli $\sqrt{7}$ -1-trifluorimetyyli-butaani	1,5340
88	4-(4-dimetyyliaminofenyli)-1-(4-fluorifenyli)-1- trifluorimetyylibutaani	1,5221
89	4- $\sqrt{4}$ -(1,1,2,2-tetrafluorietoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-(4- fluorifenyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,4580
90	1-(4-fluorifenyli)-4-(6-fenoksi-2-pyridyyli)-1- trifluorimetyylibutaani	1,5316

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
91	4-(3-anilino-fenyyli)-1-(4-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5620
92	1-(4-fluorifenyyli)-4-(2,6-difluorifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,4780
93	4-(2-fluorenyyli)-1-(4-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5648
94	1-(4-etoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-4- $\sqrt{3}$ -(3-trifluorimetyyli-fenoksi)-fenyyli-7-butaani	1,5144
95	1-(4-etoksifenyyli)-4- $\sqrt{3}$ -(4-metoksifenoksi)-fenyyli-7-1-trifluorimetyylibutaani	1,5436
96	4-(3-anilino-4-fluorifenyyli)-1-(4-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5550
97	1-(4-fluorifenyyli)-4-(3,4-metyyleeni-dioksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5120
98	1-(4-etoksifenyyli)-4-(6-fenoksi-2-pyridyyli)-1-1-trifluorimetyylibutaani	1,5405
99	4- $\sqrt{3}$ -(4-tert.-butyyli-fenoksi)-fenyyli-7-1-(4-etoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5356
100	4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-1-(3-trifluorimetyylifenyyli)-butaani	1,5149
101	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyyli-1-(3-trifluorimetyylifenyyli)-butaani	1,5078
102	1-(4-fluorifenyyli)-4-(2,3-metyyleeni-dioksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5094
103	4-(4-etoksi-2,3,5,6-tetrafluori-fenyyli)-1-(4-fluori-fenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,4669

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
104	1-(4-allyylioksifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5465
105	1-(4-allyylioksifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksi-fenyyli)-1-trifluori-metyylibutaani	1,5391
106	4-(3-fenoksifenyyli)-1-(4-propargyylioksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5502
107	4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-(4-propargyyli-oksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5430
108	1- $\overline{4}$ -(but-2-ynyylioksi)-fenyyli $\overline{7}$ -4-(3-fenoksi-fenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5510
109	1- $\overline{4}$ -(but-2-ynyylioksi)-fenyyli $\overline{7}$ -4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5510
110	1-(4-bromifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	
111	1-(4-kloorifenyyli)-4-(3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	
112	1-(4-bromifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	
113	1-(4-kloorifenyyli)-4-(4-fluori-3-fenoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	
114	1,4-bis-(4-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,4860
115	1-(4-fluorifenyyli)-4-(3-metoksifenyyli)-1-trifluorimetyylibutaani	1,5040

Valmistus- esimerkki nro	Yhdiste	Fysikaaliset vakiot n_D^{20}
116	1-(4-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyyli-4-(3-trifluorimetyylifenyyli)-butaani	1,4660
117	4- $\sqrt{3}$ -(3,4-dikloorifenoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-(4-fluorifenyyli)-1-trifluorimetyyli butaani	1,5493
118	$\sqrt{2}$ -(4-etoksifenyyli)-2-trifluorimetyylietyyli $\sqrt{7}$ - $\sqrt{4}$ -(2-fluorietoksi)-bentsyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	
119	$\sqrt{2}$ -(4-etoksifenyyli)-2-trifluorimetyylietyyli $\sqrt{7}$ - $\sqrt{3}$ -(2-fluorietoksi)-bentsyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	
120	$\sqrt{2}$ -(4-kloorifenyyli)-2-trifluorimetyylietyyli $\sqrt{7}$ - $\sqrt{4}$ -(2-fluorietoksi)-bentsyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	
121	$\sqrt{2}$ -(4-kloorifenyyli)-2-trifluorimetyylietyyli $\sqrt{7}$ - $\sqrt{3}$ -(2-fluorietoksi)-bentsyyli $\sqrt{7}$ -eetteri	
122	1-(4-fluorifenyyli)-4- $\sqrt{3}$ -(2-fluorietoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	
123	1-(4-fluorifenyyli)-4- $\sqrt{4}$ -(2-fluorietoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	
124	1-(4-etoksifenyyli)-4- $\sqrt{4}$ -(2-fluorietoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	
125	1-(4-etoksifenyyli)-4- $\sqrt{3}$ -(2-fluorietoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	
126	1-(4-kloorifenyyli)-4- $\sqrt{3}$ -(2-fluorietoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-trifluorimetyyli-butaani	
127	1-(4-kloorifenyyli)-4- $\sqrt{4}$ -(2-fluorietoksi)-fenyyli $\sqrt{7}$ -1-trifluorimetyyllibutaani	

Seuraavat käyttöesimerkit selventävät keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttömahdollisuuksia, jolloin käyttö tapahtuu niiden valmisteiden muodossa.

Käyttöesimerkki 1

5 Mustan papukirvan (*Aphis fabae*) siivettömiin kehitysvaiheisiin kohdistuva tappava vaikutus

Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,1 %. Näillä vaikutusainevalmisteilla ruiskutettiin tip-
puvan märiksi yksittäin ruukuissa olevat härkäpapukasvit
10 (*Vicia faba*), joihin oli sitä ennen tartutettu mustan papukirvan (*Aphis fabae*) siivettömiä kehitysvaiheita. Tämän jälkeen käsiteltyt koejäsenet asetettiin 48 tunnin ajaksi laboratorioon pitkän päivän olosuhteisiin.
15 Kriteerinä vaikutuksen arvioinnille oli kuolleisuus %:ina 48 tunnin kuluttua kokeen alkamisesta käsittelemättömään kontrolliin verrattuna.

Käytettäessä valmistusesimerkkien 1 - 43, 44 - 46, 48 - 51, 53, 64, 66, 67, 69 - 75, 77, 79, 98 ja 101 yhdisteitä
20 saavutettiin kuvatussa kokeessa 100-%:inen kuolleisuusvaikutus.

