

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 801786 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 801786

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.06.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.06.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

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

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

05.06.1979 DE P_2922759.6

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Stetter, Jörg, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Brandes, Wilhelm, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

N-oksi-iminoalkyyli-anilideja, menetelmiä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö fungisideina.

N-oxiiminoalkyl-anilider, förfarande för deras framställning samt användningen av dessa som fungicider.

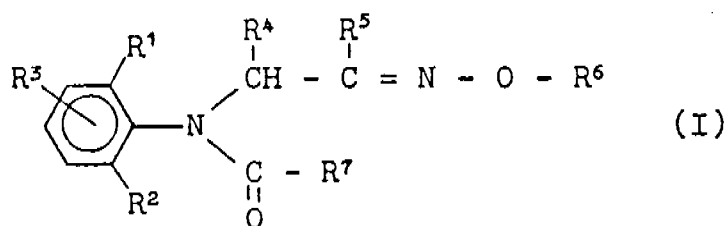
Bayer Aktiengesellschaft; Leverkusen, Länsi-Saksa

N-oksi-iminoalkyyli-anilideja, menetelmiä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö fungisideina - N-oxiiminoalkyl-anilider, förfarande för deras framställning samt användningen av dessa som fungicider

Tämä keksintö koskee uusia N-oksi-iminoalkyylianilideja, useita menetelmiä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttöä sienenmyrkyinä.

On jo tunnettua, että halogeeniasetanilideja, kuten esimerkiksi N-klooriasetyyli-N-(2-etyyli-6-metyylifenyyli)-alaniinimetyyliestereitä voidaan käyttää hyvällä menestyksellä sienien aiheuttamien kasvitautien torjuntaan (vrt. DE-OS 23 50 944). Niiden vaikutus ei kuitenkaan, etenkin pienin käyttömäärin ja -konsentraatioin, erityisesti varsinkaan Phytophthora-lajien torjunnassa, ole osoittautunut aina täysin tyydyttäväksi.

Keksittiin uusia N-oksi-iminoalkyyli-anilideja, joiden yleiskaava on



jossa

R^1 vastaa vetyä, alkyyliä tai halogeenia,
 R^2 vastaa vetyä tai alkyyliä,
 R^3 vastaa vetyä tai alkyyliä,
 R^4 vastaa vetyä tai alkyyliä,
 R^5 vastaa vetyä tai alkyyliä,
 R^6 vastaa vetyä, alkyyliä, alkenyyliä, alkinyyliä, alkoksi-
 alkyyliä, alkyylitioalkyyliä tai mahdollisesti substituoitua aralkyy-
 liä ja

R^7 vastaa furyyliä, tetrahydrofuryyliä, tiofenyyliä, tetra-
 hydrotiofenyyliä; mahdollisesti alkyylisubstituentin sisältävää
 isoksatsolyyliä; mahdollisesti syaano- tai tiosyaano-substituentin
 sisältävää alkyyliä, alkenyyliä ja alkinyyliä; dihalogeenialkyyliä,
 sykloalkyyliä; samoin kuin ryhmiä $-\text{CH}_2\text{Az}$, $-\text{CH}_2-\text{OR}^8$, $-\text{CH}_2-\text{SR}^8$, $-\text{OR}^8$,
 $-\text{SR}^8$, $-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{R}^8$, $-\text{COOR}^8$ ja $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , joissa

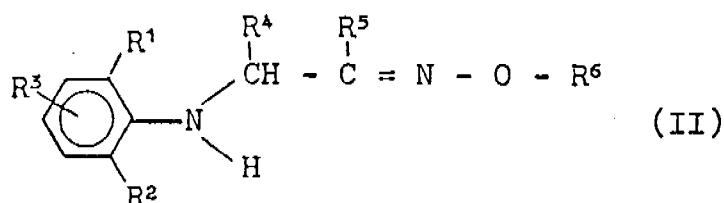
R^8 vastaa mahdollisesti substituoitua alkyyliä, alkenyyliä,
 alkinyyliä ja alkoksialkyyliä, ja

Az vastaa pyratsol-1-yyliä, 1,2,4-triatsol-1-yyliä ja imidat-
 sol-1-yyliä.

Kaavan (I) mukaiset yhdisteet voivat esiintyä syn- tai anti-
 muodossa; pääasiallisesti niitä muodostuu molempien muotojen seok-
 sina.

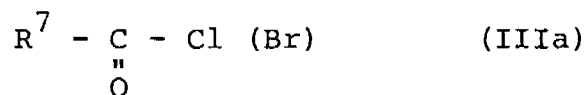
Edelleen keksittiin, että kaavan (I) mukaisia N-oksi-imino-
 alkyylanilideja saadaan, jos

a) aniliinoalkyylioksiimi-eetterien, joiden kaava on

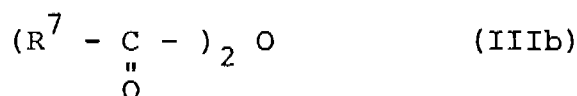


jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 on edellä mainittu merkitys,

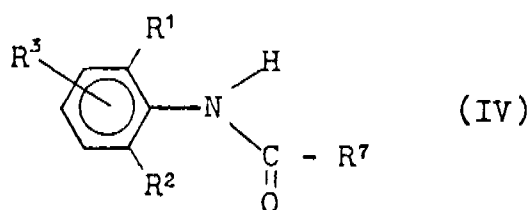
annetaan reagoida happokloridien tai -bromidien tai -anhydridien kanssa, joiden kaavat ovat



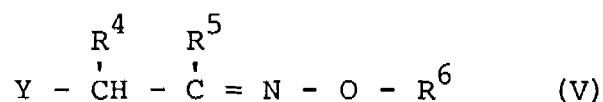
tai



joissa R^7 :llä on edellä mainittu merkitys,
laimentimen ja mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai
b) anilidien, joiden kaava on



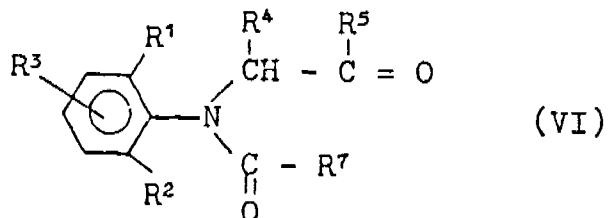
jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 ja R^7 on edellä mainittu merkitys,
annetaan reagoida substituoitujen oksiimi-eetterien kanssa, joiden kaava on



jossa R^4 :llä, R^5 :llä ja R^6 :lla on edellä mainittu merkitys ja
Y vastaa halogeenia, mesylaatti- tai tosyylaatti-tähdettä,

happoa sitovan aineen läsnäollessa ja mahdollisesti laimentimen läsnäollessa, tai

c) N-substituoitujen anilidien, joiden kaava on

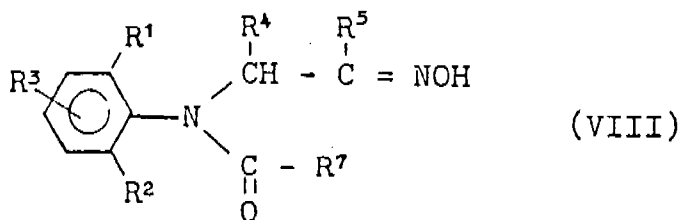


jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^7 on edellä mainittu merkitys, annetaan reagoida hydroksyyliamiini-(johdannaisten), joiden kaava on



jossa R^6 :lla on edellä mainittu merkitys, suolojen kanssa laimentimen läsnäollessa ja happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

d) oksiimien, joiden kaava on



jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^7 on edellä mainittu merkitys, alkalisuolojen annetaan reagoida yhdisteiden kanssa, joiden kaava on

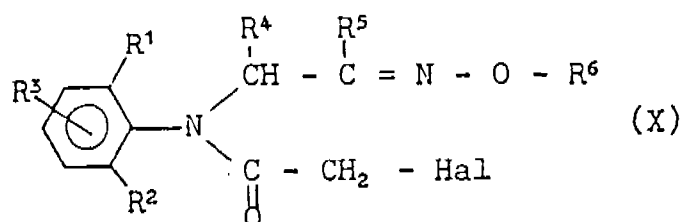


jossa R^9 vastaa alkyyliä, alkenyyliä, alkinyyliä, alkoksi-alkyyliä, alkyylitioalkyyliä tai mahdollisesti substituotua aralkyyliä ja

X vastaa klooria, bromia, mesyyliä, tosyyliä tai metoksisulfonyylioksia,

orgaanisen laimentimen läsnäollessa tai kaksifaasisen orgaanisen aineen ja veden seoksen läsnäollessa faasinsiirtokatalyytin läsnäollessa, jolloin in situ muodostuu kaavan (VIII) mukaisten oksiimien alkalisuoloja, tai

e) halogeeniasetanilidien, joiden kaava on



jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 on edellä mainittu merkitys ja

Hal vastaa klooria, bromia tai jodia, annetaan reagoida yhdisteiden kanssa, joiden kaava on

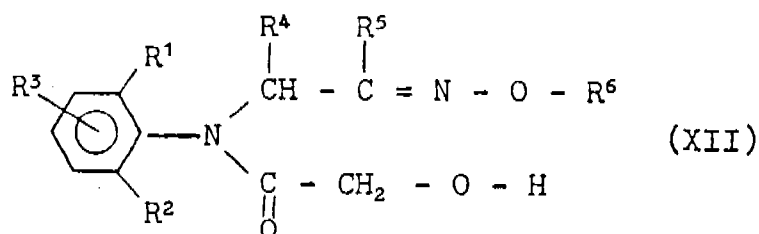


jossa B vastaa vetyä tai alkalimetallia ja

R^{10} vastaa ryhmää Az ja ryhmiä $-\text{OR}^8$ tai $-\text{SR}^8$,

laimentimen läsnäollessa ja mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

f) hydroksiasetanilidien, joiden kaava on



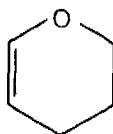
jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 on edellä mainittu merkitys,

(1) mahdollisesti alkalimetallilla aktivoinnin jälkeen, annetaan reagoida halogenidien kanssa, joiden kaava on



jossa vastineella Hal on edellä mainittu merkitys ja R^{11} vastaa tähdettä R^8 samoin kuin ryhmää $-\text{SO}_2R^8$, jossa R^8 :lla on edellä mainittu merkitys, laimentimen läsnäollessa ja mahdollisessi happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

(2) annetaan reagoida dihydropyraanin kanssa, jonka kaava on



(XIV)

laimentimen läsnäollessa ja mahdollisesti katalyytin läsnäollessa.

Uusilla N-oksi-iminoalkyyli-anilideilla on voimakkaita sienemyrkkyominaisuuksia. Tällöin keksinnön mukaisilla yhdisteillä osoittautuu olevan yllättäen huomattavasti suurempi vaikutus kuin nykyisen tekniikan tuntemalla N-klooriasetyyli-N-(2-etyyli-6-metyylifenyyli)-alaniiniesterillä, joka kemiallisesti ja vaikutustapansa puolesta on lähellä edellä mainittuja yhdisteitä. Keksinnön mukaiset aineet merkitsevät siten teknillistä parannusta.

Kaava (I) määrittelee yleisesti keksinnön mukaiset N-oksi-iminoalkyylianilidit. Tässä kaavassa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 vastaavat lähinnä vetyä ja suoraketjuista tai sivuketjuista alkyyliä, jossa on 1-4 hiiliatomia. R^1 vastaa lisäksi lähinnä halogeenia, kuten erityisesti fluoria, klooria tai bromia. R^6 vastaa lähinnä vetyä, suoraketjuista tai sivuketjuista alkyyliä, jossa on 1-4 hiiliatomia, alkenyyliä ja alkinyyliä, joissa kummassakin on 2-4 hiiliatomia,

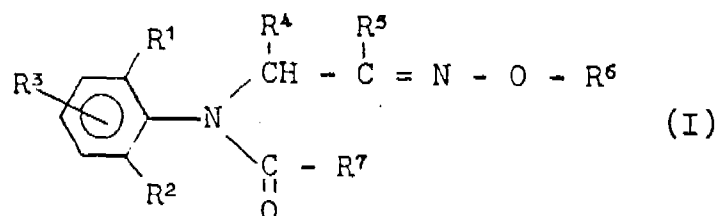
alkoksialkyyliä ja alkyyllitioalkyyliä, joiden kummankin alkyyli-osassa on 1-4 hiiliatomia ja alkoksi- tai alkyyllitio-osassa 1-4 hiiliatomia, samoin kuin mahdollisesti substituoitua aralkyyliä, jonka aryyliosassa on 6-10 hiiliatomia ja alkyyliosassa 1-2 hiiliatomia, kuten erityisesti bentsyyliä, jolloin substituentteina tulevat kysymykseen lähinnä: halogeeni, suora- tai sivuketjuinen alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia, halogeenialkyyli, jossa on 1-2 hiiliatomia ja 1,5 halogeeniatomia, jolloin halogeeneina mainittakoon lähinnä fluori ja kloori, alkoksi ja alkyyllitio, joissa kummassakin on 1-2 hiiliatomia, samoin kuin syaano ja nitro.

R^7 vastaa lähinnä furyyliä, tetrahydrofuryyliä, tiofenyyliä, tetrahydrotiofenyyliä, mahdollisesti metyyli- tai etyyli-substituentin sisältävää isoksatsolyyliä samoin kuin mahdollisesti syaano- tai tiosyaano-substituentin sisältävää alkyyliä, jossa on 1-4 hiiliatomia ja alkenyyliä samoin kuin alkinyyliä, joissa kummassakin on 2-4 hiiliatomia; edelleen lähinnä dihalogeenialkyyliä, jossa on 1-2 hiiliatomia, jolloin halogeeniatomeina mainittakoon lähinnä fluori ja kloori, ja sykloalkyyliä, jossa on 3-7 hiiliatomia, samoin kuin ryhmiä $-CH_2-Az$, $-CH_2-OR^8$, $-CH_2-SR^8$, $-OR^8$, $-SR^8$, $-CH_2-OSO_2R^8$, $-COOR^8$ ja $-CH_2-O$  .

