

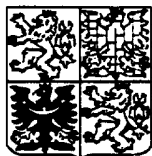
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 557

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1779-93**

(22) Přihlášeno: 27. 02. 92

(30) Právo přednosti:

01. 03. 91 US 91/663218

03. 02. 92 US 92/827231

(40) Zveřejněno: 13. 04. 94

(47) Uděleno: 10. 09. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 11. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 237/06

C 07 C 229/60

C 07 C 229/12

C 07 C 233/12

C 07 C 211/24

C 07 C 275/10

C 07 C 275/08

C 07 C 275/16

// A 01 N 37/30, A 01 N 33/04

(73) Majitel patentu:

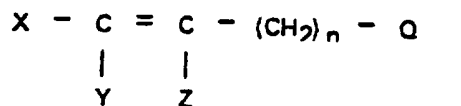
MONSANTO COMPANY, St. Louis, MO, US;

(72) Původce vynálezu:

Ruminski Peter Gerrard, Ballwin, MO, US;

(54) Název vynálezu:

Fluoroalkenylové sloučeniny, směsi obsahující tyto sloučeniny, způsob kontroly zamoření rostlin, způsob přípravy 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu a meziprodukty pro jeho přípravu



(57) Anotace:

Jsou popsány fluorované alkenové sloučeniny obecného vzorce I, kde jednotlivé symboly mají význam uvedený v popisu užitečné pro udržení pod kontrolou množství hlístic, hmyzu a roztočů, kteří škodí na zemědělských plodinách, způsob této kontroly a směsi, obsahující tyto sloučeniny. Polární sloučeniny, například 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amin nebo kyselina 3,4,4-trifluoro-3-butenová, jsou zejména užitečné pro systémové působení proti škůdcům. Popsány jsou také nový způsob a meziprodukty pro přípravu 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu.

CZ 281 557 B6

Fluoroalkenylové sloučeniny, směsi, obsahující tyto sloučeniny, způsob kontroly zamoření rostlin, způsob přípravy 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu a meziprodukty pro jeho přípravu

Oblast techniky

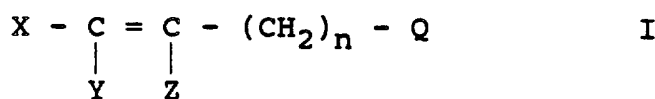
Vynález se týká fluoroalkenylových sloučenin, zahrnujících mono-, di-, a trifluoroalkenylaminy, trifluoroalkenylkarboxylové kyseliny, jejich deriváty, soli a směsi z nich připravené. Týká se také způsobů kontroly výskytu škůdců, kteří škodí na zemědělské úrodě, jako jsou hlístice, hmyz a roztoči. Vynález se také týká způsobu přípravy trifluoroalkenylaminu a nových meziproduktů pro tento způsob.

Dosavadní stav techniky

Fluorované alkeny jsou dlouho známy jako prostředky k omezení výskytu hlístic a hmyzu, které se aplikují do půdy. U. S. patenty číslo 3 510 503, 3 654 333 a 3 780 050 popisují takové sloučeniny. Nedávno poukázal U. S. patent číslo 4 952 580 na polyhaloalkeny jako na vhodné nematocidy, přičemž o některých z nich se říká, že mají systémovou aktivitu ve směru dolů, tedy že v jistém rozsahu redukují napadení kořenového systému po aplikaci na listí. Většina sloučenin popsaných těmito patenty jsou nepolární látky, což je vlastnost požadovaná pro pesticidy aplikované do půdy, které jsou účinné po delší dobu, avšak pro dosažení systémových efektů jsou méně účinné při aplikaci na listí. U. S. patent číslo 4 950 666 uvádí některé polární difluoroalkenylalkany užitečné jako systémové insekticidy a nematocidy. Zůstává však požadavek na prostředky proti hlísticím, hmyzu a roztočům, které mají zlepšenou systémovou pohyblivost a pokud možno nízké používané koncentrace.

Podstata vynálezu

Vynález zavádí sloučeniny vhodné pro redukci napadení rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči, které mají obecný vzorec I



kde

$n = 1, 3, 5, 7, 9$ nebo 11 ;

Q je CH_2NHR_6 , CH_2NO_2 , $\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}_2$, $\text{CH}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3-\text{R}_4\text{R}_5\text{W}^-$ nebo $(\text{C}=\text{O})-\text{R}_{11}$;

X , Y a Z jsou nezávisle H nebo F , za předpokladu, že alespoň jeden z X nebo Y je F a dále s výhradou, že když Q je $(\text{C}=\text{O})-\text{R}_{11}$, každý z X , Y a Z jsou F a $n = 1$;

W^- je agronomicky přijatelný anion;

R_2 je aromatická skupina;

každý z R_3 , R_4 a R_5 je nezávisle H ; nižší alkylová skupina s 1 až 4 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovaná alespoň jednou skupi-

nou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy, a fenyl-; jeden z R_3 , R_4 a R_5 je hydroxyskupina a další dva jsou vodíky; nebo R_3 , R_4 a R_5 tvoří spolu s dusíkem z Q cyklickou kvarterní aminovou skupinu;

R_6 je vodík; alifatická skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovaná alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy, a fenyl-; amid aminokyseliny; $(C=O)-R_7$, $C_1 - C_{12}$ alifatické aminy s 1 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituované alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; $C_2 - C_{12}$ alifatické karboxylové kyseliny, jejich estery, thioestery a amidy, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; dihydro-3-oxo-pyrazolidinyl; nebo fenyl- nebo thiofen, popřípadě substituovaný alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxyl-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

nebo R_6 bráný s dusíkem v Q je guanidin; hydrazin; alkyl- s 1 až 7 uhlíkovými atomy nebo arylhydrazin, kde aryl- znamená fenyl- popřípadě substituovaný s alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-, dále heterocykly, jako jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; nebo alkyl- s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo aryl-sulfonamid, kde aryl- znamená fenyl- popřípadě substituovaný s alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-, dále heterocykly, jako jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

R_7 je $(C=O)-R_{14}$; $C_1 - C_{12}$ alifatická skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy popřípadě substituovaná alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; $C_2 - C_{12}$ alifatické karboxylové kyseliny, jejich estery, thioestery a amidy,

všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; nebo N, O nebo S skupina, je-li vzata s karboxamidem, jako je močovina, semikarbamid, karbamát, nebo thiokarbamátová skupina, všechny z nich popřípadě substituovány alkylovou skupinou s 1 až 7 uhlíkovými atomy, nebo arylovou skupinou, kde aryl- znamená fenyl- popřípadě substituovány s alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-, dále heterocykly, jako jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, a všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

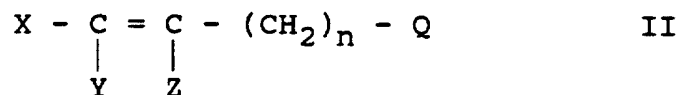
R_{11} je $-OR_{12}$, $-SR_{12}$, halogen, $-NHOH$ nebo $-NR_{12}R_{13}$; každý z R_{12} a R_{13} je nezávisle vodík; alifatická skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, nebo aromatická skupina, kterou je fenyl- popřípadě substituovaný s alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-, dále heterocykly, jako jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, popřípadě substituována alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- 1 až 4 uhlíkovými atomy a fenyl-; $C_1 - C_{12}$ alifatický amin, popřípadě substituovaný alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; $C_2 - C_{12}$ alifatické karboxylové kyseliny, jejich estery, thioestery, amidy a jejich soli, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

nebo R_{12} a R_{13} vzaty dohromady s dusíkem R_{11} jsou aminokyselina z přírodních proteinů nebo cyklická skupina jako je morfolin, piperidin, piperazin nebo pyrrolidin, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

R_{14} je $-OH$, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, $-NH_2$ nebo $-NHNH_2$; nebo jakákoliv agronomicky přijatelná sůl z nich odvozená; s výhradou, že když n je 1 a každý z X , Y , a Z je F , Q není CH_2NH_2 nebo sůl minerální kyseliny a CH_2NH_2 .