Käyttöesimerkki 2

Kaalikoin (*Plutella xylostella*) nuoriin toukkiin kohdistuva tappava vaikutus

25 Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,1 %. Näillä vaikutusainevalmisteilla ruiskutettiin kukkakaalin pienet lehdet (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) polystyreenipetrimaljoissa annostellen 4 mg ruiskuteliuosta/cm².
30 Ruiskutuskerroksen kuivuttua laskettiin jokaiseen petrimaljaan 10 kaalikoin (*Plutella xylostella*) nuorta toukkaa ja pidettiin kahden päivän ajan suljetuissa petrimaljoissa, jolloin ne saivat käsiteltyä ravintoa. Kriteerinä vaikutuksen arvioinnille oli toukkien kuolleisuus %:ina kahden
35 päivän kuluttua.

Kuvatussa kokeessa saavutettiin valmistusesimerkkien 2, 3, 4, 9, 19, 22, 24, 31 - 54, 56, 58 - 60, 62, 72 - 75, 79 - 82, 84, 87, 90, 93, 95 - 98, 100 ja 101 yhdisteitä käytettäessä 100-%:inen kuolleisuusvaikutus.

5 Käyttöesimerkki 3

Meksikolaisen papukuoriaisen (*Epilachna varivestis*) toukkiin (L 3) kohdistuva vaikutus

 Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,1 %.
10 Näihin vaikutusainevalmisteisiin upotettiin primäärilehtiasteella olevat pensaspapukasvit (*Phaseolus vulgaris*).
Kutakin koejäsentä kohden asetettiin kaksi kasvinvartta, joissa oli yhteensä neljä primäärilehteä, vedellä täytettyihin lasimaljakkoihin ja suljettiin pleksilasisylintereihin.
15 Tämän jälkeen laskettiin pleksilasisylintereihin kulloinkin viisi meksikolaisen papukuoriaisen (*Epilachna varivestis*) toukkaa, jotka olivat 3. toukka-asteella ja pidettiin niissä kolmen päivän ajan pitkän päivän olosuhteissa. Kriteerinä vaikutuksen arvioinnille oli toukkien
20 kuolleisuus kolmen päivän kuluttua.

 Valmistusesimerkkien 2, 4, 5, 9, 11, 22, 24, 28, 33 ja 62 - 66 yhdisteitä käytettäessä saavutettiin kuvatussa kokeessa 100-%:inen kuolleisuusvaikutus.

Käyttöesimerkki 4

25 Egyptiläisen puuvillamadon (*Spodoptera littoralis*) toukkiin (L 2) kohdistuva tappava vaikutus

 Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,1 %. Näillä vaikutusainevalmisteilla ruiskutettiin kulloinkin härkäpavun (*Vicia faba*) lehdykkäpari sekä
30 egyptiläisen puuvillamadon (*Spodoptera littoralis*) toukkaa (L 2) kutakin koejäsentä kohti annostellen 4 mg ruiskuteliuosta cm² polystyreenipetrimaljoissa. Suljetut petrimaljat asetettiin sitten laboratoriossa pitkän päivän
35 olosuhteisiin kahden päivän ajaksi. Kriteerinä vaikutus-

sen arvioinnille oli toukkien kuolleisuus %:ina kahden päivän kuluttua.

Kuvatussa kokeessa saavutettiin valmistusesimerkkien 2, 3, 5, 9, 12, 17, 18, 21, 33-46, 49, 50, 52, 54, 58-60, 62, 64-70, 72, 75, 84, 90, 96, 98, 100 ja 101 yhdisteitä käytettäessä 100-%:inen kuolleisuusvaikutus.

Käyttöesimerkki 5

Egyptiläisen puuvillamadon (*Spodoptera littoralis*) muniin kohdistuva munia tuhoava vaikutus

10 Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,1 %. Näihin vaikutusainevalmisteisiin upotettiin yhden päivän ikäiset munat, jotka hedelmöitetyt perhosnaaraat olivat laskeneet suodatinpaperille, kunnes ne olivat täydellisesti
15 kostuneita ja ne asetettiin neljän päivän ajaksi laboratorioon pitkän päivän olosuhteisiin suljetuissa petrimaljoissa. Kriteerinä vaikutuksen arvioinnille oli prosentuaalinen kuoriutumisen estyminen käsittelemättömiin muniin verrattuna.

20 Käytettäessä valmistusesimerkkien 2, 4, 5, 64 -66, 72, 73, 77, 87, 90 ja 96 yhdisteitä saavutettiin kuvatussa kokeessa 100-%:inen kuoriutumisen estyminen.

Käyttöesimerkki 6

25 Vihreän pavunkehrääjäpunkin (*Tetranychus urticae*) liikkuviin kehitysvaiheisiin ja muniin kohdistuva tappava vaikutus

Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,1 %. Näillä vaikutusainevalmisteilla ruiskutettiin tippuvan
30 märeiksi primäärilehtiasteella olevat pensaspapukasvit (*Phaseolus vulgaris*), jotka olivat ruukuissa ja joihin oli keinotekoisesti tartutettu kehrääjäpukkeja (*Tetranychus urticae*), ja asetettiin 7 päivän ajaksi laboratorioon pitkän päivän olosuhteisiin. Tämän jälkeen arvioitiin
35 toisaalta liikkuvien kehitysvaiheiden kuolleisuus

sekä toisaalta munien kuolleisuus suurentavan suurennus-
lasin avulla käsittellemättömään kontrolliin verrattuna
prosentteina.

5 Kuvatussa kokeessa saavutettiin valmistusesimerk-
kien 11, 12, 13, 19, 23, 24, 66, 69, 74, 75, 82, 84, 87 ja
90- 96 yhdisteitä käytettäessä 100-%:inen, liikkuviin
kehitysvaiheisiin ja muniin kohdistuva kuolleisuus-vaiku-
tus.