Az vastaa tällöin lähinnä pyratsol-1-yyliä, 1,2,4-triatsol-1-yyliä ja imidatsol-1-yyliä. R^8 vastaa lähinnä mahdollisesti halogeeni-, erityisesti fluori-, kloori- ja bromi-, syaano- ja tiosyaano-substituentin sisältävää alkyyliä, jossa on 1-4 hiiliatomia ja alkenyyliä samoin kuin alkinyyliä, joissa kummassakin on 2-4 hiiliatomia ja alkoksialkyyliä, jonka kussakin alkyyliosassa on 1-4 hiiliatomia. Aivan erityisen ensisijaisia ovat kaavan (I) mukaiset substituoidut N-oksi-iminoalkyyli-anilidit, joissa R^1 , R^2 ja R^3 vastaavat vetyä, metyyliä, etyyliä, isopropyyliä, se.-butyyliä ja tert.-butyyliä; R^1 vastaa lisäksi klooria tai bromia; R^4 vastaa vetyä, metyyliä tai etyyliä; R^5 vastaa vetyä, metyyliä tai etyyliä; R^6 vastaa vetyä, metyyliä, etyyliä, isopropyyliä, n-propyyliä, n-butyyliä, sek.-butyyliä, tert.-butyyliä, vinyyliä, allyyliä, propargyyliä, metoksimetyyliä, etoksimetyyliä, etoksietyyliä, metyyli-tiometyyliä ja mahdollisesti kloori ja/tai metyyli- ja/tai metoksi- ja/tai metyyllitio- ja/tai trifluorimetyyli-substituentin sisältävää

bentsyyliä; ja R^7 vastaa 2-furyyliä, 2-tienyyliä, 2-tetrahydrofuryyliä, 5-metyyli-isoksatsol-2-yyliä, metoksimetyyliä, etoksimetyyliä, allyylioksimetyyliä, propargyylioksimetyyliä, etoksimetoksimetyyliä, metyylimerkaptometyyliä, metoksia, etoksia, metyylimerkapttoa, metyyliisulfonyylioksimetyyliä, metoksikarbonyyliä, etoksikarbonyyliä, dikloorimetyyliä, syklopropyyliä, sykloheksyyliä, pyratsol-1-yyli-metyyliä, imidatsol-1-yyli-metyyliä, 1,2,4-triatsol-1-yyli-metyyliä ja tetrahydropyran-2-yyli-oksimetyyliä.

Valmistusesimerkeissä mainittujen yhdisteiden ohella mainittakoon yksityiskohdittain seuraavat yleiskaavan (I) mukaiset yhdisteet:



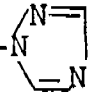
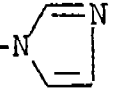
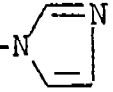
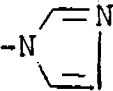
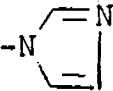
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -N 

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇	- 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇	-  -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	- 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	-  -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	-  -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	- 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CO-O-CH ₃

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	 - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	- 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	 - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	- 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	 - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	- 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CHCl ₂

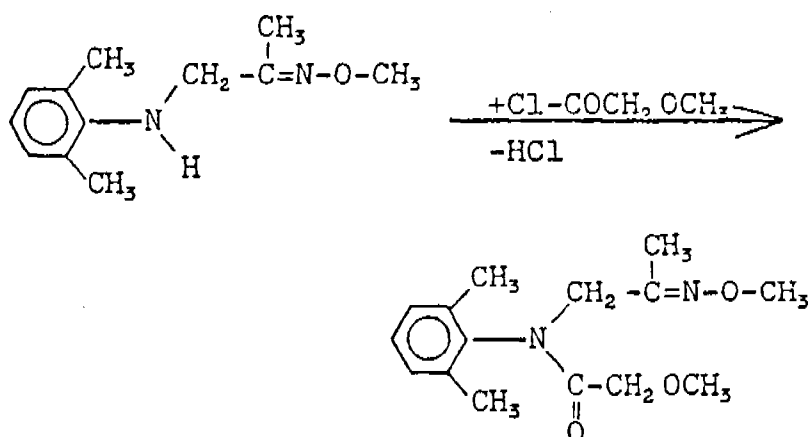
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	 -CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	 -CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	-CO-O-CH ₃

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	 -CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	 -CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	+CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	 -CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	- 

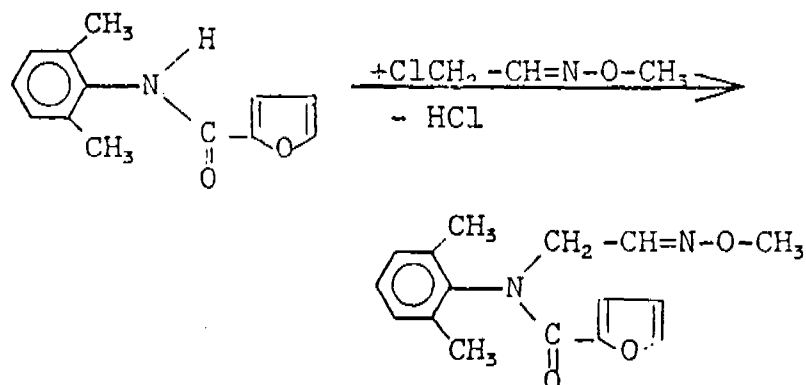
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	 -CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ -O- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	 -CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	- 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CO-O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	 -CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -N $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array}$
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-COOCH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ -N $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array}$
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -C $\equiv$ CH	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ O
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ - $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ O	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -N $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array}$
Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃
Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ O
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₂ -C $\equiv$ CH
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₂ -CH=CH ₂
Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃

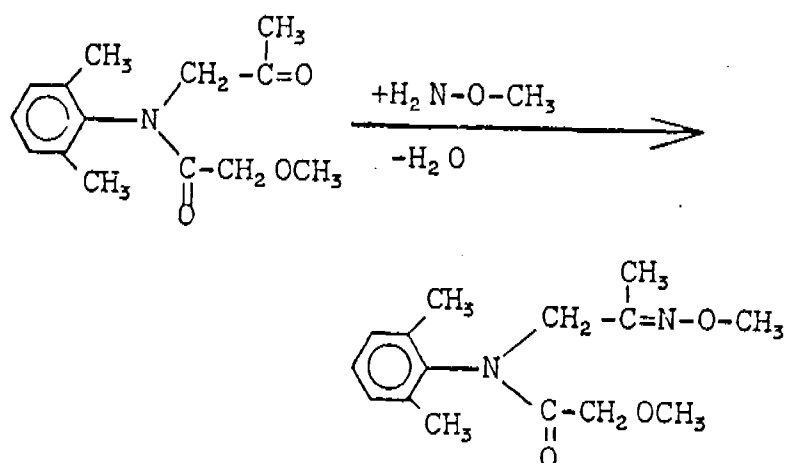
Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 2,6-dimetyylianiilino-metyyli-metyyliketoksiimi-metyylieetteriä ja metoksietikkahappokloridia, reaktion kulku voidaan esittää seuraavan reaktiokaavion avulla (menetelmä a):



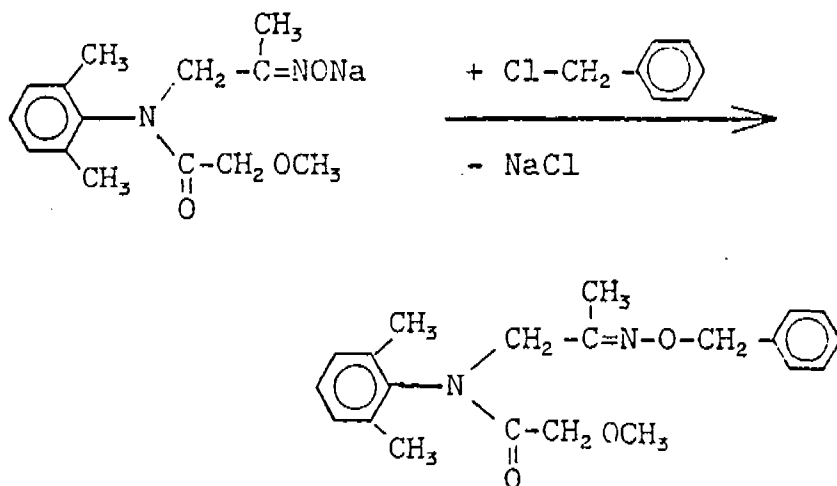
Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 2,6-dimetyyli-N-(2-furooyli)-aniliinia ja kloorimetyylialdoksiimi-metyylieetteriä, reaktion kulku voidaan esittää seuraavan reaktiokaavion avulla (menetelmä b):



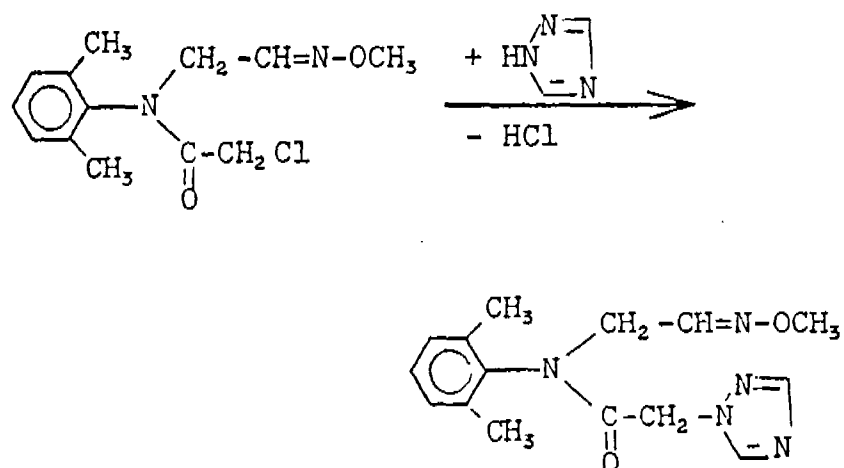
Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 2,6-dimetyyli-N-asetonyylimetoksi-asetanilidia ja O-metyyli-hydroksyyliamiinia, reaktion kulku voidaan esittää seuraavan reaktiokaavion avulla (menetelmä c):



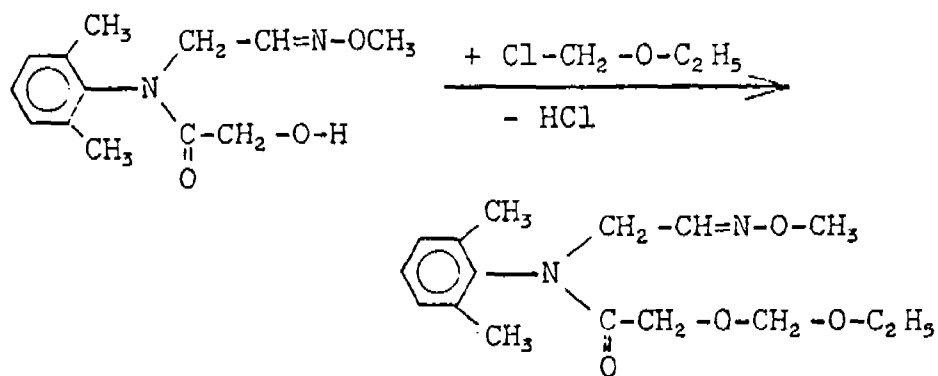
Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 2,6-dimetyyli-metoksiasetanilido-metyyli-metyyliketoksiimin natriumsuolaa ja bentsyylikloridia, reaktion kulku voidaan esittää seuraavan reaktiokaavion avulla (menetelmä d):



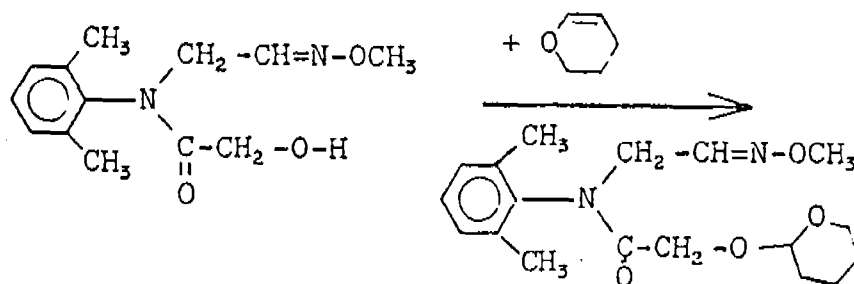
Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 2,6-dimetyyli-N-(2'-metoksi-imino-etyyli)-klooriasetanilidia ja 1,2,4-triatsolia, reaktion kulku voidaan esittää seuraavan reaktiokaavion avulla (menetelmä e):



Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 2,6-dimetyyli-N-(2'-metoksi-imino-etyyli)-hydroksyyliasetanilidia ja etoksimetyylikloridia, reaktion kulku voidaan esittää seuraavan reaktiokaavion avulla (menetelmä f/1):

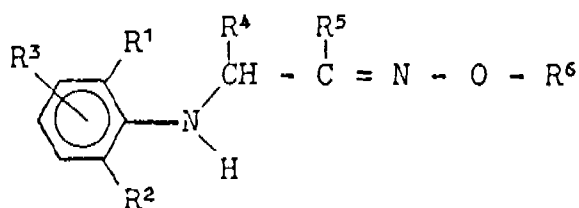


Jos lähtöaineina käytetään esimerkiksi 2,6-dimetyyli-N-(2'-metoksi-imino-etyyli)-hydroksiasetanilidia ja 3,4-dihydro-2H-pyraania, reaktion kulku voidaan esittää seuraavan reaktiokaavion avulla (menetelmä f/2):



Keksinnön mukaista menetelmää (a) suoritettaessa lähtöaineina tarvittavat aniliinoalkyylioksiimi-eetterit määrittelee yleisesti kaava (II). Tässä kaavassa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 vastaavat lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisen aineiden selostuksen yhteydessä näitä vastaavina tähteinä.