Znalci v oboru vědí, že mohou být identifikovány alternativní substituenty, které poskytnou v podstatě srovnatelné výsledky.

Vynález také nabízí způsoby redukce zamoření rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči, v nichž může být vybrána sloučenina popsaná shora nebo sloučenina obecného vzorce II:



kde

$n = 1, 3, 5, 7, 9$, nebo 11 ;

Q_1 je CH_2NHR nebo $(\text{C}=\text{O})-\text{R}$; každý z X , Y a Z jsou nezávisle H nebo F a alespoň jeden z X a Y jsou F , s výhradou, že, když Q_1 je $(\text{C}=\text{O})-\text{R}$, každý X , Y a Z jsou F ;

R je skupina, která je nebo bude po aplikaci přetvořena tak, aby měla polaritu, tvořenou fluorkarboxylátovým iontem nebo fluoroalkenyl amoniovým iontem, umožňující transport lékem, aniž by se snížil její protihlísticový účinek, nebo kterákoliv agronomicky přijatelná sůl z ní odvozená.

Při použití je v těchto postupech dáována přednost agronomicky přijatelným solím 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu a také solím kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové.

Způsob přípravy 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu a nové meziprodukty, 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-tosylát a 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-mesylát jsou také zahrnuty do vynálezu.

Nové sloučeniny vynálezu jsou užitečné pro to, aby napadení rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči bylo udrženo v přijatelných mezích. Mnohé z těchto sloučenin, tím, že jsou polární, jsou vysoce účinné pro systémovou kontrolu, tedy jsou-li aplikovány na listy nebo stonek rostliny, jsou schopny transportu cévním systémem rostliny a mohou působit proti hlísticím, hmyzu a roztočům i v jiných částech rostliny. Předpokládá se, že mechanismus účinku těchto sloučenin je založen spíše na odpuzování než na přímé likvidaci škůdců. Dále zejména nepolární sloučeniny jsou účinné, jen když jsou aplikovány přímo do půdy. Některé sloučeniny mohou působit oběma cestami.

Předložené způsoby systémové kontroly hlístic, hmyzu a roztočů užívají sloučeniny přenosné lékem a popsané ve vynálezu, které mají mono-, di- nebo trifluoroalkenovou skupinu nesoucí substituent CH_2NHR nebo trifluoroalkenovou skupinu nesoucí substituent $(\text{C}=\text{O})-\text{R}$ a které mají dostatečnou polaritu, aby se mohly transportovat dostatečnou rychlostí lékem, aniž by se eliminoval protihlísticový účinek fluoroalkenové složky. Existuje několik rozdílných teorií o transportu lékem: sloučeniny s polární charakteristikou musí být v léku dostatečně pohyblivé, aby byly schopny se přemístit v rostlině směrem dolů. Bylo navrženo, že polarita molekuly jako celku musí být dostatečná, aby se molekula

v lýku udržela. Polarita však nesmí být tak velká, aby to zabránilo vstupu molekuly do lýka.

K efektivnímu systémovému ošetření rostliny proti hlísticím a jiným škůdcům aplikací na nadzemní část rostliny musí být sloučenina schopna projít pokožkou listu nebo stonku rostliny, projít do lýka a zůstat zde tak dlouho, aby mohla být transportována rostlinou do neošetřených částí včetně kořenů. Zde mohou prosáknout ven nebo jiným způsobem se dostat do kontaktu se škůdci v tom rozsahu, že jsou zabiti nebo odpuzeni, takže škody způsobené na rostlinách jsou sníženy nebo úplně eliminovány. V průběhu transportu rostlinou z ošetřených listů a stonku mohou sloučeniny chemicky reagovat, tj. mohou být hydrolyzovány nebo mohou být podrobeny biologickým reakcím, například enzymovým. Navíc mohou být uvažovány sloučeniny, které po aplikaci na rostlinu mohou zreagovat dříve, než jsou absorbovány rostlinou, přičemž tato reakce dává vznik sloučenině, která je vhodně absorbovatelná, přenositelná a účinná v prevenci proti škůdcům. Příkladem takových sloučenin jsou sloučeniny mající UV - labilní ochranné skupiny, které po expozici slunečním světlem reagují a dávají vzniknout aktivním a mobilním sloučeninám. Jiným příkladem je silylovaný aminoderivát.

Proto to, co je aplikováno na listy nebo stonek rostliny, nemusí být totožné se sloučeninou, která je skutečně transportována, nebo se sloučeninou, která skutečně působí proti škůdcům. Tedy způsoby podle vynálezu zahrnují sloučeniny, které mohou být transformovány chemickými nebo biologickými reakcemi, aby potom teprve měly náležitou polaritu pro systémovou aktivitu.

Způsoby podle vynálezu zahrnují také aplikaci 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu nebo jeho soli na část rostliny, přednostně na listy. Také jsou zahrnuty směsi obsahující vodný roztok 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu nebo jeho soli v agronomicky přijatelném nosiči.

Ve způsobech popsaných shora, aby bylo dosaženo účinku proti hlísticím, je dáována přednost tomu, aby $n = 1$ a X, Y a Z byly všechny F a zejména Q byl $\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{W}^-$. tj. sůl 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu. Když Q_1 je CH_2NHR_6 , R_6 je přednostně α -aminokyselina připojená peptidickou (amidickou) vazbou; ještě větší přednost je však dáována aminokyselině bílkoviny. Když Q_1 je $(\text{C}=\text{O})-\text{R}_{11}$, R_{11} je přednostně hydroxysloučenina; potom je kyselina 3,4,4-trifluoro-3-butenová nebo její sůl, což zahrnuje sůl tvořenou 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminem, tedy 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amonium 3,4,4-trifluoro-3-butenát.

W^- může být jakýkoliv agronomicky přijatelný anion. To zahrnuje chlorid, jodid, bromid, oxalát, síran, fosfát, citrát, acetrát, nebo fluoroalkenylkarboxylát, například $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCH}_2-\text{COO}^-$, avšak výběr se neomezuje pouze na ně.