Käyttöesimerkki 7

10 Ennaltaehkäisevän lehtikäsittelyn vaikutus ruskei-
siin riisikaskaisiin (Nilaparvata lugens Stål).

Lämpimässä kasvihuoneessa kasvatettiin riisintai-
mia (noin 15 kutakin ruukkua kohti) kolmannen lehden muo-
dostumiseen saakka ja sitten ruiskutettiin tippuvan mä-
15 riksi 0,1 % vaikuttavaa ainetta sisältävällä vesipitoisel-
la valmisteella. Ruiskutuskerrosten kuivuttua jokaisen ruu-
kun päälle pantiin läpinäkyvä sylinteri. Jokaiseen ruuk-
kuun asetettiin sitten noin 30 yksilöä ruskeita riisi-
kaskaita (Nilaparvata lugens). Sen jälkeen kun niitä oli
20 pidetty kahden päivän ajan kasvihuoneessa 26 °C:ssa, todettiin
kuolleiden kaskaiden osuus. Ottaen huomioon muutamat kä-
sittelemättä jääneet kontrolliruukut laskettiin vaikutus
tämän perusteella Abbot'in mukaan.

Täydellinen kuolleisuusaste saavutettiin käyttä-
25 mällä esimerkkien 4, 12, 19, 22, 24, 33, 35 - 46, 49 - 55, 59
- 62, 64 - 81, 83, 84, 90, 94 - 96 ja 114 yhdisteitä.

Käyttöesimerkki 8

Bophilus microplus'iin kohdistuva insektisidinen
vaikutus

30 Suodatinpaperi (9 cm Ø) kostutetaan 1 ml:lla tasa-
osaa testiaineen liuosta asetonissa käyttäen eri konsent-
raatioita. Kuivumisen jälkeen suodatinpaperit taitetaan
taitoksiksi, joihin asetetaan punkin toukkia (Boophilus
microplus) ja pidetään 48 tunnin ajan 25 °C:ssa suhteel-
35 lisen ilmankosteuden ollessa 80 %. Lopuksi todetaan touk-

kien prosentuaalinen kuolleisuus ja verrataan kontrollikokeisiin.

Kontrollikokeissa saatiin kuolleisuusarvoksi $< 5 \%$, kun taas esimerkkien 3, 32, 33, 37 - 46, 51 - 55, 57, 58, 60, 5 62 - 67, 69 - 72, 74, 76, 77 ja 79 - 81 yhdisteitä käytettäessä saatiin tulokseksi LC_{50} konsentraation ollessa 100 ppm tai sen alle.

Käyttöesimerkki 9

Insektisidinen vaikutus *Lucilia sericata*'an

10 1 ml tasaosaa testiaineen liuosta asetonissa levitetään eri konsentraatioita käyttäen puuvilla-dentaalirullille (1 x 2 cm), jotka ovat lasiputkissa (2 cm $\varnothing$ ja 5 cm pituus). Kuivumisen jälkeen näin käsitelty materiaali 15 kostutetaan 1 ml:lla ravintoliuosta, johon on sekoitettu lampaan villakärpäsien (*Lucilia sericata*) nuoria toukia. Sitten lasiputket suljetaan puuvillakorkilla ja pidetään 24 tunnin ajan $25^{\circ}C$:ssa.

Kokeiden tulokset osoittivat, että kontrollikokeissa kuolleisuus oli $< 5 \%$, kun taas esimerkkien 32 - 35, 20 37 - 46, 51 - 55, 57, 58, 60 - 67, 69 - 72, 74, 76, 77 ja 79 - 81 yhdisteitä käytettäessä saavutettiin LC_{50} konsentraation ollessa 100 ppm tai sen alle.

Käyttöesimerkki 10

Insektisidinen vaikutus *Musca domestica*'an

25 Tasaosat testiaineen liuosta asetonissa levitetään eri konsentraatioita käyttäen suodatinpaperille (9 cm $\varnothing$) petrimaljoissa (9 cm $\varnothing$), joissa on kellolasi-kansi. Sen jälkeen kun liuotin on haihdutettu, asetetaan näin käsiteltyt pinnat yhdessä ainoastaan asetonilla 30 käsiteltyjen kontrollikokeiden kanssa alttiiksi kehittyneille huonekärpäksille (*Musca domestica*) ja pidetään 24 tunnin ajan $22^{\circ}C$:ssa. Prosentuaalinen kuolleisuus määritetään lopuksi laskemalla.

Kontrollikokeissa kuolleisuus oli $< 5 \%$, kun taas 35 esimerkkien 32, 39, 40, 43, 44 ja 66 yhdisteillä saavutettiin LC_{50} annostuksen ollessa 400 mg/m^2 tai sen alle.

Käyttöesimerkki 11

Insektisidinen vaikutus *Blattella germanica*'an

5 Tasaosat testiaineen liuosta asetonissa levitetään eri konsentraatioita käyttäen lasilevyille (10 x 10 cm). Sen jälkeen kun liuotin on haihdutettu asetetaan näin käsitellyt pinnat yhdessä ainoastaan asetonilla käsiteltyjen kontrollikokeiden kanssa alttiiksi ruskakan (*Blattella germanica*) nuorille toukolle (L 2) siten, että niitä pidetään polytetrafluorietyleenillä käsiteltyjen lasirenkaiden (6 cm Ø) avulla käsitellyllä pinnalla 24 tunnin ajan 22 °C:ssa. Hyönteisten prosentuaalinen kuolleisuus määritetään lopuksi laskemalla.

15 Kontrollikokeissa kuolleisuus oli <5 %, kun taas esimerkkien 3, 32, 33, 37 - 46, 51, 55 - 57, 58, 60 - 62, 67, 69 - 72, 74, 76, 77 ja 79 - 81 yhdisteillä saavutettiin LC₅₀ annostuksen ollessa 100 mg/m² tai sen alle.