Esimerkkeinä kaavan (II) mukaisista yhdisteistä mainittakoon yksityiskohdittain seuraavat yhdisteet:



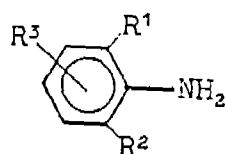
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
H	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	CH ₃
Cl	CH ₃	H	H	H	CH ₃
Br	CH ₃	H	H	H	CH ₃
Cl	C(CH ₃) ₃	H	H	H	CH ₃
CH ₃	H	3-CH ₃	H	H	CH ₃
i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	H	H	H	H	CH ₃

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
CH_3	CH_3	H	H	H	C_2H_5
CH_3	C_2H_5	H	H	H	C_2H_5
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	C_2H_5
C_2H_5	H	H	H	H	C_2H_5
$C(CH_3)_3$	H	H	H	H	C_2H_5
Cl	CH_3	H	H	H	C_2H_5
Br	CH_3	H	H	H	C_2H_5
Cl	$C(CH_3)_3$	H	H	H	C_2H_5
CH_3	H	$\beta-CH_3$	H	H	C_2H_5
$i-C_3H_7$	C_2H_5	H	H	H	C_2H_5
CH_3	H	H	H	H	C_2H_5
CH_3	CH_3	H	H	H	$n-C_3H_7$
CH_3	C_2H_5	H	H	H	$n-C_3H_7$
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	$n-C_3H_7$
$C(CH_3)_3$	H	H	H	H	$n-C_3H_7$
CH_3	CH_3	H	H	H	$n-C_4H_9$
CH_3	C_2H_5	H	H	H	$n-C_4H_9$
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	$n-C_4H_9$
$C(CH_3)_3$	H	H	H	H	$n-C_4H_9$
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	$-CH_2-CH=CH_2$
CH_3	C_2H_5	H	CH_3	H	$-CH_2-CH=CH_2$
C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	H	$-CH_2-CH=CH_2$
$C(CH_3)_3$	H	H	CH_3	H	$-CH_2-CH=CH_2$
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$
CH_3	C_2H_5	H	CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$
C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$
$C(CH_3)_3$	H	H	CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	$-CH_2-O-CH_3$
CH_3	C_2H_5	H	CH_3	H	$-CH_2-O-CH_3$
C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	H	$-CH_2-O-CH_3$
$C(CH_3)_3$	H	H	CH_3	H	$-CH_2-O-CH_3$

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ - 
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ - 
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	H	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	n-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	n-C ₃ H ₇
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	n-C ₃ H ₇

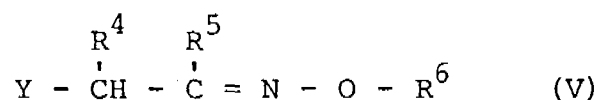
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
CH ₃	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	n-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	n-C ₄ H ₉
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	n-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₃ OCH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 

Kaavan (II) mukaiset aniliinoalkyylioksiimieetterit eivät ol-
 vielä tunnettuja. Niitä on kuitenkin selostettu omassa, vanhemmas-
 sa patenttihakemuksessa, joka ei ole vielä tunnettu [vrt. Deutsche
 Patentanmeldung P 28 47 827 (LeA 19 240) 3.11.1978]. Sen mukaisesti
 niitä voidaan saada antamalla esim. aniliinien, joiden kaava on



(XV)

jossa R^1 :llä, R^2 :lla ja R^3 :lla on edellä mainittu merkitys, reagoida substituoitujen oksiimi-eetterien kanssa, joiden kaava on



jossa R^4 :llä, R^5 :llä, R^6 :lla ja Y:llä on edellä mainittu merkitys,

happoa sitovan aineen, kuten esimerkiksi alkalikarbonaattien läsnäollessa ja mahdollisesti neutraalin orgaanisen liuottimen, kuten esimerkiksi tolueenin tai dimetyyliformamidin läsnäollessa lämpötilojen ollessa välillä 20-160°C.

Lähtöaineina tarvittavat kaavan (XV) mukaiset aniliinit ovat orgaanisen kemian piirissä yleisesti tunnettuja yhdisteitä. Esimerkkeinä mainittakoon: aniliini, 2-metyylianiiliini, 2-etyylianiiliini, 2-isopropyylianiiliini, 2-sek.-butyylianiiliini, 2-tert.-butyylianiiliini, 2,6-dimetyylianiiliini, 2,3-dimetyylianiiliini, 2,5-dimetyylianiiliini, 3,5-dimetyylianiiliini, 2,6-dietyylianiiliini, 2-etyyli-6-metyylianiiliini, 2,3,4-trimetyylianiiliini, 2,4,6-trimetyylianiiliini, 2,4,5-trimetyylianiiliini, 2-etyyli-4,6-dimetyylianiiliini, 2,6-dietyyli-4-metyylianiiliini, 2,6-di-isopropyyli-4-metyylianiiliini, 2,3,5-trimetyylianiiliini, 2,3,6-trimetyylianiiliini, 6-kloori-2-metyylianiiliini, 2-bromi-6-metyylianiiliini, 2-kloori-6-tert.-butyylianiiliini.

Lähtöaineina lisäksi tarvittavat substituoituvat kaavan (V) mukaiset oksiimi-eetterit ovat osittain tunnettuja [vrt. US-patenttiselostukseen nro 3 896 189 sekä artikkeliin J. Org. Chem. 36, (1971) 3467] tai niitä voidaan valmistaa helposti niissä esitetyin menetelmin (vertaa vastaaviin yleisiin, menetelmän b yhteydessä esitettyihin ohjeisiin).

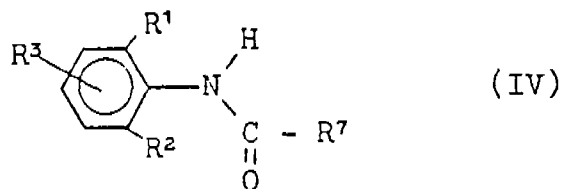
Kaavat (IIIa) ja (IIIb) määrittelevät yleisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä (a) lähtöaineina lisäksi käytettävät happokloridit tai -bromidit tai -anhydridit. Näissä kaavoissa R^7 vastaa lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisen aineiden selostuksen yhteydessä tätä lähinnä vastaavina substituentteina.

Kaavojen (IIIa) ja (IIIb) mukaiset happokloridit tai -bromidit tai -anhydridit ovat orgaanisen kemian piirissä yleisesti tunnettuja yhdisteitä.

Kaavan (IV) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisen menetelmän (b) suorituksessa lähtöaineina tarvittavat anilidit. Tässä kaavassa R^1 , R^2 , R^3 ja R^7 vastaavat lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä näitä lähinnä vastaavina substituentteina.

Kaavan (IV) mukaisia anilideja voidaan saada yleisesti tunnetulla tavalla ja menetelmällä antamalla vastaavien aniliinien reagoida kaavojen (IIIa) ja (IIIb) mukaisen happokloridin tai -bromidin tai -anhydridin kanssa menetelmän (a) mukaisissa olosuhteissa neutraalin orgaanisen liuottimen, kuten esimerkiksi tolueenin tai metyleenikloridin läsnäollessa, mahdollisesti happoa sitovan aineen, kuten esim. kaliumkarbonaatin tai trietyyliamiinin läsnäollessa, tai katalyytin, kuten esim. dimetyyliformamidin läsnäollessa, lämpötilojen ollessa välillä $0-100^{\circ}\text{C}$.

Esimerkkeinä kaavan (IV) mukaisista lähtöaineista mainittakoon:



R^1	R^2	R^3	R^7
CH_3	CH_3	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$
CH_3	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$
C_2H_5	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$
CH_3	CH_3	3- CH_3	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Cl	CH_3	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$
CH_3	CH_3	H	
CH_3	C_2H_5	H	
C_2H_5	C_2H_5	H	
CH_3	CH_3	3- CH_3	
Cl	CH_3	H	

R ¹	R ²	R ³	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	-COOCH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-COOCH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-COOCH ₃
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-COOCH ₃
Cl	CH ₃	H	-COOCH ₃
CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -N 
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -N 
Cl	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -N 
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -N 
Cl	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -N 
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -N 
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -N 
Cl	CH ₃	H	-CH ₂ -N 

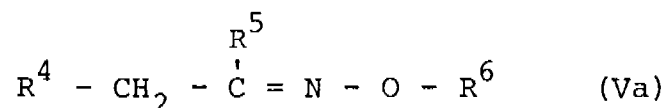
R ¹	R ²	R ³	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
Cl	CH ₃	H	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	-CHCl ₂
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CHCl ₂
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-CHCl ₂
Cl	CH ₃	H	-CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	H	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	
Cl	CH ₃	H	
CH ₃	CH ₃	H	-OC ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-OC ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-OC ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-OC ₂ H ₅
Cl	CH ₃	H	-OC ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	
Cl	CH ₃	H	

R ¹	R ²	R ³	R ⁷
CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
Cl	CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -O- 
CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O- 
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O- 
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -O- 
Cl	CH ₃	H	-CH ₂ -O- 

Kaava (V) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä (b) lähtöaineina lisäksi käytettävät substituoidut oksiimieetterit. Tässä kaavassa R⁴, R⁵ ja R⁶ vastaavat lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu ensisijaisina kaavan (I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä. Y vastaa lähinnä klooria, bromia, mesylaatti- ja tosyylaatti-tähdettä.

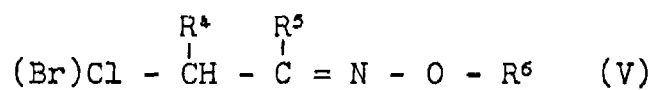
Kaavan (V) mukaiset substituoidut oksiimieetterit ovat tunnettuja yhdisteitä (vrt. esim. US-patenttiselostukseen nro 3 896 189); tai niitä voidaan saada yleisesti tunnetulla tavalla ja menetelmällä antamalla vastaavien karbonyyliyhdisteiden reagoida hydroksyyliamiini-(johdannaisten) kanssa liuottimen, lähinnä alkoholin läsnäollessa, lämpötilojen ollessa välillä 20-100°C, lähinnä

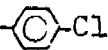
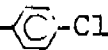
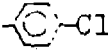
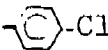
välillä 50-80°C. Tällöin hydroksyyliamiini-(johdannaista) käytetään lähinnä suolan muodossa, erityisesti hydrokloridina, mahdollisesti happoa sitovan aineen, kuten esimerkiksi natriumasetaatin läsnäollessa. Lopputuotteen eristäminen tapahtuu tavalliseen tapaan. Kaavan (V) mukaisia substituoituja oksiimi-eettereitä voidaan saada myös halogenoimalla tavalliseen tapaan oksiimi-eettereitä, joiden kaava on



jossa R⁴:llä, R⁵:llä ja R⁶:lla on edellä mainittu merkitys, [vrt. tähän artikkelia J. Org. Chem. 36, (1971) 3467].

Esimerkkeinä kaavan (V) mukaisista lähtöaineista mainittakoon:



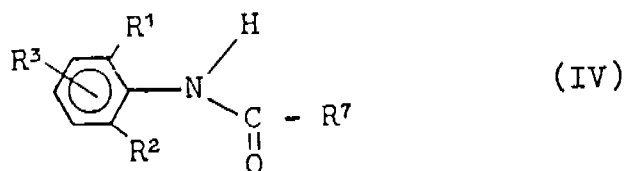
R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ⁶
H	H	H	H	CH ₃	H
H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅
H	H	n-C ₃ H ₇	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇
H	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇
H	H	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉
H	H	tert.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉
H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
H	H	-CH ₂ -C≡CH	H	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH
H	H	-CH ₂ -O-CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃
H	H	-CH ₂ -S-CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ -S-CH ₃
H	H	-CH ₂ - 	H	CH ₃	-CH ₂ - 
H	H	-CH ₂ - 	H	CH ₃	-CH ₂ - 
H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H
H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅
H	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇
H	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉
H	C ₂ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	CH ₃	H	tert.-C ₄ H ₉
H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	H	-CH ₂ -CH=CH ₂
H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -C≡CH	CH ₃	H	-CH ₂ -C≡CH
H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -O-CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₃
H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -S-CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -S-CH ₃
H	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	CH ₃	H	-CH ₂ - 
H	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	CH ₃	H	-CH ₂ - 

R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ⁶
CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	n-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	tert.-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-CH ₃
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S-CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -S-CH ₃
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ - 
CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ - 
C ₂ H ₅	CH ₃	H			
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃			
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅			
C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇			
C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇			
C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉			
C ₂ H ₅	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉			
C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂			
C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH			
C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃			
C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ -S-CH ₃			
C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ - 			
C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ - 			

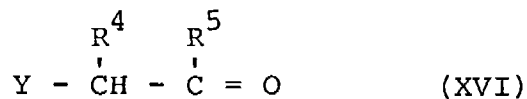
Kaava (VI) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisen menetelmän (c) suorituksessa lähtöaineina tarvittavat N-substituoidut anilidit. Tässä kaavassa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^7 vastaavat lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä näitä lähinnä vastaavina substituentteina.