Navíc ke sloučeninám výslovně uvedeným shora patří všechny agronomicky přijatelné soli sloučenin, které jsou náplní tohoto vynálezu. Například sloučenina podle tohoto vynálezu mající vol-

nou aminoskupinu může také existovat v protonované formě a být asociována například, nikoliv však jen výlučně, s chloridem, bromidem, jodidem, fosfátem, síranem, oxalátem, citrátem a acetátem. Navíc fluoroalkenkarboxylát jako například $F_2C=CFCH_2COO^-$ může být protiiontem. Sloučenina podle vynálezu mající karboxylovou nebo hydroxylovou skupinu může existovat jako sůl mající různé kationty například, nikoliv však pouze výlučně, alkalické kovy a kovy alkalických zemin jako je sodík, vápník, draslík a hořčík; nebo kvarterní amoniové ionty, jako je amonium, mono-, di- nebo trialkylamonium, například isopropylamonium nebo pyridinium. Navíc fluoroalkenylamoniový ion jako je $F_2C=CFCH_2CH_2NH_3^+$ může být kationtem. Všechny tyto sloučeniny a další sloučeniny mající podobné charakteristiky a jsou přitom agronomicky přijatelné, jsou obsaženy ve vynálezu.

Zde použité termíny "halo", "halid" nebo "halogen" znamenají fluor, chlor, jod nebo brom a jejich příbuzné sloučeniny.

Termín "alkyl" znamená přímý řetězec nebo rozvětvené skupiny obsahující od jednoho do asi sedmi uhlíkových atomů. Termín "nižší alkyl" znamená skupinu obsahující od jednoho do čtyř atomů uhlíku. Termín alifatický znamená nasycené nebo nenasycené, rozvětvené nebo přímé řetězce alkylových skupin mající od jednoho do deseti uhlíkových atomů.

Pojem "alkoxy" znamená nižší alkylovou skupinu připojenou přes kyslíkový atom. Pojem "alkylthio" znamená nižší alkylovou skupinu navázanou přes atom síry. Termín "alkoxykarbonyl" znamená nižší alkylester karboxylové kyseliny.

Pojem "alifatický amin" znamená alifatický uhlovodík, v němž alespoň jeden vodík je nahrazen skupinou $-NH_2$. Termín "alifatická karboxylová kyselina, její estery, thioestery a amidy" znamená alifatický uhlovodík, v němž alespoň jeden uhlík náleží karboxylové skupině $-COOH$, nebo je nižším alkylovaným esterem, nižším alkylovaným thioesterem nebo amidem.

Termín "aromatická skupina" nebo "aryl-" znamená fenyl- popřípadě substituovaný s alespoň jednou skupinou jako je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-. Mělo by být zřejmé těm, kdo jsou v oboru dostatečně zběhlí, že heterocykly mohou být také použity jako aromatická skupina, například thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, a další podobné sloučeniny a přitom všechny z nich mohou být i dále substituovány.

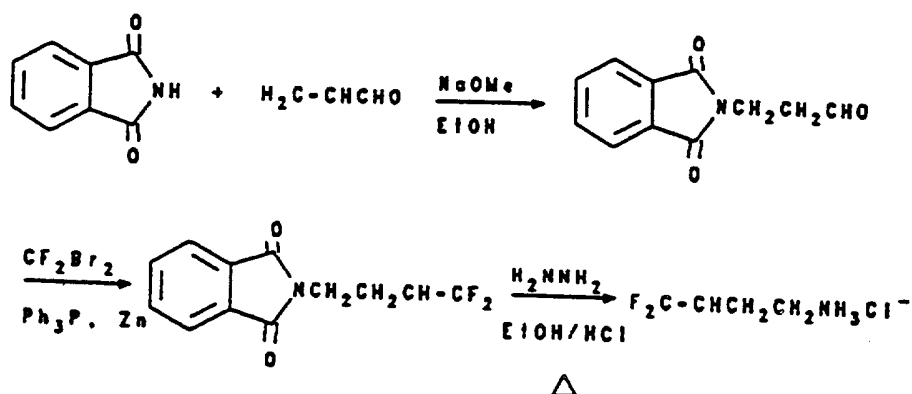
Zde použitá fráze "aminokyselinový amid Q" nebo (Q_1) znamená, že R_6 je aminokyselina navázaná peptidickou (amidickou) vazbou k dusíku CH_2NHR_6 . Tato aminokyselina může být přirozená, tedy protein, aminokyselina nebo aminokyselina v přírodě se nevyskytující. Aminoskupina aminokyseliny může být substituentem kteréhokoliv uhlíku ve skupině, například alfa, beta, nebo gamma karbonylu.

Termín "alkylhydrazin nebo arylhydrazin" znamená hydrazinovou skupinu substituovanou nižším alkylem nebo fenylovou skupinou, která popřípadě může být substituována. Termín "alkylsulfonamid nebo arylsulfonamid" znamená sulfonamidovou skupinu substituovanou nižším alkylem nebo fenylovou skupinou, která popřípadě může být dále substituována.

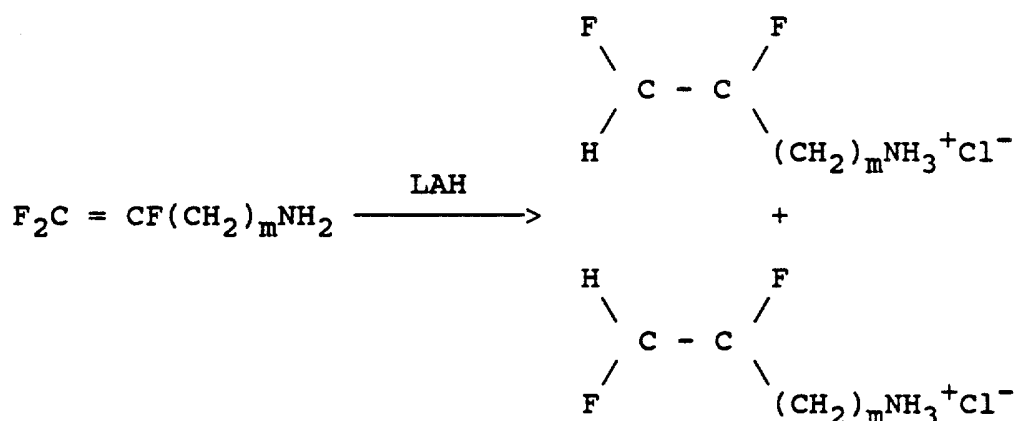
Sloučeniny shora uvedeného vzorce I, v němž X, Y a Z jsou F a Q je $-\text{CH}_2\text{N}-$ derivát, jsou obecně připraveny nejprve získáním žádaného trifluoroalkenylaminu, kterým je 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amin, jestliže n se rovná 1. Jeden způsob přípravy této sloučeniny je popsán v příkladu číslo 6 U. S. patentu 4 952 580, jehož plný text je sem zahrnut tímto odkazem. Vynález udává zlepšený a nový způsob přípravy této sloučeniny. Překvapivě může být přímo přeměněn komerčně dostupný 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-buten nejprve reakcí se solí tosylátu, například tosylátem stříbrným, solí mesylátu nebo jinou skupinou uvolňující kyselinu sírovou. Výsledný meziprodukt, například 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-mesylát nebo 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-tosylát je novou sloučeninou. Tento krok je následován přeměnou na derivát ftalimidu za použití soli ftalimidu, jako je třeba draselná sůl. Tohoto může být dosaženo s výhodou bez předchozí izolace tosylátového nebo mesylátového meziproduktu. Ftalimid je potom přeměněn na požadovaný amin reakcí s hydrazinem. Tento nový postup přípravy 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu má výhodu ve vyšším výtěžku ve srovnání s dříve popsaným způsobem syntézy, což lze alespoň částečně přičíst tomu, že se zamezí eliminaci bromovodíku v průběhu konverze bromosloučeniny. N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ftalimid je tak získán s více než 80 procentním výtěžkem a přeměna na požadovaný amin má výtěžek větší než 85 procent. Výhodou také je, že je-li tosylát stříbrný zvolen jako sloučenina uvolňující skupinu, stříbrné ionty mohou být získány zpět a tosylát stříbrný může být zregenerován.