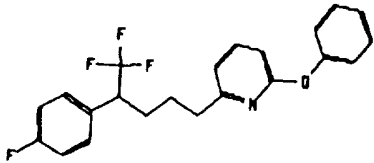
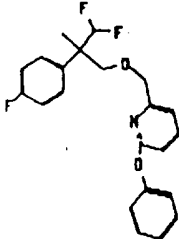
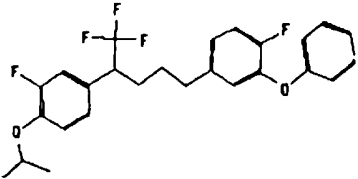
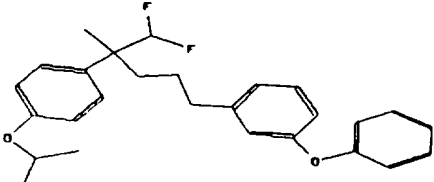
Vertailukoe-esimerkki

**Vihreän pavunkehrääjäpunkin (*Tetranychus urticae*)
liikkuviin muotoihin ja muniin kohdistuva tappava
vaikutus**

- 5 Esillä olevan keksinnön mukaisia yhdisteitä ja EP-
patenttijulkaisujen 179 018 ja 191 173 mukaisia yhdisteitä
käytettiin vesipitoisina emulsioina, joissa vaikuttavan
aineen pitoisuus oli 0,1 %. Näillä valmisteilla ruiskutet-
tiin tippuvan märiksi primäärilehtiasteella olevat pensas-
10 papukasvit (*Phaseolus vulgaris*), joihin oli keinotekoisesti
tartutettu kehrääjäpunkkeja (*Tetranychus urticae*), ja
kasvit altistettiin seitsemän päivän ajaksi laboratoriossa
pitkän päivän olosuhteisiin. Tämän jälkeen arvioitiin toi-
saalta liikkuvien muotojen ja toisaalta munien kuolleisuus
15 prosentissa suurennuslasin avulla verrattuna käsittele-
mättömiin kontrolleihin.

Tulokset esitetään taulukossa I

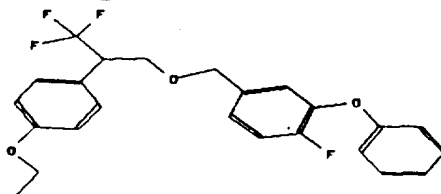
Taulukko I

Yhdiste	Aktiivisuus-%	
	Liikkuvat muodot	Munat
Keksinnön esimerkin 90 mukainen yhdiste	100	100
		