Kaavan (VI) mukaiset N-substituoidut anilidit eivät ole vielä tunnettuja. Niitä voidaan kuitenkin valmistaa yksinkertaisella tavalla useiden menetelmien mukaisesti, esim.

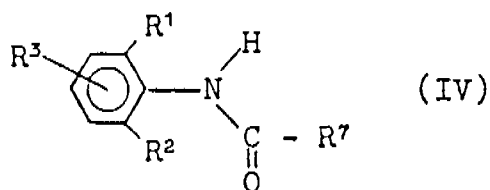
α) antamalla anilidien, joiden kaava on



jossa R^1 :llä, R^2 :lla, R^3 :lla ja R^7 :llä on edellä mainittu merkitys,
reagoida keto-johdannaisien kanssa, joiden kaava on

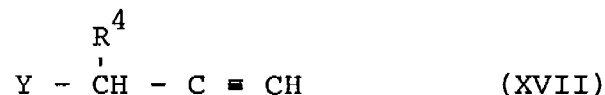


jossa R^4 :llä, R^5 :llä ja Y:llä on edellä mainittu merkitys,
happoa sitovan aineen läsnäollessa ja laimentimen läsnäollessa, tai
 β) antamalla anilidien, joiden kaava on

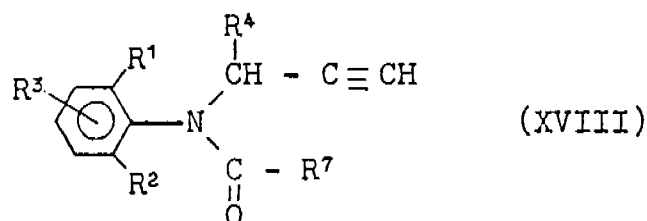


jossa R^1 :llä, R^2 :lla, R^3 :lla ja R^7 :llä on edellä mainittu merkitys,

reagoida propargyylihalogenidien kanssa, joiden kaava on

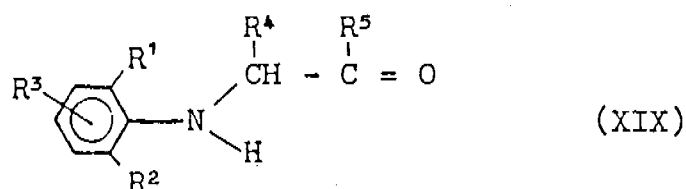


jossa R^4 :llä ja Y:llä on edellä mainittu merkitys, happoa sitovan aineen läsnäollessa ja mahdollisesti laimentimen läsnäollessa ja hydratoimalla tavalliseen tapaan syntyneet propargyyliasetanilidit, joiden kaava on



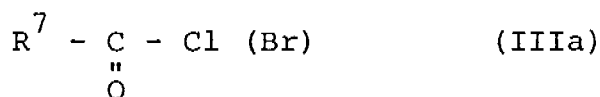
jossa R^1 :llä, R^2 :lla, R^3 :lla, R^4 :llä ja R^7 :llä on edellä mainittu merkitys, tai

γ) antamalla aniliini-johdannaisien, joiden kaava on



jossa R^1 :llä, R^2 :lla, R^3 :lla, R^4 :llä ja R^5 :llä on edellä mainittu merkitys,

reagoida tunnettujen happokloridien tai -bromidien kanssa, joiden kaava on



jossa R^7 :llä on edellä mainittu merkitys, laimentimen läsnäollessa ja mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa.

Valmistettaessa kaavan (VI) mukaisia N-substituoituja aset-anilideja menetelmillä (α), (β) ja (γ), happoa sitovina aineina voidaan käyttää kaikkia tavallisia happoa sitovia aineita. Kysymykseen tulevat lähinnä alkalikarbonaatit, kuten kalium- tai natrium-karbonaatti.

Laimentimina voidaan menetelmissä (α), (β) ja (γ) käyttää kaikkia tavallisia neutraaleja orgaanisia liuottimia. Kysymykseen tulevat lähinnä aromaattiset liuottimet, kuten erityisesti tolueeni, samoin kuin dimetyyliformamidi.

Erään ensisijaisen suoritussyönteön mukaisesti menetelmien () ja () mukainen reaktio suoritetaan kaksifaasisissa systeemeissä, kuten esimerkiksi natron- tai kalilipeävesiliuoksen ja tolueenin tai metyleenikloridin seoksessa, lisäämällä mahdollisesti 0,1 - 1 moolia faasinsiirtokatalyyttiä, kuten esimerkiksi ammonium- tai fosfoniumyhdistettä.

Reaktiolämpötiloja voidaan vaihdella menetelmissä (α), (β) ja () avarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilavälillä 0-180°C, lähinnä välillä 20-160°C.

Suorituksen tapahtuessa menetelmien (α), (β) ja (γ) mukaisesti aineita käytetään lähinnä ekvimoolimäärin. Reaktiotuotteiden jatkokäsittely ja eristäminen tapahtuvat tavanomaisin menetelmin.

Useissa tapauksissa osoittautuu, että kaavan (VI) mukaisia N-substituoituja aset-anilideja on edullista valmistaa hydrolysoimalla hapolla kaavan (I) mukaisia keksinnön mukaisia yhdisteitä.

Kaava (VII) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä (c) lisäksi lähtöaineina käytettävät hydroksyyliamiini-(johdannaiset). Tässä kaavassa R^6 vastaa lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä tätä lähinnä vastaavina substituentteina. Kaavan (VII) mukaisia yhdisteitä käytetään lähinnä hydrohalogenideinaan, kuten erityisesti hydrokloridina.

Kaava (IX) määrittelee yleisesti, kaavan (VIII) keksinnön mukaisten oksiimien ohella, keksinnön mukaisen menetelmän (d) suorituksessa lähtöaineina tarvittavat yhdisteet. Tässä kaavassa R^9 vastaa lähinnä suoraketjuista tai sivuketjuista alkyylia, jossa on 1-4 hiiliatomia, alkenyyliä ja alkinyyliä, joissa kummassakin on 2-4 hiiliatomia, alkoksialkyylia ja alkyylitioalkyyliä, joiden kummankin alkyyliosassa on 1-4 hiiliatomia ja 1-4 hiiliatomia alkoksi- tai alkyylitio-osassa, sekä mahdollisesti substituoitua aralkyyliä, jonka aryyliosassa on 6-10 hiiliatomia ja 1-2 hiiliatomia alkyyliosassa, jolloin ensisijaisena mainittakoon bentsyyli, ja substituentteina tulevat kysymykseen lähinnä R^6 :n osalta jo ensisijaisina mainitut aryyliisubstituentit.

Kaavan (VII) mukaiset hydroksyyliamiini-(johdannaiset) ja kaavan (IX) mukaiset yhdisteet ovat orgaanisen kemian piirissä yleisesti tunnettuja yhdisteitä.

Kaava (X) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisen menetelmän (e) suorituksessa lähtöaineina tarvittavat halogeeniasetanilidit. Tässä kaavassa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 vastaavat lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä näitä lähinnä vastaavina substituentteina.

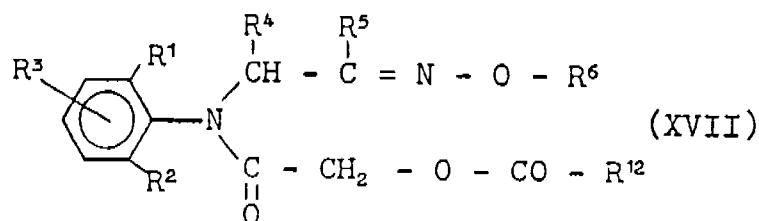
Kaavan (X) mukaiset halogeeniasetanilidit eivät ole vielä tunnettuja. Ne ovat kuitenkin oman, vahvemman patenttihakemuksen kohteena, joka ei vielä ole tunnettu [*vrt. Deutsche Patentanmeldung 28 47 827 (LeA 19 240) 3.11.1978*]. Niitä voidaan saada siinä esitetyin menetelmin, antamalla esim. kaavan (II) mukaisten aniliinoalkyylioksiimi-eetterien reagoida halogeeni-etikkahappokloridien tai -bromidien tai -anhydridien kanssa menetelmän (a) mukaisesti; tai antamalla halogeeniasetanilidien reagoida kaavan (V) mukaisten substituoitujen oksiimeetterien kanssa menetelmän (b) mukaisesti.

Kaava (XI) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä (e) lähtöaineina lisäksi käytettävät yhdisteet. Tässä kaavassa Az ja R^8 vastaavat lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä näitä lähinnä vastaavina tähteinä. B vastaa lähinnä vetyä, natriumia ja kaliumia.

Kaavan (XI) mukaiset yhdisteet ovat orgaanisen kemian piirissä yleisesti tunnettuja yhdisteitä.

Kaava (XII) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisen menetelmän (f) suorituksessa lähtöaineina tarvittavat hydroksiasetanilidit. Tässä kaavassa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 vastaavat lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan (I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä näitä lähinnä vastaavina substituentteina.

Kaavan (XII) mukaisia hydroksiasetanilideja voidaan saada yleisesti tunnetulla tavalla ja menetelmällä saippuoimalla asyylioksisasetyyli-anilideja, joiden kaava on



jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 on edellä mainittu merkitys ja

R^{12} vastaa alkyyliä, jossa on 1-4 hiiliatomia, natron- tai kalilipeällä tai pienimolekyyllisen alkoholin alkalialkoholaatilla, kuten esim. natriumetylaatilla tai natriumetylaatilla, lämpötilojen ollessa välillä 20-40°C ja eristämällä, happameksi tekemisen jälkeen, tavalliseen tapaan kaavan (XII) mukaiset yhdisteet.

Kaavan (XVII) mukaisia asyylioksisasetyyli-anilideja voidaan saada yleisellä tavallisella ja tunnetulla tavalla ja menetelmällä, vaihtamalla esim. kaavan (X) mukaisissa halogeeniasetanilideissa reaktiokykyinen substituentti Hal antamalla niiden reagoida pienimolekyyllisen alkaanikarbonihapon kanssa, jolloin happoa käytetään lähinnä alkali- tai maa-alkalisuoloinaan, tai antamalla kaavan (II) mukaisten aniliino-oksiimi-eetterien reagoida vastaavien asyylioksisasetyylihalogenidien kanssa.

Kaava (XIII) määrittelee yleisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä (f/1) lähtöaineina lisäksi käytettävät halogenidit. Tässä kaavassa R^8 vastaa lähinnä tähteitä, jotka on jo mainittu kaavan

(I) keksinnön mukaisten aineiden selostuksen yhteydessä tätä lähinnä vastaavina substituentteina. Hal vastaa lähinnä klooria, bromia tai jodia.

Kaavan (XIII) mukaiset halogenidit ovat orgaanisen kemian piirissä yleisesti tunnettuja yhdisteitä.

Myös keksinnön mukaisessa menetelmässä (f/2) lähtöaineena lisäksi käytettävä dihydropyraani on orgaanisen kemian piirissä tunnettu yhdiste.

Menetelmän (a) mukaisessa keksinnön mukaisessa reaktiossa laimentimina tulevat kysymykseen lähinnä neutraalit orgaaniset liuottimet. Näitä ovat lähinnä ketonit, kuten dietyyliketoni, erityisesti asetoni ja metyylietyyliketoni; nitriilit, kuten propionitriili, erityisesti asetonitriili; eetterit, kuten tetrahydrofuraania tai dioksaani; alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten petroli-eetteri, bentseeni, tolueni tai ksyleeni; halogenoidut hiilivedyt, kuten metyleenikloridi, tetrakloorimetaani, kloroformi tai klooribentseeni; ja esterit, kuten etikkaesteri.

Keksinnön mukainen menetelmä (a) voidaan haluttaessa suorittaa happoa sitovien aineiden (halogeenivetyä sitovien aineiden) läsnäollessa. Sellaisina voidaan käyttää kaikkia tavallisia happoa sitovia aineita. Näitä ovat lähinnä orgaaniset emäkset, kuten tertiääriset amiinit, esimerkiksi trietyyliamiini, tai pyridiini, edelleen epäorgaaniset emäkset, kuten esimerkiksi alkalihydroksidit ja alkalikarbonaatit.

Keksinnön mukaisen menetelmän (a) suorituksessa reaktiolämpötiloja voidaan vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilojen ollessa välillä 0-120°C, lähinnä välillä 20-100°C.

Keksinnön mukaista menetelmää (a) suoritettaessa lähinnä mooliin kaavan (II) mukaisia yhdisteitä lisätään 1 - 1,5 moolia asylointiaainetta ja 1 - 1,5 moolia happoa sitovaa ainetta. Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden eristäminen tapahtuu tavalliseen tapaan.

Menetelmän (b) mukaisessa keksinnön mukaisessa reaktiossa laimentimina tulevat kysymykseen lähinnä neutraalit orgaaniset liuottimet. Näitä ovat lähinnä menetelmän (a) yhteydessä jo mainitut liuottimet.

Menetelmässä (b) happoa sitovina aineina tulevat kysymykseen menetelmän (a) yhteydessä jo mainitut aineet.

Keksinnön mukaista menetelmää (b) suoritettaessa reaktiolämpötiloja voidaan vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilojen ollessa välillä $0-150^{\circ}\text{C}$, lähinnä välillä $20-100^{\circ}\text{C}$.

Keksinnön mukaisen menetelmän (b) suorituksen yhteydessä työskentely tapahtuu lähinnä käyttämällä aineita ekvimoolimäärin. Kuitenkin on myös mahdollista käyttää toista komponenttia ylimäärin. Reaktiotuotteiden jatkokäsittely ja eristäminen tapahtuvat tavanomaisin menetelmin.