Alkenylaminy o delším řetězci mohou být připraveny několika cestami. Například ke vzniku sloučeniny podle tohoto vynálezu, kde $n = 3$, může etylenoxid reagovat s 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-butenem známou metodou za vzniku 6-hydroxy-1,1,2-trifluoro-1-butenu. Tato sloučenina může být potom převedena na amoniiovou sůl za použití tosylchloridu a ftalimidu, jak bylo popsáno shora pro buten. Alternativně může 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroetan (F113) reagovat za redoxních podmínek s koncovou alkeno- nebo alkino- sloučeninou bromu, jak je popsáno v Tetrahedron Letters, 31, 1307 až 1308 (1990). Reakční produkt je následně dechlorován zinkem za vzniku trifluoroalkenbromidu, který může být přeměněn na požadovaný amin, jak je popsáno shora pro buten. Třetí způsob je znázorněn v příkladu syntézy číslo 40, viz níže.

Difluoroalkenylaminy mohou být připraveny dvěma rozdílnými postupy v závislosti na poloze atomů fluoru. K přípravě koncové difluorosloučeniny jako je hydrochlorid 4,4-difluoro-3-buten-1-aminu může být použita následující cesta:

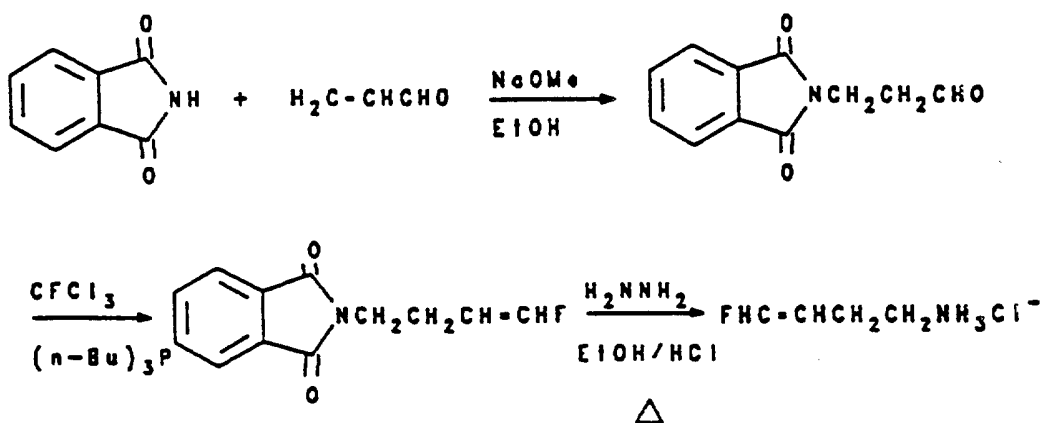


Další difluorosloučeniny, tj. ty, v nichž je jeden atom X anebo Y vodík a Z je F, mohou být připraveny následující cestou:

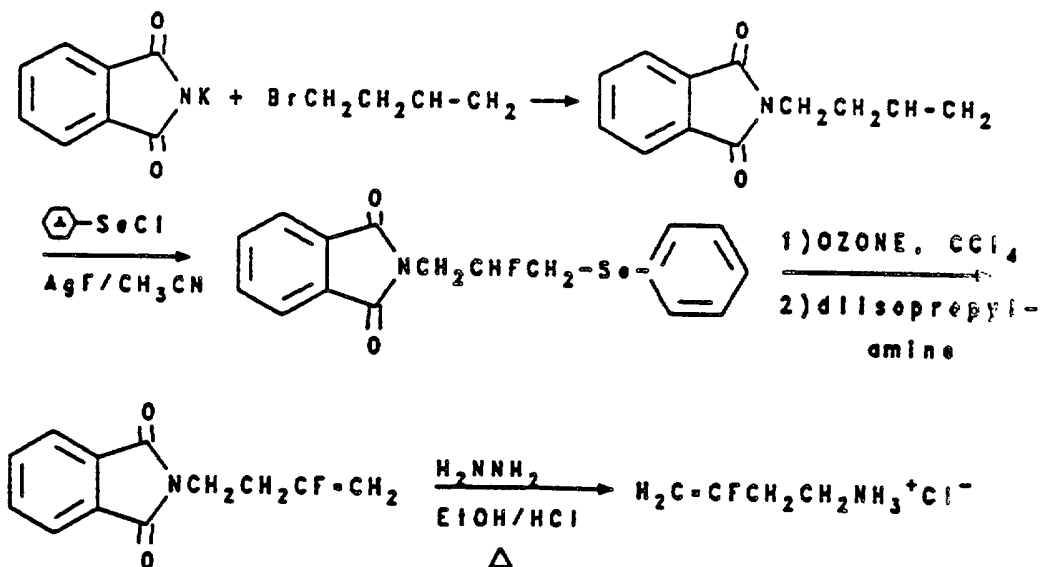


kde m je 2, 4, 6, 8, 10 nebo 12. LAH je aluminiumhydrid lithný. Formy E a Z mohou být izolovány destilací ze směsi produktů získaných touto redukcí.

Podobně monofluorosloučeniny podle vynálezu jsou připravovány dvěma různými cestami v závislosti na tom, zda atom fluoru je koncový nebo vnitřní, jak ilustruje následující schéma:



K přípravě monofluorované sloučeniny s vnitřním atomem fluoru může být užito následující schéma:



Mnohé z dalších sloučenin podle vynálezu, kde Q je CH_2NHR_6 , jsou potom snadno připraveny reakcí vybraného reaktantu s příslušným fluoroalkenylaminem nebo jeho solí způsobem obecně známým všem, kteří jsou zbehlí v organické chemii. Například pro přípravu amidového derivátu, v němž R_6 je $-(\text{C}=\text{O})$ -derivát, reaguje příslušná kyselina s vybraným fluorovaným alkenylaminem běžnými postupy. Pro nejúčinnější reakci s aminem může být kyselina ve formě volné kyseliny, halidu nebo anhydridu. Například když R_6 je $(\text{C}=\text{O})\text{-CF}_3$, použije se anhydrid kyseliny trifluoroctové. Je-li požadován derivát amidu kyseliny jantarové, může být použit anhydrid kyseliny jantarové, a je-li požadován derivát kyseliny šťavelové, může být použit chlorid kyseliny.