EP-julkaisun 179 018 esimerkin 11 mukainen yhdiste	93	94
		
Keksinnön esimerkin 75 mukainen yhdiste	100	100
		
EP-julkaisun 191 723 esimerkin 8 mukainen yhdiste	100	0
		

Keksinnön esimerkin 66
mukainen yhdiste

100

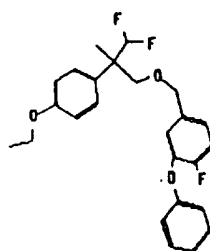
100



EP-julkaisun 179 018
esimerkin 9 mukainen
yhdiste

75

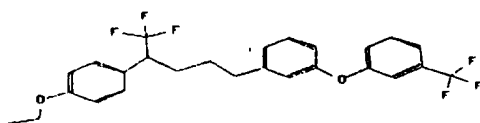
25



Keksinnön esimerkin 94
mukainen yhdiste

100

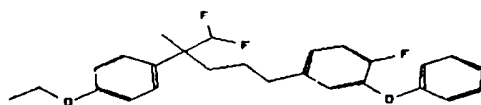
100



EP-julkaisun 191 723
esimerkin 1 mukainen
yhdiste

100

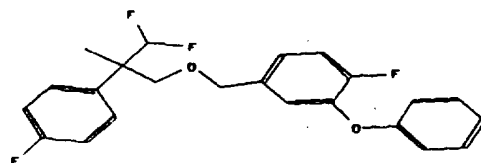
0



EP-julkaisun 179 018
esimerkin 6 mukainen
yhdiste

100

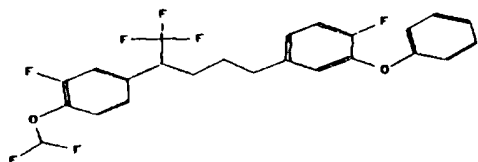
0



Keksinnön esimerkin 74
mukainen yhdiste

100

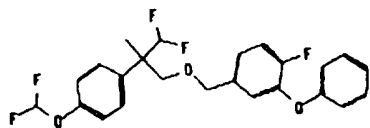
100



EP-julkaisun 179 018
esimerkin 23 mukainen
yhdiste

100

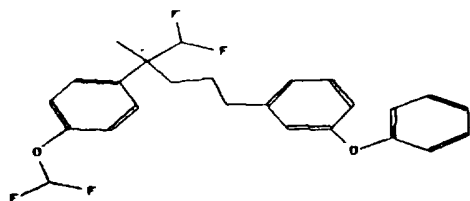
0



EP-julkaisun 191 723
esimerkin 12 mukainen
yhdiste

100

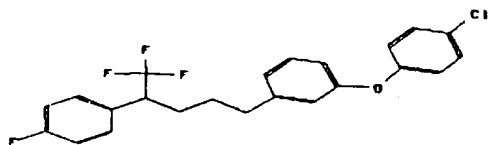
0



Keksinnön esimerkin 84
mukainen yhdiste

100

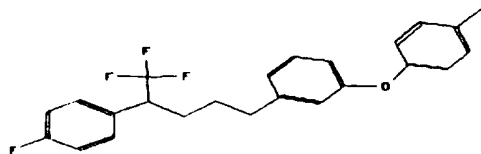
100



Keksinnön esimerkin 87
mukainen yhdiste

100

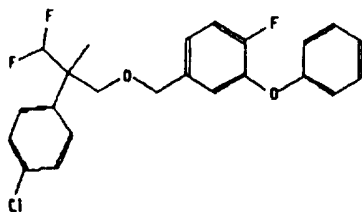
100



EP-julkaisun 179 018
esimerkin 1 mukainen
yhdiste

95

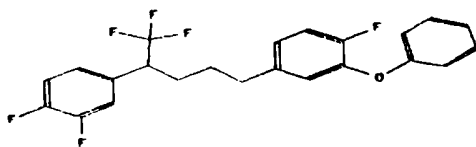
40



Keksinnön esimerkin 69
mukainen yhdiste

100

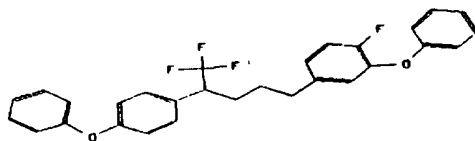
100



Keksinnön esimerkin 82
mukainen yhdiste

100

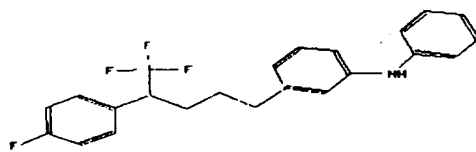
100



Keksinnön esimerkin 91
mukainen yhdiste

100

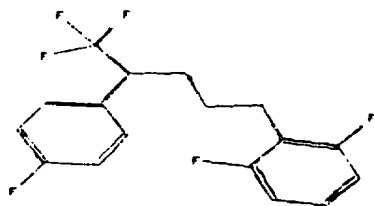
100



Keksinnön esimerkin 92
mukainen yhdiste

100

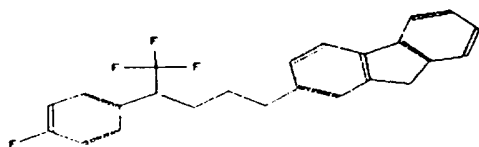
100



Keksinnön esimerkin 93
mukainen yhdiste

100

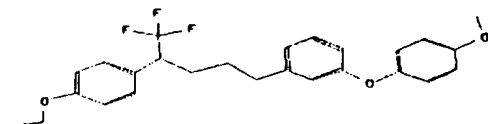
100



Keksinnön esimerkin 95
mukainen yhdiste

100

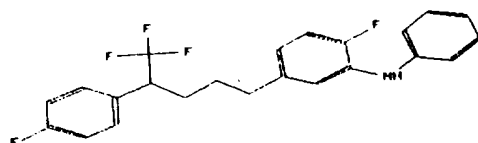
100



Keksinnön esimerkin 96
mukainen yhdiste

100

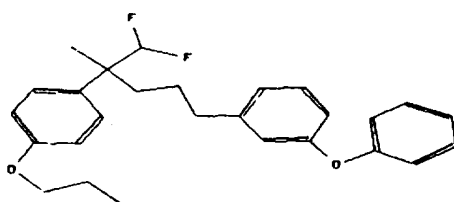
100



EP-julkaisun 191 723
esimerkin 7 mukainen
yhdiste

100

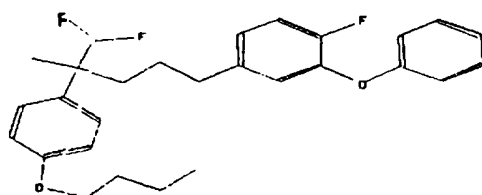
0



EP-julkaisun 191 723
esimerkin 19 mukainen
yhdiste

100

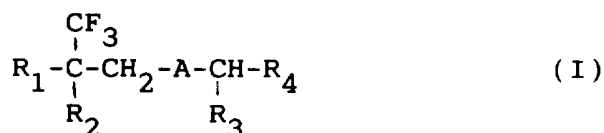
0



Patenttivaatimukset

1. Alkaani- ja alkoksialkaanijohdannaiset, t u n -
n e t u t siitä, että niillä on kaava

5



10 jossa

A on CH₂ ja

R₁ on fenyyli, 3,4-metyleenidioksifenyyli, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naftyyli, 5-indanyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä C₁₋₄-alkyyli-, trifluorimetyyli-,
15 C₁₋₄-alkoksi-, halogeeni-C₁₋₄-alkoksi-, halogeenimetyylisulfonyylioksi-, 2,2-dikloorivinyylioksi-, halogeeni-, C₂₋₄-alkenylioksi-, C₂₋₄-alkynylioksi-, difluorisyklopropyyli-
metoksi-, dikloorisyklopropyyli- tai fenoksisubstituentilla, tai fenyyli, joka
20 on substituoitu kahdella samanlaisella tai erilaisella fluori-, C₁₋₄-alkoksi- tai halogeeni-C₁₋₄-alkoksisubstituentilla,

R₂ on vety tai metyyli,

R₃ on vety ja

25

R₄ on fenoksifenyyli, 4-halogeeni-3-fenoksifenyyli, 3-(4-halogeenifenoksi)fenyyli, 3-(3,4-dikloorifenoksi)fenyyli, 3-(4-metoksifenoksi)fenyyli, pentafluorifenyyli, 3-(4-C₁₋₄-alkyyli-
fenoksi)fenyyli, monofluorifenyyli, difluorifenyyli, (2-fluorietoksi)fenyyli, 3-(3-trifluorimetyyli-
30 fenoksi)fenyyli, dimetyyliaminofenyyli, metoksifenyyli, trifluorimetyylifenyyli, tetrafluorietoksifenyyli, anilino-
fenyyli, fluorenyyli, anilino-4-fluorifenyyli, fenoksi-
pyridyyli, 3,4-metyleenidioksifenyyli, 2,3-metyleenidiok-
sifenyyli tai 4-etoksi-2,3,5,6-tetrafluorifenyyli, tai

35

A on O ja

R_1 on 3-fluori-4-metoksifenyyli, 3-fluori-4-etoksifenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä C_{1-4} -alkoksi- tai halogeeni- C_{1-4} -alkoksiryhmällä,

R_2 on metyyli,

5 R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli, N-metyylanilinofenyyli, dikloorifenyyli tai fenoksipyridyyli, tai

A on O ja

10 R_1 on fenyyli tai yhdellä halogeeniatomilla tai C_{1-4} -alkoksiryhmällä substituoitu fenyyli,

R_2 on vety,

R_3 on vety ja

15 R_4 on fenoksifenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli, fenoksipyridyyli tai 2-fluorietoksifenyyli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset alkaani- ja alkoksialkaanijohdannaiset, joilla on yleinen kaava I, tunnetut siitä, että