Eräässä ensisijaisessa suoritusmuodossa menetelmän (b) mukainen keksinnön mukainen reaktio suoritetaan kaksifaasisessa systeemissä, kuten esimerkiksi natron- tai kalilipeän vesiliuoksen ja toluenin tai metyleenikloridin seoksessa, mahdollisesti lisäämällä $0,1 - 1$ moolia faasinsiirtokatalyyttiä, kuten esimerkiksi ammonium- tai fosfoniumyhdistettä, esimerkkeinä mainittakoon bentsyyli-dodekyyli-dimetyyli-ammoniumkloridi ja trietyyli-bentsyyli-ammoniumkloridi.

Menetelmän (c) mukaisessa keksinnön mukaisessa reaktiossa laimentimina tulevat kysymykseen lähinnä alkoholit tai vesipitoiset alkoholit.

Jos menetelmän (c) mukaisessa suorituksessa kaavan (VII) mukaisia yhdisteitä käytetään suoloinaan, lähinnä hydroklorideina, työ suoritetaan happoa sitovan aineen läsnäollessa. Näitä ovat lähinnä alkalikarbonaatit ja -asetaatit.

Keksinnön mukaista menetelmää (c) suoritettaessa reaktiolämpötiloja voidaan vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilojen ollessa välillä $20-120^{\circ}\text{C}$, lähinnä välillä $40-100^{\circ}\text{C}$.

Keksinnön mukaisen menetelmän (c) suorituksen yhteydessä aineita käytetään lähinnä ekvimoolimäärin. Kuitenkin on myös mahdollista käyttää toista komponenteista ylimäärin. Reaktiotuotteiden jatkokäsittely ja eristäminen tapahtuvat tavanomaisin menetelmin.

Menetelmän (d) mukaisessa keksinnön mukaisessa reaktiossa laimentimina tulevat kysymykseen kaikki neutraalit orgaaniset liuotimet. Näitä ovat lähinnä eetterit, kuten dietyylieetteri ja dioksaani; aromaattiset hiilivedyt, kuten tolueni ja bentseeni; yksityisissä tapauksissa myös klooratut hiilivedyt, kuten kloroformi, metyleenikloridi ja tetrakloorimetaani; samoin kuin heksametyylifosforihappo-triamidi ja dimetyyliformamidi.

Keksinnön mukaisen menetelmän (d) suorituksessa reaktiolämpötiloja voidaan vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilojen ollessa välillä $20-150^{\circ}\text{C}$, lähinnä huoneen lämpötilassa. Yksityisissä tapauksissa työ on edullista suorittaa liuottimen kiehumislämpötilassa, esimerkiksi välillä $60-100^{\circ}\text{C}$ olevassa lämpötilassa.

Keksinnön mukaista menetelmää (d) suoritettaessa moolia kohden kaavan (VIII) mukaisen oksiimin alkalisuolaa käytetään lähinnä 1-3 moolia kaavan (IX) mukaista yhdistettä. Reaktiotuotteiden jatkokäsittely ja eristäminen tapahtuvat tavallisin menetelmin.

Eräässä ensisijaisessa menetelmän (d) suoritustavassa menettellään tarkoituksen mukaisesti siten, että lähtöaineena käytetään kaavan (VIII) mukaista oksiimia, tämä muutetaan sopivassa neutraalissa orgaanisessa liuottimessa alkalimetallihydridin tai -amidin avulla suolaksi, ja viimeksi mainitun annetaan reagoida eristämättä heti kaavan (IX) mukaisen halogenidin kanssa, jolloin alkalihalogenidin poistuesssa saadaan yhdessä työvaiheessa kaavan (I) mukaisia keksinnön mukaisia yhdisteitä.

Edelleen erään ensisijaisen menetelmän (d) suoritustavon mukaisesti kaavan (VIII) mukaisten oksiimien suolojen valmistus samoin kuin keksinnön mukainen reaktio suoritetaan tarkoituksenmukaisesti kaksifaasisissa systeemissä, kuten esimerkiksi natron- tai kalilipeän vesiliuoksen ja tolueenin tai metyleenikloridin seoksesa, lisäämällä 0,1 - 1 moolia faasinsiirto-katalyyttiä, kuten esimerkiksi ammonium- tai fosfoniumyhdistettä.

Menetelmän (e) mukaisessa keksinnön mukaisessa reaktiossa laimentimena tulevat kysymykseen lähinnä neutraalit orgaaniset liuottimet. Näitä ovat lähinnä menetelmän (a) yhteydessä jo mainitut liuottimet.

Menetelmän (e) mukainen reaktio voidaan suorittaa mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa. Tällöin voidaan lisätä kaikkia tavallisesti käyttökelpoisia epäorgaanisia tai orgaanisia hapon sitovia aineita, kuten alkalikarbonaatteja, esimerkiksi natriumkarbonaattia, kaliumkarbonaattia ja natriumvetykarbonaattia, tai esim. pienimolekyylisiä tertiäärisiä alkyyliamiineja, sykloalkyyliamiineja tai aralkyyliamiineja, esimerkiksi trietyyliamiinia, dimetyylilibentsyyliamiinia; tai esim. pyridiiniä ja diatsabisyklooktaania. Lähinnä käytetään ylimäärin atsolia.

Menetelmässä (e) reaktiolämpötiloja voidaan vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilojen ollessa välillä noin 20-150°C, lähinnä välillä 60-120°C. Liuottimen läsnäollessa työ suoritetaan tarkoituksenmukaisesti kulloinkin käytettävän liuottimen kiehumislämpötilassa.

Suoritettaessa keksinnön mukaista menetelmää (e) moolia kohden kaavan (X) mukaisia yhdisteitä käytetään lähinnä 1-2 moolia kaavan (XI) mukaisia yhdisteitä ja mahdollisesti 1-2 moolia happoa sitovaa ainetta. Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden eristäminen tapahtuu tavalliseen tapaan.

Menetelmän (f) mukaisessa keksinnön mukaisessa reaktiossa laimentimena tulevat kysymykseen lähinnä neutraalit orgaaniset liuottimet. Näitä ovat lähinnä menetelmän (a) yhteydessä jo mainitut liuottimet.

Menetelmän (f/1) mukainen reaktio voidaan suorittaa mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa. Tällöin voidaan lisätä kaikkia tavallisesti käyttökelpoisia epäorgaanisia tai orgaanisia happoa sitovia aineita. Näitä ovat lähinnä menetelmän (a) yhteydessä jo mainitut yhdisteet.

Menetelmässä (f/1) reaktiolämpötiloja voidaan vaihdella avarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilojen ollessa välillä 20-150°C, lähinnä liuottimen kiehumislämpötilassa, esimerkiksi välillä 60-100°C olevassa lämpötilassa.

Suoritettaessa keksinnön mukaista menetelmää (f/1) moolia kohden kaavan (XII) mukaisia yhdisteitä käytetään, mahdollisesti sen jälkeen, kun on lisätty 1-2 moolia vahvaa emästä, kuten esim. alkalihydridiä, 1 mooli kaavan (XIII) mukaista halogenidia ja mahdollisesti 1-2 moolia happoa sitovaa ainetta. Lopputuotteen eristämiseksi reaktioseoksesta poistetaan liuotin ja jäännökseen lisätään vettä ja orgaanista liuotinta. Orgaaninen faasi erotetaan ja sitä käsitellään edelleen tavalliseen tapaan.

Erään menetelmän (f/1) ensisijaisen suoritusmuodon mukaisesti menetellään tarkoituksenmukaisesti siten, että lähtöaineena käytetään kaavan (XII) mukaista hydroksiasetanilidia, tämä muutetaan sopivassa neutraalissa liuottimessa alkalimetallihydridin tai -bromidin avulla alkalimetallialkanolaatiksi, ja viimeksi mainitun annetaan reagoida eristämättä heti kaavan (XIII) mukaisen halogenidin

kanssa, jolloin alkalihalogenidien poistuessa saadaan yhdessä työvaiheessa kaavan (I) mukaisia keksinnön mukaisia yhdisteitä.

Menetelmän (f/2) mukainen reaktio voidaan mahdollisesti suorittaa katalyytin läsnäollessa. Tähän tarkoitukseen käytetään lähinnä kloorivetyä [vrt. J. Am. Chem. Soc. 69, 2246 (1947), ibid 70, 4187 (1948)].

Menetelmässä (f/2) reaktiolämpötiloja voidaan vaihdellaavarissa rajoissa. Yleensä työ suoritetaan lämpötilojen ollessa välillä 0-100°C, lähinnä välillä 20-60°C.

Suoritettaessa keksinnön mukaista menetelmää (f/2) aineita käytetään lähinnä samoin moolimäärin. Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden eristäminen tapahtuu tavalliseen tapaan.

Keksinnön mukaisilla vaikutusaineilla on voimakas mikrobeja tuhoava vaikutus ja niitä voidaan käyttää tarkoituksenmukaisesti ei-toivottujen mikro-organismien torjuntaan. Vaikutusaineet soveltuvat käytettäväksi kasvinsuojeluaineina.

Sieniä hävittäviä aineita käytetään kasvinsuojelussa torjuttaessa plasmodioforosieniä, leväsieniä, Chytridio-sieniä, Zygosieniä, kotelosieniä, itiökantaisia sieniä, kuromaitiöisiä sieniä.

Koska kasvit sietävät hyvin näitä vaikutusaineita kasvitautien torjunnassa välttämättöminä konsentraatioina, kasvien maanpäällisten osien, taimien ja siemenen sekä maaperän käsittely niillä on mahdollista.

Keksinnön mukaisia vaikutusaineita voidaan erityisen hyvällä menetyksellä käyttää kasvinsuojeluaineina leväsienien, esim. tomaatin ja perunan vihannes- ja ruskomädän aiheuttajan (*Phytophthora infestans*) samoin kuin riisin *Pyricularia oryzae*'n torjuntaan. Korostettakoon erityisesti, että keksinnön mukaisilla vaikutusaineilla ei ole ainoastaan suojaava, vaan myös tautia parantava/täysin hävittävä vaikutus. Sen lisäksi niillä on systeemisiä ominaisuuksia. Siten kasveja voidaan suojata sienitauteja vastaan aplikoimalla vaikutusainetta maan pinnalle ja juurille tai siemenen välityksellä kasvien maanpinnan yläpuolisiin osiin.

Vaikutusaineista voidaan valmistaa tavallisia seosmuotoja, kuten liuoksia, emulsioita, suspensioita, jauheita, vaahtoja, pastoja, rakeita, aerosoleja, vaikutusaineella imeytettyjä luonnontuoteseoksia ja synteettisiä seoksia, polymeeripinnoitteisia mikrokap-

seleita ja siemenen pinnoitteita, lisäksi seoksia käytettäväksi polttoainepanosten, kuten savustuspanosten, savustusrasioiden, savustuskierukoiden ja näiden kaltaisten valmisteiden yhteydessä, samoin kuin ULV-kylmä- ja lämminsumutusseoksia.

Näitä seosmuotoja valmistetaan tunnetulla tavalla, esim. sekoittamalla vaikutusaineita laimennusaineiden, siis nestemäistä liuottimien, paineen alaisena olevien nesteytettyjen kaasujen ja/tai kiinteiden kantajien kanssa, käyttämällä mahdollisesti pinta-aktiivisia aineita, siis emulgointiaineita ja/tai dispergointiaineita ja/tai vaahtoa muodostavia aineita. Käytettäessä laimennusaineena vettä, apuliuottimina voidaan käyttää myös orgaanisia liuottimia. Nestemäisinä liuottimina tulevat kysymykseen pääasiallisesti seuraavat liuottimet: aromaattiset liuottimet, kuten ksyleeni, tolueeni, tai alkyylinaftaliinit, klooratut aromaattiset tai klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten klooribentseenit, kloorietyleenit tai metyleenikloridi, alifaattiset hiilivedyt, kuten sykloheksaani tai parafiinit, esim. maaöljyfraktiot, alkoholit, kuten butanoli tai glykoli samoin kuin niiden eetterit ja esterit, ketonit, kuten asetonit, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutyryliketoni tai sykloheksanoni, vahvasti polaariset liuottimet, kuten dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi, samoin kuin vesi; nesteytetyillä kaasumaisilla laimentimilla tai kantajilla tarkoitetaan sellaisia nesteitä, jotka normaalilämpötilassa ja normaalipaineessa ovat kaasumaisia, esim. aerosoli-painekaasu, kuten halogeenihiilivedyt, sekä butaani, propaani, typpi ja hiilidioksidi; kiinteinä kantajina tulevat kysymykseen: esim. luonnon mineraalijauheet, kuten kaoliinit, savimaat, talkki, liitu, kvartsi, attapulgiitti, montmorilloniitti tai pii-maa ja synteettiset mineraaliset jauheet, kuten erityisen hienojakoinen piihappo, aluminiumoksidi ja silikaatit; rakeiden kiinteinä kantajina tulevat kysymykseen: esim. murskatut ja fraktioidut luonnon mineraaliset aineet, kuten kalsiitti, marmori, hohkakivi, merenvaha, dolomiitti, samoin kuin synteettiset epäorgaanisista ja orgaanisista jauheista valmistetut rakeet, sekä orgaanisesta materiaalista saadut rakeet, kuten sahajauhot, kookospähkinäkuori-, maissintähkä- ja tupakanvarsirakeet; emulgointi- ja/tai vaahtoa muodostavina aineina tulevat kysymykseen: esim. ionittomat ja anioniset emulgaattorit, kuten polyoksietyleni-rasvahappoesterit, polyoksietyleni-

rasva-alkoholi-eetterit, esim. alkyyliaaryyli-polyglykoli-eetterit, alkyylisulfonaatit, alkyylisulfaatit, aaryylisulfonaatit sekä muna-valkuaishydrolysaatit; diepergointiaineina tulevat kysymykseen: esim. ligniini-sulfiittijätelipeät ja metyyliiselluloosa.