Kde R_6 je α -aminokyselina připojená peptidickou (amidickou) vazbou k dusíku CH_2NH , tj. když R_6 nesený dusíkem je amid α -aminokyseliny, tam může být použit typický peptid nebo činidlo vázající amid jako je karbonyldiimidazol nebo DCC, k vytvoření peptidické (amidové) vazby. Pro substituované kyselé skupiny musí být náležitě chráněna každá funkční skupina, která může ovlivnit nebo být ovlivněna peptidickou (amidickou) vazbou. Například aminová skupina by byla chráněna skupinou t-BOC. Kyseliny nebo alkoholy mohou být chráněny t-butylestery nebo ethery. Thioly mohou být chráněny tritylovou skupinou. Zrušení ochrany, nutné k produkci požadované látky, by potom následovalo za použití známých způsobů.

Tam, kde R_6 je alifatická karboxylová skupina, existují pro syntézu dvě cesty. Požadovaný fluoroalkenylamin může reagovat s příslušným elektrofilním reagentem, například esterem haloalkylkarboxylové kyseliny. Výsledný ester může být použit nebo

hydrolyzován na volnou kyselinu, která potom může být derivatizována známými postupy na její soli, amidy a thioestery. Alternativně může bromofluoroalken reagovat s příslušnou aminokyselinou.

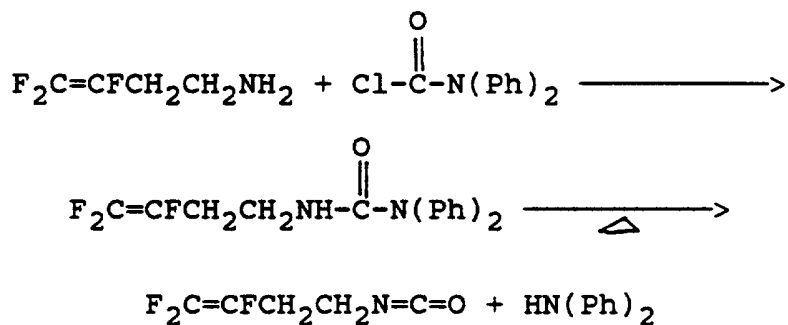
Tam, kde R_6 je nižší alifatický řetězec, reaguje vybraný fluoroalkenylamin s příslušným elektrofilním reagentem, například alkylhalidem, jako je methyljodid. Amin je přednostně přítomen ve srovnání s alkylhalidem v nadbytku, aby se minimalizovaly další substituce aminu.

Tam, kde R_6 je $C_1 - C_{12}$ alkylamin, bromid nebo tosylát je obecně použit namísto aminu jako výchozí materiál a reaguje s přebytkem alkylldiaminu, přičemž má jednu aminoskupinu chráněnu. Poté odštěpení ochranné skupiny podle známých metod má za výsledek požadovaný produkt.

Tam, kde R_6 navázaný na dusík Q nebo Q_1 skupiny CH_2-NHR_6 je guanidin, reaguje vybraný fluoroalkenylamin ve formě soli s kyanamidem, jak je popsáno shora.

Tam, kde R_6 navázaný na dusík Q nebo Q_1 skupiny CH_2-NHR_6 je alkyl- nebo arylsulfonamid, popřípadě substituovaný, reaguje vybraný fluoroalkenylamin s příslušným sulfonylchloridem, například tosylchloridem.

Tam, kde R_6 navázaný na dusík Q nebo Q_1 skupiny CH_2-NHR_6 je močovina, karbamát, thiokarbamát, semikarbazid nebo hydrazin, je vybraný fluoroalkenylamin nejprve převeden na isokyanát, tj. sloučenina, kde Q je $CH_2N=C=O$. Tento isokyanát je připraven reakcí aminu s difenylkarbamoylchloridem s následným zvýšením teploty, aby se vytvořil isokyanát podle následujícího schématu



Z isokyanátu mohou být připraveny další sloučeniny: močovina reakcí s amoniakem nebo aminy; karbamát reakcí s alkoholy; thio-karbamáty reakcí s thioley; semikarbazidy reakcí s hydraziny. V posledním případě hydrazin musí být chráněn například s t-BOC skupinou a následně je t-BOC skupina odštěpena za vzniku semikarbazidu.

Sloučeniny, v nichž Q je $CH_2N=CH-R_2$, jsou také připravovány z příslušného fluoroalkenylaminu, například 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu. Známými reakcemi reaguje fluoroalkenylamin s pří-

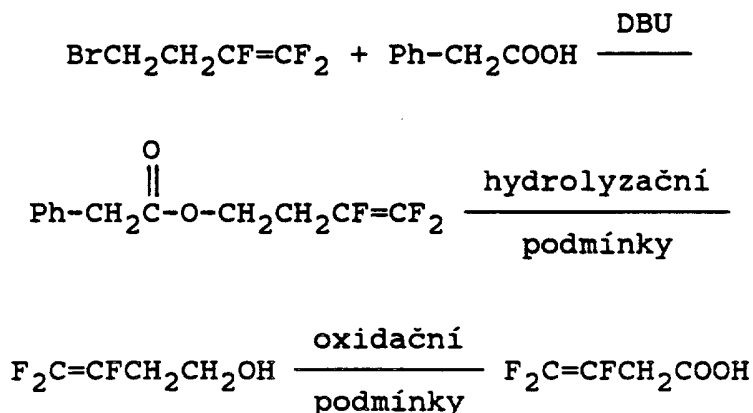
slušným aromatickým aldehydem, přednostně benzylaldehydem, například p-(N,N-dimethylamino)-benzaldehydem nebo 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehydem.

Sloučeniny, v nichž Q je $\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{W}^-$, mohou být někdy připraveny z fluoroalkenylaminu, například 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu. Aminoskupina je kvarterizována známými postupy, například přebytkem alkylhalidu, například methyljodidu. Tak může být připravena sloučenina 3,4,4-trifluoro-3-butenyl-trimethylamoni-jodid.

Pro další sloučeniny, kde Q je $\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{W}^-$, může být použit fluoroalkenylbromid. Například tam, kde R_3 , R_4 a R_5 jsou dohromady vázány dusíkem a tvoří cyklický kvarterní amin, příslušný cyklický amin, například hexamethylentetramin, reaguje kvarterní amin s fluoroalkenylbromidem za vzniku požadované sloučeniny. Když jeden z R_3 , R_4 a R_5 je hydroxylová skupina, je příslušná sloučenina připravena reakcí fluoroalkenylbromidu s přebytkem O-trimethylsilylhydroxylaminu, přičemž vzniká fluoroalkenylhydroxylamin chráněný O-trimethylsilylovou skupinou a následnou hydrolyzou methanolem a reakcí s kyselinou vzniká sůl požadovaného hydroxylaminu.

Sloučenina, v níž Q je CH_2NO_2 , může být připravena známými postupy z fluoroalkenylbromidu a dusitanu stříbrného.