A on CH_2 ja

20 R_1 on kloorifenyyli, bromifenyyli, fluorifenyyli, metyylifenyyli, metoksifenyyli, etoksifenyyli, difluorimetoksifenyyli, etoksifluorifenyyli tai trifluorietoksifenyyli,

R_2 on vety tai metyyli,

25 R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli tai fenoksipyridyyli, tai

A on happi ja

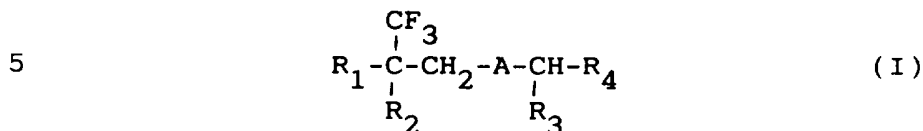
30 R_1 on metoksifenyyli, etoksifenyyli, difluorimetoksifenyyli tai difluorietoksifenyyli,

R_2 on metyyli,

R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, (2-fluorietoksi)fenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli tai fenoksipyridyyli.

3. Menetelmä alkaanijohdannaisten valmistamiseksi, joilla on yleinen kaava



jossa

A on CH₂ ja

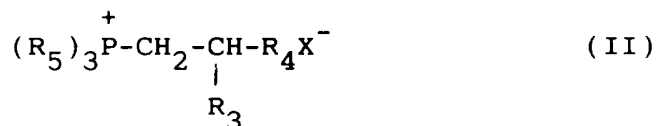
R₁ on fenyyli, 3,4-metyleenidioksifenyyli, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naftyyli, 5-indanyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä C₁₋₄-alkyyli-, trifluorimetyyli-, C₁₋₄-alkoksi-, halogeeni-C₁₋₄-alkoksi-, halogeenimetyylisulfonyylioksi-, 2,2-dikloorivinyylioksi-, halogeeni-, C₂₋₄-alkenylioksi-, C₂₋₄-alkynylioksi-, difluorisyklopropyyli-metoksi-, dikloorisyklopropyyli-metoksi-, difluorisyklopropyylioksi- tai fenoksisubstituentilla, tai fenyyli, joka on substituoitu kahdella samanlaisella tai erilaisella fluori-, C₁₋₄-alkoksi- tai halogeeni-C₁₋₄-alkoksisubstituentilla,

R₂ on vety tai metyyli,

R₃ on vety ja

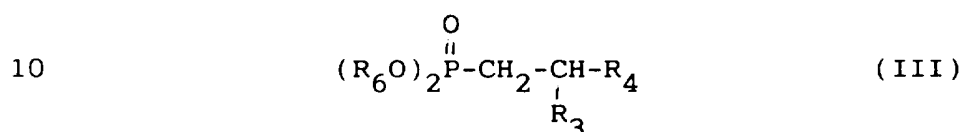
R₄ on fenoksifenyyli, 4-halogeeni-3-fenoksifenyyli, 3-(4-halogeenifenoksi)fenyyli, 3-(3,4-dikloorifenoksi)fenyyli, 3-(4-metoksifenoksi)fenyyli, pentafluorifenyyli, 3-(4-C₁₋₄-alkyyli-fenoksi)fenyyli, monofluorifenyyli, difluorifenyyli, (2-fluorietoksi)fenyyli, 3-(3-trifluorimetyyli-fenoksi)fenyyli, dimetyyliaminofenyyli, metoksifenyyli, trifluorimetyylifenyyli, tetrafluorietoksifenyyli, anilino-fenyyli, fluorenyyli, anilino-4-fluorifenyyli, fenoksi-pyridyyli, 3,4-metyleenidioksifenyyli, 2,3-metyleenidioksifenyyli tai 4-etoksi-2,3,5,6-tetrafluorifenyyli, t u n n e t t u siitä, että

a) yhdisteet, joilla on yleinen kaava



5

tai yleinen kaava



10

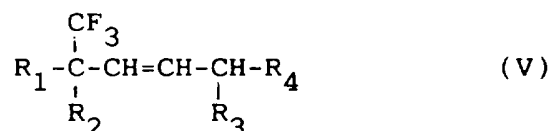
saatetaan reagoimaan ensin emäksen kanssa ja sitten yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen kaava

15



20

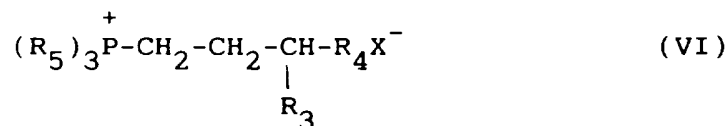
jolloin saadaan yhdisteet, joilla on yleinen kaava



25

ja nämä yhdisteet pelkistetään halutuiksi tuotteiksi, tai
b) yhdisteet, joilla on yleinen kaava

30

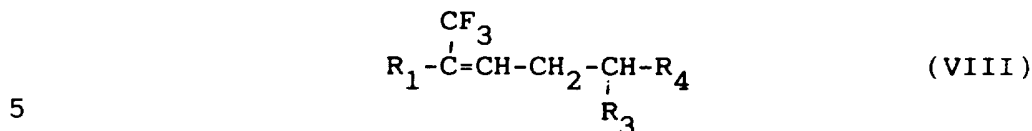


35

saatetaan reagoimaan ensin emäksen kanssa ja sitten yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen kaava

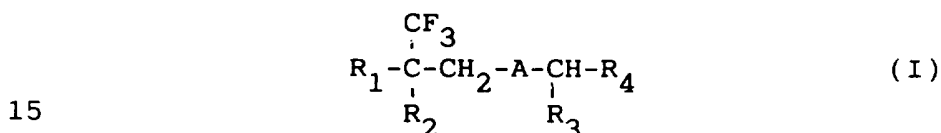


jolloin saadaan yhdisteet, joilla on yleinen kaava



ja nämä yhdisteet pelkistetään halutuiksi tuotteiksi, jolloin R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 merkitsevät samaa kuin edellä, R_5 on alkyyli tai fenyyli, R_6 on alkyyli ja X on halogeeni.