Seoksissa voidaan käyttää tartunta-aineita, kuten karboksi-metyyliiselluloosaa, luonnosta saatavia ja synteettisiä jauhemaisia, jyväisiä tai lateksin muodossa olevia polymeerejä, kuten arabikumia, polyvinyylialkoholia, polyvinyyliaasettaattia.

Seoksissa voidaan käyttää myös väriaineita, kuten epäorgaanisia pigmenttejä, esim. rautaoksidia, titaanidioksidia, ferrosyäänisiinistä ja orgaanisia väriaineita, kuten alitsariini-, atsolimetalliftaalisyaniiniväriaineita, ja hivenravinteita, kuten raudan, mangaanin, boorin, kuparin, koboltin, molybdeenin ja sinkin suoloja.

Seokset sisältävät yleensä 0,1 - 95 paino-% vaikutusainetta, lähinnä 0,5 - 90 %.

Keksinnön mukaiset vaikutusaineet voivat olla seosmuodoissa tai erilaisissa käyttömuodoissa seoksena muiden tunnettujen vaikutusaineiden, kuten sienimyrkkyjen, bakteerimyrkkyjen, hyönteismyrkkyjen, punkkimyrkkyjen, sukkulamatomyrkkyjen, rikkaruohomyrkkyjen, lintujen syöntihalua ehkäisevien suoja-aineiden, kasvuaineiden, kasviravintoaineiden ja maaperän struktuuria parantavien aineiden kanssa.

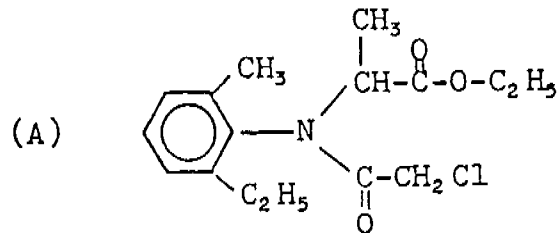
Vaikutusaineita voidaan käyttää sellaisinaan, seoksinaan tai niistä edelleen laimentamalla valmistettuina käyttömuotoina, kuten käyttövalmiina liuoksina, emulsioina, suspensioina, jauheina, pastoina ja rakeina. Käyttö tapahtuu tavalliseen tapaan, esim. valelemalla, kastelemalla, ruiskuttamalla, suihkuttamalla, sumuttamalla, höyryttämällä, injisoimalla, liettämällä, sivelemällä, pölyttämällä, sirottelemalla, kuivapeittaamalla, kostepeittaamalla, märkäpeittaamalla, lietepeittaamalla tai kuorruttamalla.

Kasvien osia käsiteltäessä käyttömuotojen vaikutusainekonsentraatiot voivat vaihdella avarissa rajoissa. Ne ovat yleensä välillä 1 - 0,0001 paino-%, lähinnä välillä 0,5 - 0,001 %.

Siemenen käsittelyssä tarvittavat vaikutusainemäärät ovat yleensä välillä 0,001 - 50 g siemenkiloa kohden, lähinnä välillä 0,01 - 10 g siemenkiloa kohden.

Maaperän käsittelyssä tarvittavat vaikutusainekonsentraatiot ovat välillä 0,00001 - 0,1 paino-%, lähinnä 0,0001 - 0,02 % vaikutuskohteesta.

Seuraavissa esimerkeissä käytetään vertailuaineena alla mainittua yhdistettä:



N-klooriasetyyli-N-(2-etyyli-6-metyylifenyyli)-alaniinietyyliesteri.

Esimerkki A

Phytophthora-koe (tomaatit)/suojaava

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

Emulgaattori: 0,3 paino-osaa alkyyli-aryyli-polyglykolieetteriä

Vesi: 95,0 paino-osaa.

Ruiskutettavan nesteen toivotun vaikutusainekonsentraation edellyttämä vaikutusainemäärä sekoitetaan ilmoitetun liuotinmäärän kanssa ja konsentraatti laimennetaan ilmoitetulla vesimäärällä, jossa mainitut lisäaineet ovat.

Ruiskutusnesteellä ruiskutetaan nuoria tomaatintaimia, joissa on 2-4 varsilehteä, valuvan märiksi. Taimia pidetään 24 tuntia 20°C:ssa kasvihuoneessa suhteellisen ilmankosteuden ollessa 70 %. Tämän jälkeen tomaatintaimet saastutetaan Phytophthora infestans-itiövesisuspensiolla. Taimia pidetään kosteassa huoneessa, jonka ilmankosteus on 100 % ja lämpötila 18-20°C.

Viiden vuorokauden kuluttua määritetään tomaatintaimien sairausaste. Saaduista arvioarvoista lasketaan sairastumisprosentti. 0 % merkitsee, että sairastumista ei esiinny, 100 % merkitsee, että kasvit ovat täysin sairaita.

Tässä kokeessa esim. seuraavilla yhdisteillä on erittäin hyvä vaikutus, joka on selvästi parempi kuin nykyisen tekniikan tuteman yhdisteen (A) vaikutus:

valmistusesimerkkien 5, 3, 6, 8 ja 1 yhdisteillä.

Esimerkki B

Phytophthora-koe (tomaatit)/systeeminen

Liuotin: 4,7 paino-osaa asetonia

Dispergointiaine: 0,3 paino-osaa alkyyli-aryyli-polyglykolieetteriä

Vesi: 95,0 paino-osaa

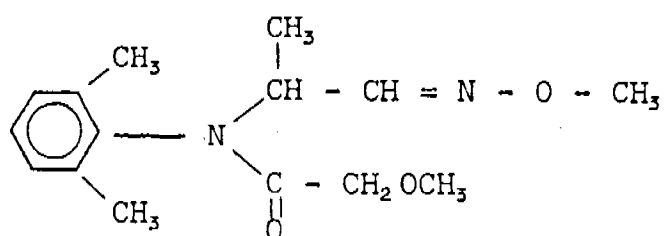
Valeltavan nesteen toivotun vaikutusainekonsentraation edellyttämä vaikutusainemäärä sekoitetaan ilmoitetun liuotinmäärän kanssa ja konsentraatti laimennetaan ilmoitetulla vesimäärällä, jossa on mainitut lisäaineet.

Homogeenisessa maassa kasvatetut tomaatintaimet, joissa on 2-4 varsilehteä, valellaan 10 ml:lla ilmoitetun vaikutusainekonsentraation omaavaa valelunestettä, laskettuna 100 ml:aa kohden maata.

Näin käsitellyt taimet saastutetaan käsittelyn jälkeen Phytophthora infestans-itiövesisuspensiolla. Taimia pidetään kosteassa huoneessa ilmankosteuden ollessa 100 % ja lämpötilan ollessa 18-20°C. Viiden vuorokauden kuluttua määritetään tomaatintaimien sairausaste. Siten saaduista arvioarvoista lasketaan sairastumisprosentti. 0 % merkitsee, että sairautta ei esiinny, 100 % merkitsee, että kasvit ovat täysin sairaita.

Tässä kokeessa esim. seuraavilla yhdisteillä on erittäin hyvä vaikutus, joka on selvästi parempi kuin nykyisen tekniikan tunteman yhdisteen (A) vaikutus:

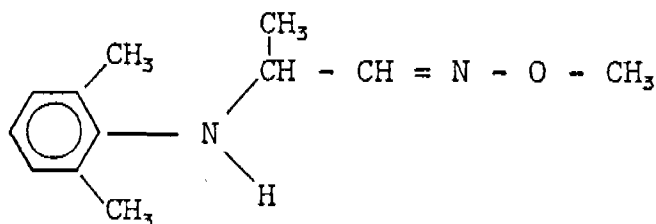
valmistusesimerkkien 3, 2, 8 ja 1 yhdisteillä.

ValmistusesimerkkejäEsimerkki 1

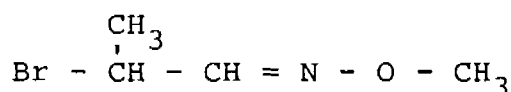
(Menetelmä a)

10,3 g (0,05 mol) N-(1-metoksi-imino-prop-2-yyli)-2,6-dimetyyli-aniliinia ja 5 g (0,063 mol) vedetöntä pyridiiniä liuotetaan 100 ml:aan vedetöntä tetrahydrofuraania ja 60°C:ssa sekoittaen lisää 6,8 g (0,063 mol) metoksietikkahappokloridia. Lämmitetään paluujäähdyttäjän alla kiehuaen vielä tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin tislataan pois vakuuissa ja jäännös liuotetaan vesi/metyleenikloridi-seokseen. Orgaaninen faasi erotetaan, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin. Öljymäinen jäännös tislataan vakuuissa palloputkilaitteessa. Saadaan 11,5 g (83 % teoreettisesta) 2,6-dimetyyli-N-(1-metoksi-imino-prop-2-yyli)-N-metoksiasetyylianiiliinia, jonka kiehumispiste on 140°C 0,2 torrin vakuuissa ja taitekerroin $n_D^{20} = 1,5261$.

Lähtötuotteen valmistus

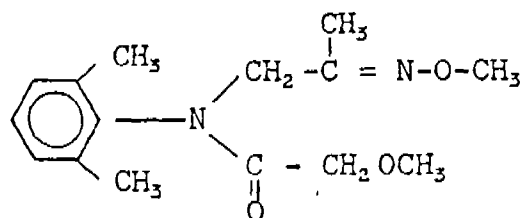


42,4 g (0,35 mol) 2,6-dimetyylianiiliinia ja 25 g (0,17 mol) jauhattua kaliumkarbonaattia lämmitetään 100 ml:ssa dimetyyliformamidia sekoittaen 80°C:seen ja lisätään tiputtamalla 29 g (0,17 mol) 2-bromi-1-metoksi-imino-propaania. Lämpötila kohoaa tällöin 95°C:seen. Sekoitetaan vielä kaksi tuntia 80°C:ssa, epäorgaaninen suola suodattetaan pois ja suodos tislataan. Kun liuotin ja ylimääräinen 2,6-dimetyylianiiliini on tislattu pois, saadaan 25,4 g (72,5 % teoreettisesta) N-(1-metoksi-imino-prop-2-yyli)-2,6-dimetyylianiiliinia, jonka kiehumispiste on 107-109°C 0,1 torrin vakuuissa.



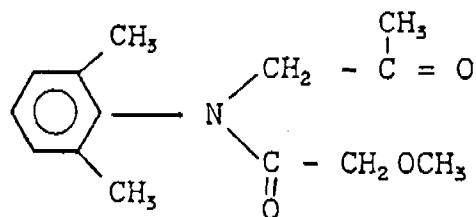
51,9 g (0,6 mol) 1-metoksi-imino-propaania ja 106,7 g (0,6 mol) N-bromi-sukkiini-imidiä lämmitetään kiehuvaaksi 400 ml:ssa tetrakloorimetaania ja lämmitetään 2,5 tuntia paluujäähdyttäjän alla kiehuaen ja säteilyttämällä UV-säteillä. Kun seos on jäähtynyt ja sukkiini-imidi suodatettu pois, suodosta tislataan ensin normaalipaineessa ja sitten vesivakuuissa. Saadaan 68 g (68 % teoreettisesta) 2-bromi-1-metoksi-imino-propaania, jonka kiehumispiste on 49-50°C 20 torr:n vakuuissa, taitekertoimen ollessa $n_D^{20} = 1,4750$.

Esimerkki 2

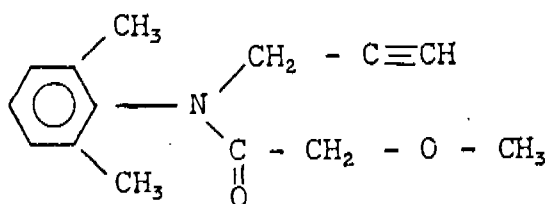


(Menetelmä c)

20 g (0,08 mol) 2,6-dimetyyli-N-metoksiasetyyli-N-asetonyylianiiliinia, 7,5 g (0,09 moolia) O-metyyli-hydroksyyliamiini-hydrokloridia ja 9,1 g (0,09 mol) trietyyliamiinia lämmitetään kiehuaen viisi tuntia 100 ml:ssa etanolia. Kun liuotin on tislattu pois vakuuissa, jäännös jaetaan veteen ja metyleenikloridiin liukeneviin osiin. Orgaaninen faasi erotetaan, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin. Jäännös kiteytyy petrolieetterin lisäämisen jälkeen. Saadaan 21 g (95 % teoreettisesta) 2,6-dimetyyli-N-(2-metoksi-imino-prop-1-yyli)-N-metoksiasetyylianiiliinia, jonka sulamispiste on 56-57°C.

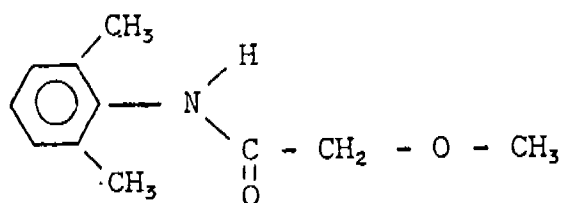
Lähtötuotteen valmistus

23,1 g (0,1 mol) 2,6-dimetyyli-N-metoksiusetyyli-N-propargyyli-aniliinia lämmitetään 150 ml:ssa 85-%:ista muurahaishappoa 80°C:seen ja reaktioseokseen lisätään sen jälkeen 0,5 g elohopea-sulfaattia. Sekoitetaan vielä kuusi tuntia 80°C:ssa, liuokseen lisätään jäähdyttämisen jälkeen kyllästettyä ammoniumsulfaatti-liuosta ja uutetaan metyleenikloridilla. Kun metyleenikloridifaasi on neutraloitu natriumvetykarbonaattiliuoksella, orgaaninen faasi kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin. Saadaan 20,5 g (77 % teoreettisesta) 2,6-dimetyyli-N-asetonyyli-N-metoksiusetyyli-aniliinia, jonka sulamispiste on 56-57°C.