Sloučeniny podle vynálezu, jako jsou trifluoroalkenylkarboxylové kyseliny a jejich deriváty, tj. kde Q je $(\text{C}=\text{O})\text{-R}_{11}$ (a X, Y, a Z jsou F), jsou podobné některým z těchto sloučenin, které jsou popsány v U. S. patentu číslo 4 950 666, avšak nemohou být připraveny stejnou procedurou založenou na Wittigově reakci. Jsou připravovány zcela odlišným postupem, přeměnou 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-buteny na alkohol přes esterový meziprodukt. Například fenylactová kyselina se použije k přípravě trifluorobutenesteru kyseliny fenylactové, potom se meziprodukt zhydrolyzuje na trifluorobutenol a potom oxiduje na kyselinu podle následujícího schématu:



Kyseliny o delším řetězci, kde n je 3, 5 atd., mohou být připraveny stejným způsobem z halidů o dlouhém řetězci připe-

ných shora popsaným postupem. Deriváty těchto kyselin, například soli, estery, amidy, atd., mohou být snadno připraveny způsoby známými všem, kdo jsou zblhlí v organické chemii.

Detaily takových reakcí jsou uvedeny v následujících specifických příkladech syntézy, které jsou uváděny pro ilustraci a nejsou míněny v žádném případě jako vyčerpávající.

Při normálním použití nebudou sloučeniny obvykle zpracovány volně bez příměsí nebo ředění, ale obvykle budou užity ve vhodně složených směsích, které jsou slučitelné se způsobem aplikace a zahrnují efektivní množství sloučeniny. Sloučeniny připravené podle tohoto vynálezu mohou být podobně jako většina zemědělských přípravků smísena s zemědělsky přijatelnými detergenty a nosiči, které byly vyvinuty, aby podpořily rozptýlení aktivních příměsí, uznávající přijatý fakt, že složení a způsob aplikace mohou ovlivnit aktivitu materiálu. Navržené sloučeniny mohou být aplikovány například jako postřiky, prášek nebo granule na plochu, kde se požaduje snížení počtu škůdců, přičemž způsob aplikace se mění v závislosti na druhu škůdce a na prostředí. Proto sloučeniny podle tohoto vynálezu mohou být připraveny v granulích o velkém rozměru částic, jako sypký prach, jako smáčitelný prach, jako koncentrát schopný vytvářet emulze, jako roztok, atp.

Granule mohou zahrnovat porézní i neporézní částice, jako je atapulgitová hlínka nebo písek, které například slouží jako nosiče pro navržené sloučeniny. Částice granulí jsou relativně velké, o průměru obvykle 400 až 2 500 mikrometrů. Částice jsou buď impregnovány roztokem sloučeniny podle vynálezu, nebo pokryty přímo sloučeninou, která je někdy přilnavá sama o sobě. Granule obvykle obsahují 0,05 až 10 %, přednostně 0,5 až 5 % aktivní příměsí. Prachy jsou příměsí k aktivním sloučeninám s jemně rozptýlenými částicemi jako je mastek, atapulgitová hlínka, křemelina, pyrofylit, křída, diatomitové zeminy, fosforečnan vápenatý, uhličitan vápenatý a hořečnatý, síra, různé moučky a další organické a anorganické látky, které fungují jako nosiče pro aktivní sloučeniny. Tyto jemně rozptýlené pevné látky mají průměrný rozměr částic menší než 50 mikrometrů. Typická prachová složenina obsahuje 1 díl sloučeniny a 99 dílů mastku.

Sloučeniny podle vynálezu mohou být připraveny jako tekuté koncentráty tím, že se zředí nebo emulgují ve vhodných kapalinách anebo jako pevné koncentráty s přísávkou mastku, zemin a jiných známých pevných nosičů užívaných v agrochemii. Koncentráty jsou kompozice obsahující asi 5 až 50 % aktivní sloučeniny a 95 až 50 % inertního materiálu, který zahrnuje povrchově aktivní, dispergační, emulgační a smáčeující látky, avšak experimentálně mohou být zavedeny i vyšší koncentrace aktivních příměsí. Koncentráty jsou ředěny vodou a jinými kapalinami pro praktické použití jako postřiky nebo s přidáním pevným nosičem pro použití ve formě prachu.

Typický 50% smáčivý prachový přípravek se skládá z 50 hmotnostních % aktivní ingredience, 22 % atapulgitového zředovadla, 22 % kaolinového zředovadla a 6 % sodných solí sulfonovaných Kraftových ligninových emulgátorů.

Typický nosič pro pevné koncentráty (také nazývaný smáčivý prášek) zahrnuje valchářskou hlinku, zeminy, silikagel a další vysoce absorbující snadno zvlhčitelná anorganická zředovadla. Vhodný přípravek pevného koncentrátu může obsahovat 1,5 dílu smáčedel lignosulfonátu sodného a laurylsulfátu sodného, 25 dílů aktivní sloučeniny a 72 dílů atapulgiové hlínky.

Výroba koncentrátů je výhodná pro přípravu nízkotajících produktů podle tohoto vynálezu. Takové koncentráty jsou připraveny roztavením pevných nízkotajících sloučenin spolu s 1 nebo více % rozpouštědla tak, aby vznikl koncentrát, který neztuhne po ochlazení na teplotu tuhnutí čistého produktu.

Tyto užitečné koncentráty zahrnují emulgovatelné koncentráty, což jsou homogenní kapalně nebo pastovité směsi snadno rozpustitelné ve vodě nebo jiných kapalných nosičích.

Mohou se zcela skládat z aktivní sloučeniny s kapalným nebo pevným emulgačním prostředkem, nebo mohou také obsahovat kapalnou nosič jako je xylén, těžký aromatický benzín, isofofon a další relativně netěkavá organická rozpouštědla. Pro aplikaci jsou tyto koncentráty dispergovány ve vodě nebo v jiném kapalném nosiči a normálně jsou aplikovány jako postřiky na plochu, která má být ošetřena.

Typický emulgovatelný koncentrátový přípravek (50 g/l) obsahuje 5,9 hmotnostních % sloučeniny podle vynálezu, jako emulgátor 1,80 % směsi dodecylbenzensulfonátu vápenatého a neionogenního kondenzačního produktu 6 M ethylenoxidu a nonylfenolu, 2,70 % směsi dodecylbenzensulfonátu vápenatého a neionogenního kondenzačního produktu 30 M ethylenoxidu a nonylfenolu, 1,50 % neionogenní pasty polyalkylenglykoetheru a 88,10 % přečištěného xylenu jako rozpouštědla.

Typické povrchově aktivní, smáčecí, dispergační a emulgační prostředky užívané ve zemědělských přípravcích zahrnují například alkyl- a arylalkylsulfonáty a sulfáty a jejich sodné soli, alkylamidsulfonáty včetně mastných methyltauridů, alkylarylpolyetheralkoholy, sulfonované vyšší alkoholy, polyvinylalkoholy, polyethylenoxidy, sulfonované živočišné a rostlinné tuky, sulfonované ropné oleje, estery mastných kyselin a polyalkoholů a adiční produkty takových esterů a ethylenoxidu a adiční produkty merkaptanů s dlouhým řetězcem a ethylenoxidu. Povrchově aktivní látky obvykle obsahují 1 až 15 hmotnostních % aktivní ingredience.