4. Menetelmä alkoksialkaani johdannaisten valmistamiseksi, joilla on yleinen kaava



jossa A on O ja

R_1 on 3-fluori-4-metoksifenyyli, 3-fluori-4-etoksifenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä C_{1-4} -alkoksi- tai halogeeni- C_{1-4} -alkoksiryhmällä,

R_2 on metyyli,

R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli, N-metyylanilinofenyyli, dikloorifenyyli tai fenoksi-
pyridyyli, tai

A on O ja

R_1 on fenyyli tai yhdellä halogeeniatomilla tai C_{1-4} -alkoksiryhmällä substituoitu fenyyli,

R_2 on vety,

R_3 on vety ja

R_4 on fenoksifenyyli, (2-fluorietoksi)fenyyli, 4-fluori-3-fenoksifenyyli, fenoksi-
pyridyyli tai 2-fluori-
etoksifenyyli, t u n n e t t u siitä, että

yhdisteet, joilla on yleinen kaava



- 5 saatetaan reagoimaan yhdisteiden kanssa, joilla on yleinen kaava



10

emäksen läsnäollessa ja liuotinta käyttäen, jolloin R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 merkitsevät samaa kuin edellä ja Z on halogeeni, metaanisulfonaatti tai tolueenisulfonaatti.

- 15 5. Hyönteisten ja punkkien torjunta-aineet, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät vähintään yhtä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista yhdistettä.

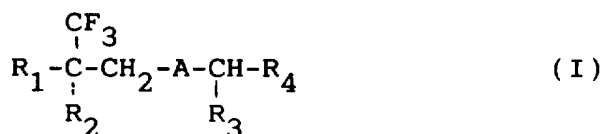
6. Patenttivaatimuksen 5 mukaiset hyönteisten ja punkkien torjunta-aineet seoksena kantaja- ja/tai apuainneiden kanssa.

- 20 7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisten yhdisteiden käyttö hyönteisten ja punkkien torjumiseksi.

Patentkrav

1. Alkan- och alkoxyalkanderivat, k ä n n e -
t e c k n a d e därav, att de har formeln

5



10 i vilken

A är CH₂ och

R₁ är fenyl, 3,4-metylendioxyfenyl, 5,6,7,8-tetra-
hydro-2-naftyl, 5-indanyl eller fenyl, som har substitue-
rats med en C₁₋₄-alkyl-, trifluormetyl-, C₁₋₄-alkoxy-, halo-
gen-C₁₋₄-alkoxy-, halogenmetylsulfonyloxy-, 2,2-diklorvinyl-
oxy-, halogen-, C₂₋₄-alkenyloxy-, C₂₋₄-alkynyloxy-, difluor-
cyklopropylmetoxy-, diklorcykloproylimetox-, difluorcyk-
lopropyloxy- eller fenoxysubstituent, eller fenyl, som har
substituerats med två lika eller olika fluor-, C₁₋₄-alkoxy-
eller halogen-C₁₋₄-alkoxysubstituent, 20

R₂ är väte eller metyl,

R₃ är väte och

R₄ är fenoxifyenyl, 4-halogen-3-fenoxifyenyl, 3-(4-
halogenfenoxi)fenyl, 3-(3,4-diklorfenoxi)fenyl, 3-(4-met-
oxyfenoxi)fenyl, pentafluorfenyl, 3-(4-C₁₋₄-alkylfenoxi)-
fenyl, monofluorfenyl, difluorfenyl, (2-fluorifenoxi)fe-
nyl, 3-(3-trifluormetylfenoxi)fenyl, dimetylamino-
fenyl, metoxyfenyl, trifluormetylfenyl, tetrafluoretoxyfenyl,
anilinofenyl, fluorenyl, anilino-4-fluorfenyl, fenoxypyri-
dyl, 3,4-metylendioxyfenyl, 2,3-metylendioxyfenyl eller
4-etoxy-2,3,5,6-tetrafluorfenyl, eller

A är O och

R₁ är 3-fluor-4-metoxifyenyl, 3-fluor-4-etoxyfenyl
eller fenyl, som har substituerats med en C₁₋₄-alkoxy- el-
ler halogen-C₁₋₄-alkoxygrupp, 35

R₂ är metyl,

R₃ är väte och

R₄ är fenoxifyfenyl, 4-fluor-3-fenoxifyfenyl, N-metyl-anilinofenyl, diklorfenyl eller fenoxypyridyl, eller

5 A är O och

R₁ är fenyl eller med en halogenatom eller en C₁₋₄-alkoxygrupp substituerad fenyl,

R₂ är väte,

R₃ är väte och

10 R₄ är fenoxifyfenyl, 4-fluor-3-fenoxifyfenyl, fenoxypyridyl eller 2-fluoretoxyfenyl.

2. Alkan- och alkoxyalkanderivat enligt patentkravet 1 med den allmänna formeln I, k ä n n e t e c k n a d e därav, att

15 A är CH₂ och

R₁ är klorfenyl, bromfenyl, fluorfenyl, metylfenyl, metoxyfenyl, etoxyfenyl, difluormetoxifyfenyl, etoxyfluorfenyl eller trifluoretoxyfenyl,

R₂ är väte eller metyl,

20 R₃ är väte och

R₄ är fenoxifyfenyl, 4-fluor-3-fenoxifyfenyl eller fenoxypyridyl, eller

A är väte och

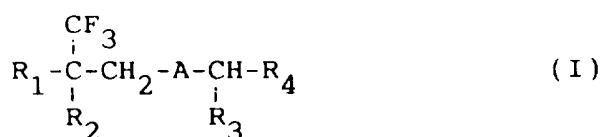
R₁ är metoxyfenyl, etoxyfenyl, difluormetoxifyfenyl
25 eller difluoretoxyfenyl,

R₂ är metyl,

R₃ är väte och

R₄ är fenoxifyfenyl, (2-fluorfenoxi)fenyl, 4-fluor-3-fenoxifyfenyl eller fenoxypyridyl.