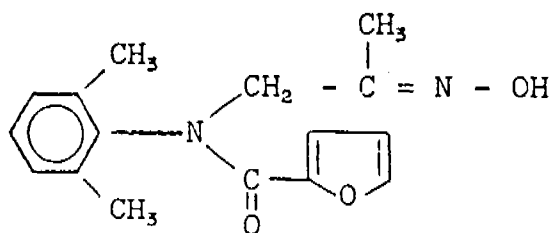
30 g (0,155 mol) 2,6-dimetyyli-N-metoksiusetyyli-aniliinia ja 0,3 g trietyyli-bentsyyli-ammoniumkloridia liuotetaan kaksifaasiseseen seokseen, jossa on 100 ml 50-%:ista natronlipeää ja 250 ml tolueenia, ja voimakkaasti sekoittaen lisätään 19 g (0,016 mol) propargyylibromidia. Sekoitetaan neljä tuntia, tolueenifaasi eristetään, pestään useaan kertaan vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin tislamalla liuotin pois vesivakuuissa. Jäännös tislataan suurvakuuissa. Saadaan 26,5 g (74 % teoreettisesta) 2,6-

dimetyyli-N-metoksisetyyli-N-propargyyli-aniliinia, jonka kiehumispiste on 140°C 0,5 torr:n vakuuissa ja sulamispiste $49-51^{\circ}\text{C}$.



55 g (0,5 mol) metoksisetyylikloridia lisätään $5-15^{\circ}\text{C}$:ssa sekoittaen ja jäähdyttäen tiputtamalla liuokseen, jossa on 61 g (0,5 mol) 2,6-dimetyylaniliinia ja 50,5 g (0,5 mol) trietyyliamiinia 250 ml:ssa tolueenia. Sen jälkeen sekoitetaan kaksi tuntia 20°C :ssa, suodatetaan, haihdutetaan kuiviin ja jäännös liuotetaan veteen. Uutetaan metyleenikloridilla, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin tislamalla liuotin pois. Jäännös tislataan suurvakuuissa. Saadaan 55 g (57 % teoreettisesta) 2,6-dimetyyli-N-metoksisetyyli-aniliinia, jonka kiehumispiste on $122-132^{\circ}\text{C}$ 0,1 torr:n vakuuissa ja sulamispiste $61-63^{\circ}\text{C}$.

Esimerkki 3

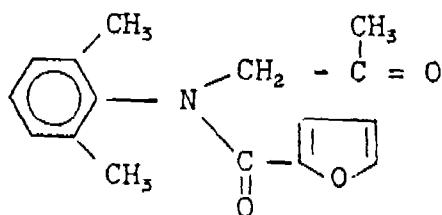


(Menetelmä c)

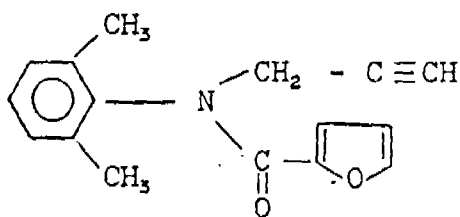
27,1 g (0,1 mol) 2,6-dimetyyli-N-asetonyyli-N-(2-furoyli)-aniliinia, 14 g (0,2 mol) hydroksyyliammoniumkloridia ja 15 ml trietyyliamiinia lämmitetään kiehattaen kolme tuntia 150 ml:ssa etanolia. Sen jälkeen pääosa liuottimesta poistetaan reaktioseoksesta

vakuumissa, jäännös liuotetaan metyleenikloridiin, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin. Kiteistä jäännöstä hierretään eetterin kanssa ja suodatetaan. Saadaan 24,4 g (85 % teoreettisesta) 2,6-dimetyyli-N-(2-furoyyli)-N-(2-hydroksiimino-prop-1-yyli)-aniliinia, jonka sulamispiste on 155-156°C.

Lähtötuotteen valmistus



tapahtuu esimerkin 2 mukaisesti käyttämällä reaktiossa 2,6-dimetyyli-N-(2-furoyyli)-N-propargyyli-aniliinia. Saadaan 84-%:isin saannoin 2,6-dimetyyli-N-asetonyyli-N-(2-furoyyli)-aniliinia, jonka sulamispiste on 90-91°C.

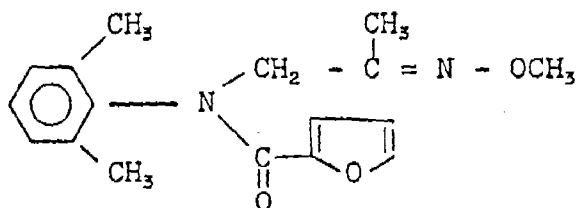


15,9 g (0,1 mol) 2,6-dimetyyli-N-propargyyli-aniliinia ja 8 g (0,1 moolia) pyridiiniä lämmitetään 100 ml:ssa tetrahydrofuraa kiehuvaksi ja lisätään varovaisesti 13 g (0,1 moolia) furaani-2-karbonihappokloridia. Sekoitetaan 15 minuuttia kiehua ja sen jälkeen reaktioseos haihdutetaan kuiviin tislamalla liuotin pois vakuumissa. Jäännös liuotetaan metyleenikloridiin ja pestään vedellä.

Orgaaninen faasi erotetaan, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin. Jäännös kiteytyy petrolieetterin kanssa hie-

tämisen jälkeen. Saadaan 22,5 g (89 % teoreettisesta) 2,6-dimetyyli-N-(2-furoyyli)-N-propargyyli-aniliinia, jonka sulamispiste on 109-112°C.

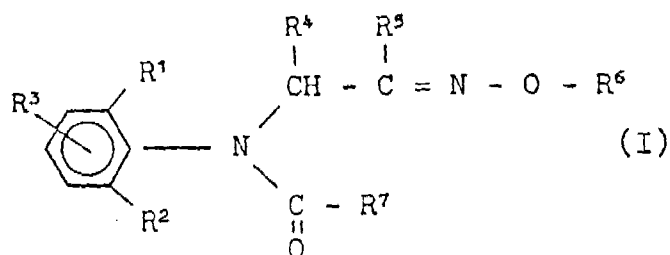
Esimerkki 4



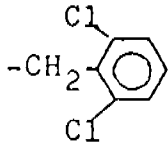
(Menetelmä d)

7 g (0,024 mol) 2,6-dimetyyli-N-(2-furoyyli)-N-(2-hydroksi-imino-prop-1-yyli)-aniliinia (esimerkki 3) ja 0,5 g trietyylilibentsyyliammoniumkloridia liuotetaan kaksifaasiseseen seokseen, jossa on 30 ml 50-%:ista natronlipeää ja 100 ml metyleenikloridia, ja voimakkaasti sekoittaen lisätään 3,7 g (0,03 moolia) dimetyylisulfaattia. Lämpötila kohoaa tällöin 20°C:sta noin 32°C:seen. Kun seosta on sekoitettu 12 tuntia huoneen lämpötilassa, faasir erotetaan. Orgaaninen faasi pestään vielä kerran vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kuiviin. Muodostunut tumma öljy tislataan palloputkilaitteessa (kiehumispiste 170°C 0,1 torrin vakuuissa). Erilleen kiteytynyt tuote (2,3 g) kiteytetään uudelleen petrolieetterissä. Saadaan 1,4 g (20 % teoreettisesta) 2,6-dimetyyli-N-(2-furoyyli)-N-(2-metoksi-imino-prop-1-yyli)-aniliinia, jonka sulamispiste on 108-109°C.

Esimerkkien 1-4 sekä vastaavien menetelmämuunnelmien a-f mukaisesti saadaan yhdisteitä, joiden yleiskaava on

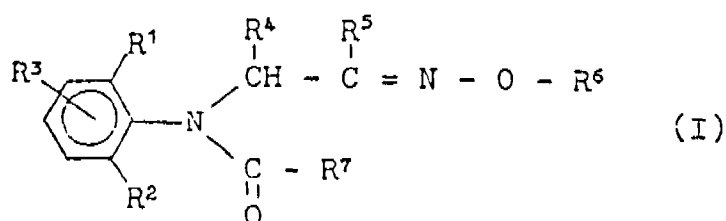


Esim. nro	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Fysik. vakiot
5	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	-CH ₂ OCH ₃	sp:120-23°C
6	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ :1,5261
7	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃		sp:85-91°C
8	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ :1,5235
9	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃		n _D ²⁰ :1,5602
10	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃		n _D ²⁰ :1,5600
11	CH ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ :1,5212
12	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CHCl ₂	sp:66-68°C
13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ :1,5210
14	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₃ H ₇	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ :1,5173
15	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-CHCl ₂	n _D ²⁰ :1,5355
16	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ :1,5182
17	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-COOCH ₃	n _D ²⁰ :1,5188
18	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CHCl ₂	n _D ²⁰ :1,5427
19	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃		n _D ²⁰ :1,5334
20	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ -N ₂ 	sp.: 81 - 104°C
21	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5231
22	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5180
23	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5172
24	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CHCl ₂	sp.: 73 - 78 °C

Esim. nro	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Fysik. vakiot
25	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ OCH ₃	kp.: 150°C 0,1 mm
26	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ - 	-CH ₂ OCH ₃	sp.: 60-62°C
27	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N 	öljy
28	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-COOCH ₃	kp.: 170°C 0,2 mm
29	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5323
30	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N 	n _D ²⁰ : 1,5528
31	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-COOCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5195
32	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -N 	sp.: 101-08°C
33	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5221
34	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -OCH ₂ -C≡CH	sp.: 85-87°C
35	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ - 	-CH ₂ OCH ₃	sp.: 72-74°C
36	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH=CH-CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5419
37	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH=CH-CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5371
38	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	n _D ²⁰ : 1,5381
39	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ -OCH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁰ : 1,5238
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5170
41	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5183
42	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH ₂ -OCH ₂ -C≡CH	öljy

Patenttivaatimukset:

1. N-oksi-iminoalkyyli-anilidit, joiden yleiskaava on



jossa

R^1 vastaa vetyä, alkyyliä tai halogeenia,
 R^2 vastaa vetyä, tai alkyyliä,
 R^3 vastaa vetyä tai alkyyliä,
 R^4 vastaa vetyä tai alkyyliä,
 R^5 vastaa vetyä tai alkyyliä,
 R^6 vastaa vetyä, alkyyliä, alkenyyliä, alkinyyliä, alkoksi-alkyyliä, alkyylitioalkyyliä tai mahdollisesti substituoitua aralkyyliä ja

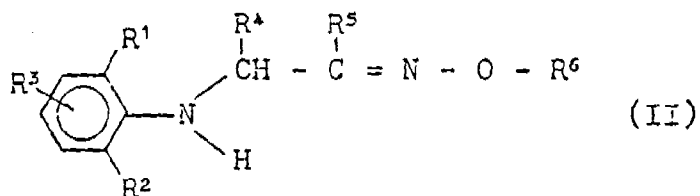
R^7 vastaa furyyliä, tetrahydrofuryyliä, tiofenyyliä, tetrahydrotiofenyyliä; mahdollisesti alkyyli-substituentin sisältävää isoksatsolyyliä; mahdollisesti syaano- tai tiosyaano-substituentin sisältävää alkyyliä, alkenyyliä ja alkinyyliä; dihalogeenialkyyliä, sykloalkyyliä; samoin kuin ryhmiä $-\text{CH}_2\text{Az}$, $-\text{CH}_2\text{OR}^8$, $-\text{CH}_2-\text{SR}^8$, $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$, $-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{R}^8$, $-\text{COOR}^8$ ja $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, joissa

R^8 vastaa mahdollisesti substituoitua alkyyliä, alkenyyliä, alkinyyliä ja alkoksialkyyliä, ja

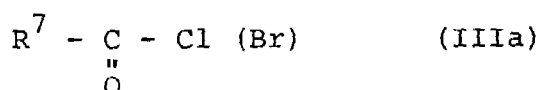
Az vastaa pyratsol-1-yyliä, 1,2,4-triatsol-1-yyliä ja imidatsol-1-yyliä.