Další vhodné přípravky zahrnují jednoduché roztoky aktivních ingrediencí v roztoku, ve kterém jsou tyto ingredience rozpustné v požadované koncentraci, jako je voda, aceton a další organická rozpouštědla. Upřednostněn je ten přípravek pro aplikaci na listy, je-li ve vodném roztoku, ještě lépe s obsahem glycerolu a surfaktantu jako je Tween 20 a nejlépe s 1 % glycerolem a 0,1 % Tween 20.

Kompozice mohou být navrženy a aplikovány spolu s vhodnými pesticidovými aktivními přísadami, včetně insekticidů, akaricidů, fungicidů, rostlinných regulátorů, herbicidů, hnojiv, atd.

Vynález nabízí způsoby k omezování výskytu různých škůdců, kteří škodí na zemědělských plodinách, zejména hlístic, hmyzu a roztočů. Zamoření rostliny kterýmkoliv z uvedených škůdců může být drženo pod kontrolou tak, že se na vhodné místo rostliny aplikuje účinné množství kterékoliv sloučeniny podle vynálezu. Sloučenina může být aplikována několika cestami, včetně aplikace sloučeniny nebo kompozice, která tuto sloučeninu obsahuje, do půdy před zasazením nebo stavem ohrožení, na semena nebo sazenice před anebo po zasetí nebo zasazení, na listy rostliny, na stonky nebo na kmeny. Ošetření může být provedeno ve vegetačním období více než jednou, s jedním nebo více dny mezi jednotlivými ošetřeními. Vhodný rozvrh ošetření bude záviset na životním cyklu škůdce, proti kterému se rostlina ošetřuje, okolní teplotou a hladinou vlhkosti. Navíc věk a velikost rostliny mohou také ovlivnit léčebný rozvrh.

Způsoby podle vynálezu mohou být provedeny na nejrozličnějších zemědělských plodinách. Mezi ně patří, avšak výčet se neomezuje výlučně na ně: ovoce a zelenina jako jsou brambory, sladké brambory, mrkev, rajčata, hrozny, broskve, citrusy, banány, kukuřice, soja, tabák a bavlna.

Sloučeniny podle vynálezu mohou být použity proti jakýmkoliv fytopatogenním hlísticím. Mezi hmyz, proti kterému může být použito způsobů podle vynálezu, patří avšak výběr se neomezuje pouze na ně: škůdci napadající listí, jako je zelená broskvová mšice a v půdě se líhnoucí škůdci jako je jižní háďátka kukuřičná. Mezi roztoče, proti kterým mohou být způsoby podle vynálezu použity, patří například pavoučí roztoč dvojskrvný, výčet se však neomezuje pouze na něj. Testy provedené s několika sloučeninami podle vynálezu neprokázaly významnou úroveň účinku proti tabákovému očkovému červu nebo proti mandelince bramborové.

Příklady

Příklad syntézy 1

Příprava 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu a jeho solí.

(a) K 25 g (0,0896 mol) tosylátu stříbrného ve 100 ml acetonitrilu je při pokojové teplotě pomalu přidáno za stálého míchání 13,2 g (0,07 mol) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-butenu. Reakční směs, která je chráněna před světlem, je poté zahřáta a míchána a refluxována přes noc. Po ochlazení je vzniklý precipitát odflitrován a solvent je odstraněn z filtrátu za použití vakua. 100 ml ethylacetátu je přidáno ke zbytku z filtrace a roztok je třikrát promyt vodou a vysušen nad síranem hořečnatým. K tomuto roztoku 3,4,4-trifluoro-3-butenosylátu v ethylacetátu je přidáno 25 ml DMF a 16,7 g (0,09 mol) ftalimidu draselného. Tato reakční směs je míchána a refluxována po 24 hodin. Po ochlazení je vzniklý precipitát odflitrován a promyt ethylacetátem. Tento roztok v ethylacetátu je kombinován s filtrátem, promyt jednou vodou, jednou 5 % hydroxidem sodným a potom třikrát vodou a nakonec je vysušen nad síranem hořečnatým. Solvent je odstraněn evakuací. Výtěžek je 14,45 g N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ftalimidu v podobě žlutohnědé pevné látky.

(b) K 13.91 g (0,054 mol) produktu z kroku (a) rozpuštěném ve 100 ml ethanolu je přidáno 1,76 g (0,054 mol) bezvodého hydrazinu. Reakční směs je potom míchána a refluxována po 3 hodiny. 40 ml koncentrované HCl je potom pomalu přidáváno zpětným chladičem a směs je míchána další dvě hodiny za refluxování. Po ochlazení je reakční směs zředěna vodou. Precipitát je odfiltrován a promyt další vodou, která je potom spojena s filtrátem. Kombinované filtráty jsou potom promyty etherem a etherová vrstva je odstraněna. Vodná vrstva je ochlazená v ledové lázni a je k ní přidáno tolik 50 % NaOH, až roztok reaguje alkalicky. Potom je vodná vrstva dvakrát extrahována chloroformem a kombinované chloroformové extrakty obsahující požadovaný amin jsou vysušeny nad síranem hořečnatým.

(c) K izolaci hydrochloridu příslušného aminu se probublává roztok chloroformu z kroku (b) přebytkem plynného chlorovodíku. Po patnáctiminutovém míchání je chloroform odstraněn odpařením za použití vakua, přičemž se získá 7,4 g 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amin-hydrochloridu v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 191 až 193 °C. Toto je sloučenina 1, která byla použita v biologických testech popsaných níže.

(d) Další soli příslušného aminu mohou být připraveny podobným způsobem nebo z hydrochloridu postupy v chemii běžně známými. Například hydrochlorid může být neutralizován zpět na volný amin. Přebytek volného aminu je potom přidán k různým kyselinám rozpuštěným v methanolu, čímž vznikne požadovaná sůl.

Příklad syntézy 2

Příprava hydrochloridu N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)glycinu (sloučenina 9)

(a) 34,4 g (0,34 mol) triethylaminu se přidá do kaše vzniklé rozmícháním 55 g (0,34 mol) sloučeniny 1 připravené podle shora uvedeného postupu v 600 ml tetrahydrofuranu (THF). 16,1 g (0,105 mol) methylbromoacetátu je potom přidáváno po kapkách za pokojové teploty a reakční směs je míchána za pokojové teploty po dobu 4 hodin. Sraženina je odfiltrována a solvent je odstraněn z filtrátu odpařením ve vakuu. Ke zbytku je přidán ether a směs je míchána po dobu 20 minut. Další precipitát je odfiltrován a vzniklý etherový filtrát je probubláván přebytkem bezvodého plynného chlorovodíku. Vznikající sraženina je odfiltrována, promyta etherem a vysušena ve vakuu, přičemž vzniká 23,4 g methyl-esteru N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)glycinu hydrochloridu. Sloučenina 8 jako bílá látka, 96 % výtěžek.