30 3. Förfarande för framställning av alkanderivat med den allmänna formeln



i vilken

A är CH₂ och

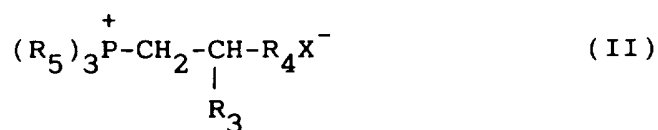
R₁ är fenyl, 3,4-metylendioxyfenyl, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naftyl, 5-indanyl eller fenyl, som har substituerats med en C₁₋₄-alkyl-, trifluormetyl-, C₁₋₄-alkoxy-, halogen-C₁₋₄-alkoxy-, halogenmetylsulfonyloxy-, 2,2-diklorvinyl-oxy-, halogen-, C₂₋₄-alkenyloxy-, C₂₋₄-alkynyloxy-, difluorcyklopropylmetoxy-, diklorcyklopropylmetoxy-, difluorcyklopropyloxy- eller fenoxysubstituent, eller fenyl, som har substituerats med två lika eller olika fluor-, C₁₋₄-alkoxy- eller halogen-C₁₋₄-alkoxysubstituent, eller

R₂ är väte eller metyl,

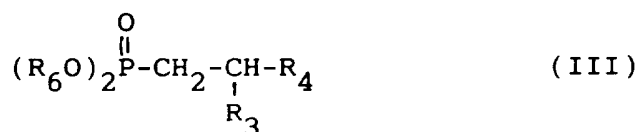
R₃ är väte och

R₄ är fenoxymetyl, 4-halogen-3-fenoxymetyl, 3-(4-halogenfenoxymetyl)fenyl, 3-(3,4-diklorfenoxymetyl)fenyl, 3-(4-metoxymetyl)fenyl, pentafluorfenyl, 3-(4-C₁₋₄-alkylfenoxymetyl)fenyl, monofluorfenyl, difluorfenyl, (2-fluorfenoxymetyl)fenyl, 3-(3-trifluormetylfenoxymetyl)fenyl, dimetylaminofenyl, metoxymetyl, trifluormetylfenyl, tetrafluoretoxyfenyl, anilino-fenyl, fluorenyl, anilino-4-fluorfenyl, fenoxypyridyl, 3,4-metylendioxyfenyl, 2,3-metylendioxyfenyl eller 4-etoxy-2,3,5,6-tetrafluorfenyl, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att

a) föreningar med den allmänna formeln



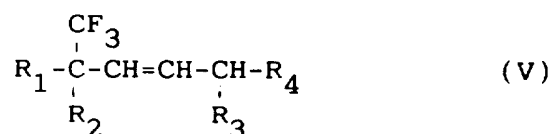
eller den allmänna formeln



bringas att reagera först med en bas och därefter med föreningar med den allmänna formeln



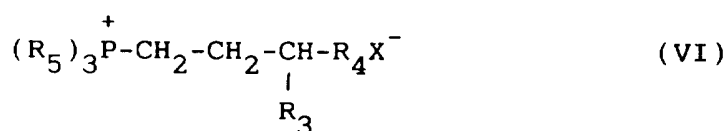
5 varvid föreningar erhålls med den allmänna formeln



10

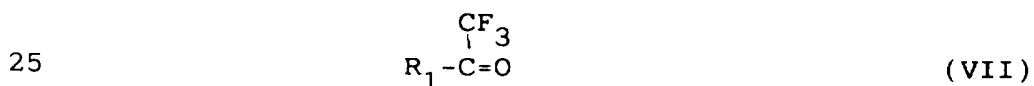
och dessa föreningar reduceras till önskade produkter, eller

b) föreningar med den allmänna formeln



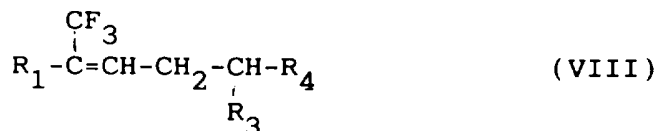
20

bringas att reagera först med en bas och därefter med föreningar med den allmänna formeln



25

varvid föreningar erhålls med den allmänna formeln

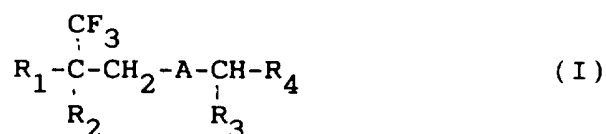


30

och dessa föreningar reduceras till önskade produkter, varvid R_1 , R_2 , R_3 och R_4 betyder detsamma som ovan, R_5 är alkyl eller fenyl, R_6 är alkyl och X är halogen.

35

4. Förfarande för framställning av alkoxyalkanderivat med den allmänna formeln



5 i vilken A är O och

R_1 är 3-fluor-4-metoxifenyl, 3-fluor-4-etoxifenyl eller fenyl, som har substituerats med en C_{1-4} -alkoxy- eller halogen- C_{1-4} -alkoxygrupp,

R_2 är metyl,

10 R_3 är väte och

R_4 är fenoxifenyl, 4-fluor-3-fenoxifenyl, N-metylanilinofenyl, diklorfenyl eller fenoxypyridyl, eller

A är O och

15 R_1 är fenyl eller med en halogenatom eller en C_{1-4} -alkoxygrupp substituerad fenyl,

R_2 är väte,

R_3 är väte och

R_4 är fenoxifenyl, (2-fluorfenoxi)fenyl, 4-fluor-3-fenoxifenyl, fenoxypyridyl eller 2-fluoretoxifenyl,

20 k ä n n e t e c k n a t därav, att

föreningar med den allmänna formeln



25

bringas att reagera med föreningar med den allmänna formeln

30



35

i närvaro av en bas och under användning av ett lösningsmedel, varvid R_1 , R_2 , R_3 och R_4 betyder detsamma som ovan och Z är halogen, metansulfonat eller toluensulfonat.

5. Bekämpningsmedel för insekter och fästingar, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller åtminstone en förening enligt patentkravet 1 eller 2.

5 6. Bekämpningsmedel för insekter och fästingar enligt patentkravet 5 som blandning med bärar- och/eller hjälpmedel.

7. Användning av föreningar enligt patentkravet 1 eller 2 för bekämpning av insekter och fästingar.