2. Menetelmä kaavan I mukaisten N-oksi-iminoalkyyli-anilidien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

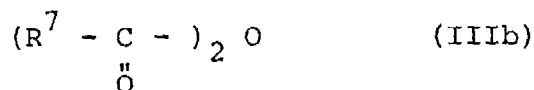
a) aniliinoalkyylioksiimi-eetterien, joiden kaava on



jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys, annetaan reagoida happokloridien tai -bromidien tai -anhydridien kanssa, joiden kaavat ovat

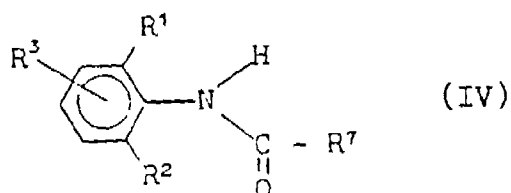


tai

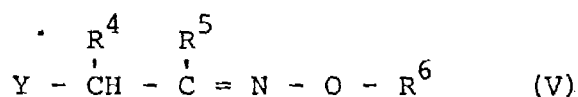


joissa R^7 :llä on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys, laimentimen ja mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, t

b) anilidien, joiden kaava on



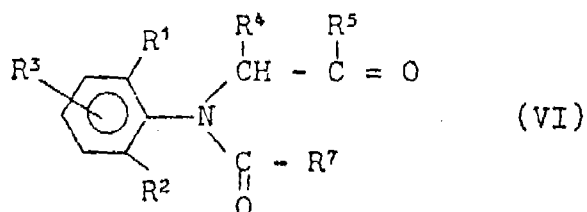
jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 ja R^7 on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys,
annetaan reagoida substituoitujen oksiimi-eetterien kanssa, joiden kaava on



jossa R^4 :llä, R^5 :llä ja R^6 :lla on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys ja

Y vastaa halogeenia, mesylaatti- tai tosylaatti-tähdettä, happoa sitovan aineen läsnäollessa ja mahdollisesti laimentimen läsnäollessa, tai

c) N-substituoitujen anilidien, joiden kaava on

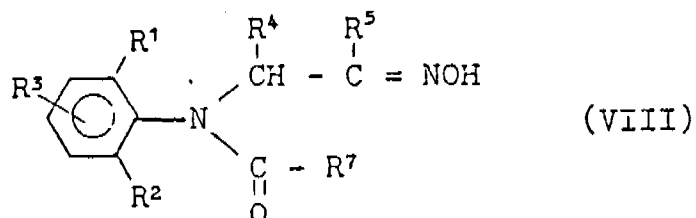


jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^7 on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys,
annetaan reagoida hydroksyyliamiini-(johdannaisten), joiden kaava



jossa R^6 :lla on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys, suolojen kanssa laimentimen läsnäollessa ja happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

d) oksiimien, joiden kaava on



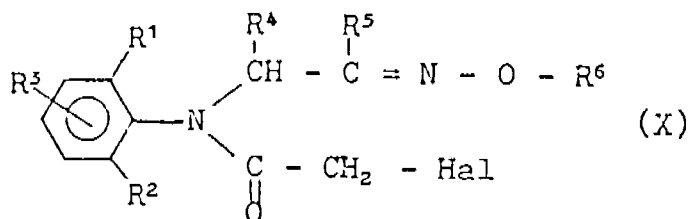
jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^7 on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys, alkalisuolojen annetaan reagoida yhdisteiden kanssa, joiden kaava on



jossa R^9 vastaa alkyyliä, alkenyyliä, alkinyyliä, alkoksi-alkyyliä, alkyylitioalkyyliä tai mahdollisesti substituoitua aralkyyliä ja

X vastaa klooria, bromia, mesyyliä, tosyyliä tai metoksisulfonyylioksia, orgaanisen laimentimen läsnäollessa tai kaksifaasisen orgaanisen liuottimen ja veden seoksen läsnäollessa faasinsiirtokatalyytin läsnäollessa, jolloin in situ muodostuu kaavan (VIII) mukaisten oksiimien alkalisuoloja, tai

e) halogeeniasetanilidien, joiden kaava on



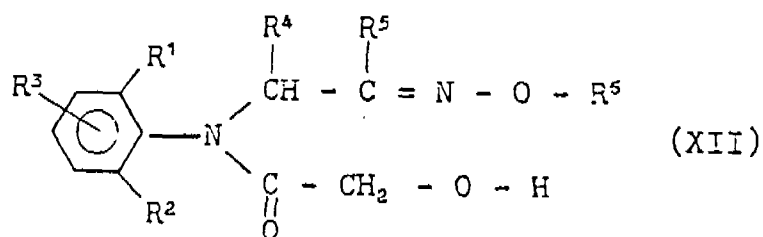
jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys ja

Hal vastaa klooria, bromia tai jodia, annetaan reagoida yhdisteiden kanssa, joiden kaava on



jossa B vastaa vetyä tai alkalimetallia ja R^{10} vastaa ryhmää Az ja ryhmiä $-OR^8$ tai SR^8 , laimentimen läsnäollessa ja mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

f) hydroksiasetanilidien, joiden kaava on



jossa vastineilla R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja R^6 on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys,

(1) mahdollisesti alkalimetallilla aktivoinnin jälkeen, annetaan reagoida halogenidien kanssa, joiden kaava on



jossa vastineella Hal on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys ja

R^{11} vastaa tähdettä R^8 samoin kuin ryhmää $-\text{SO}_2R^8$, jolloin

R^8 :lla on patenttivaatimuksessa 1 mainittu merkitys, laimentimen läsnäollessa ja mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

(2) dihydropyraanin kanssa, jonka kaava on



(XIV)

laimentimen läsnäollessa ja mahdollisesti katalyytin läsnäollessa.

3. Sieniä hävittävät aineet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät ainakin yhtä kaavan I mukaista N-oksi-iminoalkyyli-anilidia.

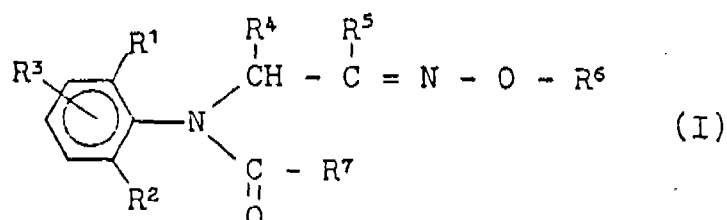
4. Menetelmä sienien torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että kaavan I mukaisten N-oksi-iminoalkyyli-anilidien annetaan vaikuttaa sieniin tai niiden elintilaan.

5. Kaavan I mukaisten N-oksi-iminoalkyyli-anilidien käyttö sienien torjuntaan.

6. Menetelmä sieniä tuhoavien aineiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kaavan I mukaisia N-oksi-iminoalkyyli-anilideja sekoitetaan laimentimien ja/tai pinta-aktiivisten aineiden kanssa.

Patentkrav:

1. N-oximinoalkyl-anilider med den allmänna formeln



vari

 R^1 står för väte, alkyl eller halogen, R^2 står för väte eller alkyl, R^3 står för väte eller alkyl, R^4 står för väte eller alkyl, R^5 står för väte eller alkyl, R^6 står för väte, alkyl, alkenyl, alkinyl, alkoxialkyl,

alkyltioalkyl eller eventuellt substituerad aralkyl, och

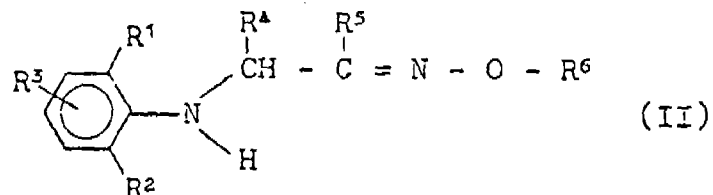
R^7 står för furyl, tetrahydrofuryl, tiofenyl, tetrahydrotiofenyl; eventuellt med alkyl substituerad isoxazolyl; eventuellt med cyan eller tiocyan substituerad alkyl, alkenyl och alkinyl; dihalogenalkyl, cykloalkyl; samt grupperingarna $-\text{CH}_2\text{Az}$, $-\text{CH}_2-\text{OR}^8$, $-\text{CH}_2-\text{SR}^8$, $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$, $-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{R}^8$, $-\text{COOR}^8$ och $-\text{CH}_2-\text{O}-$  varvid

R^8 står för eventuellt substituerad alkyl, alkenyl, alkinyl och alkoxialkyl och

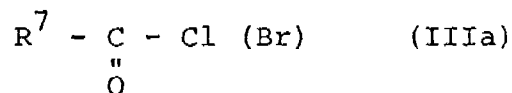
Az står för pyrazol-1-yl, 1,2,4-triazol-1-yl och imidazol-1-yl.

2. Förfarande för framställning av N-oximinoalkyl-anilider med formeln I, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

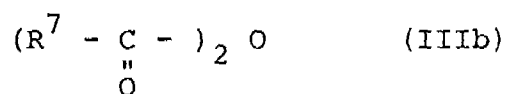
a) omsätter anilinoalkyloxim-eter med formeln



vari R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 och R^6 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen,
med syraklorider eller -bromider resp. -anhydrider med formeln

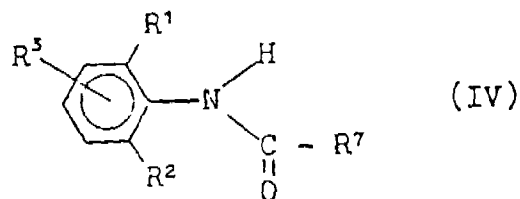


respektive

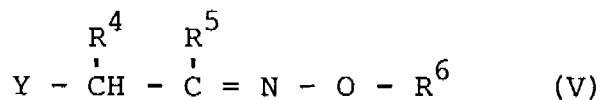


vari R^7 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen,
i närvaro av ett utspädningsmedel och eventuellt i närvaro av syra-
bindande medel, eller

b) omsätter anilider med formeln



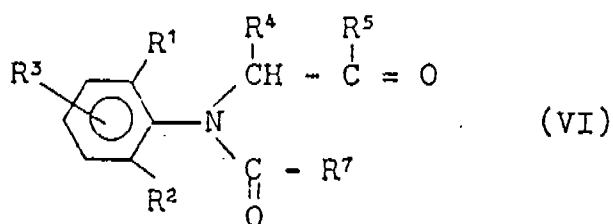
vari R^1 , R^2 , R^3 och R^7 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen,
med substituerade oxim-etrar med formeln



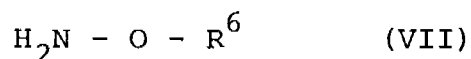
vari R^4 , R^5 och R^6 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen och

Y står för halogen, mesylat- eller tosylatresten, i närvaro av ett syrabindande medel och eventuellt i närvaro av ett utspädningsmedel, eller

c) omsätter N-substituerade anilider med formeln

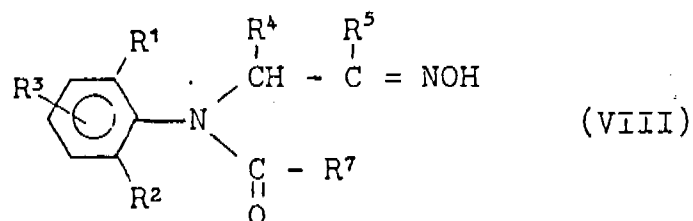


vari R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 och R^7 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen,
med salt av hydroxylamin-(derivat) med formeln



vari R^6 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen, i närvaro av ett utspädningsmedel och i närvaro av ett syrabindande medel, eller

d) omsätter alkaliskt av oximer med formeln



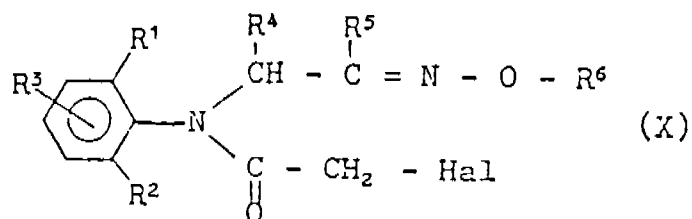
vari R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 och R^7 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen, med föreningar med formeln



vari R^9 står för alkyl, alkenyl, alkinyl, alkoxialkyl, alkyltioalkyl eller eventuellt substituerad aralkyl och

X står för klor, brom, mesyl, tosyl eller metoxisulfonyloxi, i närvaro av ett organiskt utspädningsmedel eller i närvaro av ett organiskt vattenhaltigt tvåfassystem i närvaro av en fasöverföringskatalysator, varvid alkalisalterna av oximet med formeln (VIII) alstras in situ, eller

e) omsätter halogenacetanilider med formeln

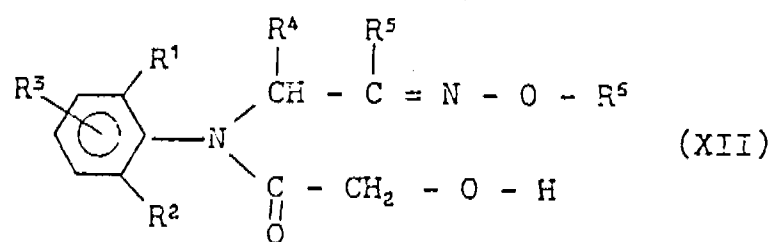


vari R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 och R^6 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen och

Hal står för klor, brom eller jod,
med föreningar med formeln



vari B står för väte eller en alkalimetall och
 R^{10} står för Az eller grupperingen $-OR^3$ eller $-SR^3$,
i närvaro av ett syrabindande medel, eller
f) omsätter hydroxiacetanilider med formeln



vari R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 och R^6 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen,

(1) eventuellt efter aktivering medelst alkalimetall, med halogenider med formeln



vari Hal har den i patentkravet 1 angivna betydelsen och
 R^{11} står för resten R^8 och grupperingen $-SO_2R^8$, varvid
 R^8 har den i patentkravet 1 angivna betydelsen,
i närvaro av ett utspädningsmedel och eventuellt i närvaro av ett syrabindande medel, eller

(2) med dihydropyran med formeln



(XIV)

i närvaro av ett utspädningsmedel och eventuellt i närvaro av en katalysator.

3. Fungicidmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller åtminstone en N-oximinoalkyl-anilid med formeln I.

4. Förfarande för bekämpning av svampar, k ä n n e t e c k - n a t därav, att man låter N-oximinoalkyl-anilider med formeln I inverka på svampar eller deras livsrum.

5. Användning av N-oximinoalkyl-anilider med formeln I för bekämpning av svampar.

6. Förfarande för framställning av fungicida medel, k ä n - n e t e c k n a t därav, att man blandar M-oximinoalkyl-anilider med formeln I med utdrygningsmedel och/eller ytaktiva medel.