(b) 19 g (0,081 mol) sloučeniny 8 je refluxováno přes noc v 90 ml 6 M HCl. Po odstranění solventu ve vakuu, je zbytek míchán v etheru po dvě hodiny. Sraženina je zfiltrována, promyta etherem a vysušena ve vakuu, přičemž se získá 16,25 g titulní sloučeniny 9 (92 % výtěžek), v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 186 až 188 °C.

Příklad syntézy 3

Příprava hydrochloridu N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)valinu (sloučenina 10)

(a) 7,39 ml (0,053 mol) triethylaminu je přidáno pod dusíkovou atmosférou k roztoku 8,88 g (0,053 mol) hydrochloridu methyl-esteru D,L-valinu rozpuštěném v 75 ml THF. 4 g (0,021 mol) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-buteny je přidáno po kapkách k výsledné kaši a reakční směs je míchána po sedm dní. Solvent je odstraněn odpařením za vakua. Ke zbytku je přidán ether a precipitát je odfiltrován. Ether z filtrátu je odstraněn evakuací. Zbytek je chromatografován vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (7 % ethylacetát/hexan) a 0,33 g požadovaného aminu je izolováno, zachyceno v etheru a probubláno přebytkem plynného chlorovodíku. Výsledný precipitát je zfiltrován a vysušen, přičemž vzniká 0,29 g hydrochloridu methylesteru N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)valinu, sloučenina 49.

(b) 0,47 g (0,0017 mol) sloučeniny 49 je refluxováno přes noc v 10 ml 6 M kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs je potom ochlazená a solvent je odstraněn za použití vakua. Zbytek se rozmíchá na kaši v etheru a zfiltruje se. Vzniká tak 0,43 g titulní sloučeniny ve formě bílé pevné látky s výtěžkem 98 %.

Příklad syntézy 4

Syntéza N,N'-bis (3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ethandiaminu (sloučenina 21)

0,79 g (0,0062 mol) oxaloylchloridu se přidá pomalu ke 4 g (0,0248 mol) sloučeniny 1 a 3,72 g (0,037 mol) triethylaminu v 30 ml THF. Směs je míchána přes noc při pokojové teplotě. Sraženina je odfiltrována a solvent je z filtrátu odstraněn za pomoci vakua. Zbytek je rozmíchán ve vodě za vzniku kaše a míchán po dobu 1 hodiny. Sraženina je zfiltrována, promyta vodou a vysušena. Surový produkt se rekrystaluje z ethylacetátu, přičemž vzniká 0,46 g titulní sloučeniny ve formě žlutohnědé pevné látky s výtěžkem 24 % (teplota tání: 139 až 141 °C).

Příklad syntézy 5

Syntéza kyseliny 4-oxo-4-[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino] butenové (sloučenina 22)

0,8 g (0,005 mol) sloučeniny 1 je smícháno s 0,005 mol anhydridu kyseliny jantarové ve 30 ml THF. K této směsi je za míchání přidáno 0,015 molu triethylaminu. Směs je míchána při pokojové teplotě po dobu 48 hodin. Solvent je odpařen a zbytek je převeden do vody a okyselen koncentrovanou HCl. Požadovaný produkt je odfiltrován a rekrystalován ze směsi ethylacetátu a cyklohexanu, přičemž vzniká 0,7 g titulní látky v podobě jehličkovitých krystalů o teplotě tání 64 až 66 °C.

Příklad syntézy 6

Syntéza 4-nitro-2-[[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)imino]methyl] fenolu (sloučenina 23)

K 0,005 mol 5-nitrosalicylaldehydu ve 20 ml ethanolu je přidáno 0,005 mol NaOH jako 10% vodný roztok. K tomu je přidáno 0,005 mol sloučeniny 1 ve 20 ml ethanolu. Směs je míchána po 3 hodiny při pokojové teplotě a potom 5 hodin při 50 °C. Dokud je ještě reakční směs horká, přidá se malé množství vody. Po ochlazení vykristaluje 0,6 g titulní látky v podobě žlutých jehličkovitých krystalů o teplotě tání 96 až 98 °C.

Příklad syntézy 7

Syntéza N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)hexamethylenbromidu (sloučenina 26)

10 g (0,053 mol) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-butenu, 3,7 g (0,026 mol) hexamethylenetetraminu a 27 ml chloroformu je zahříváno a refluxováno po dobu 6,5 hodin. Sraženina je odfiltrována od horké reakční směsi a promyta 50 ml horkého chloroformu. Produkt je vysušen za použití vakua, přičemž vzniká při 13 % výtěžku 1,1 g titulní sloučeniny v podobě bílé pevné látky.

Příklad syntézy 8

Syntéza hydrochloridu 3,4,4-trifluoro-N-hydroxy-3-buten-1-aminu (sloučenina 27)

7,5 g (0,027 mol) 3,4,4-trifluoro-3-butentosylátu a 15 g O-TMS hydroxylaminu je vpraveno do tlakové trubice vysušené plamenem a propláchnuté dusíkem. Trubka je uzavřena a reakční směs je míchána přes noc při 75 °C. Po oddekantování kapaliny od precipitátu je kapalina predestilována a produkt, který vře při 29 °C při tlaku 133 kPa, je sbírán, přičemž je získáno 0,8 g O-TMS chráněné titulní sloučeniny. Ta je potom míchána přes noc v 5 ml ethanolu. Potom je reakční směs probublávána přebytkem plynného chlorovodíku. Solvent je odstraněn za pomoci vakua a vysušený produkt dává 0,6 g titulní sloučeniny v podobě olejovité viskózní žluté kapaliny.

Příklad syntézy 9

Syntéza kyseliny 2-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)hydrazidbenzoové (sloučenina 28)

7 g (0,037 mol) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-butenu je přidáno k 20 g (0,147 mol) benzoylhydrazinu a 3,7 g (0,037 mol) triethylaminu v 60 ml DMF a reakční směs je míchána po dva dny při pokojové teplotě. Pevné látky jsou odfiltrovány a solvent je z filtrátu odstraněn za pomoci vakua. Ke zbytku je přidán ether a kašovitá směs je míchána po dobu jedné hodiny. Sraženina je potom odfiltrována. Ether je odstraněn z filtrátu za pomoci vakua. Zbytek je chromatografován vysokoučinnou kapalinovou chromatografií

(40 % ethylacetát/hexan). Postupem vzniká 1,35 g titulní sloučeniny o teplotě tání 74 až 76 °C v podobě lehce žluté pevné látky s 15 % výtěžkem.

Příklad syntézy 10

Syntéza hydrochloridu N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)hydrazinu (sloučenina 29)

1 g (0,0041 mol) sloučeniny 28 připravené podle příkladu 9, je refluxován přes noc v 10 ml 6 M HCl. Po ochlazení vzniká sraženina vedlejšího produktu. Vodná vrstva je čtyřnásobně promyta etherem. Po odstranění vody za použití vakua se získá s 83 % výtěžkem 0,6 g titulní sloučeniny v podobě hnědé mazlavé hmoty.

Příklad syntézy 11

Syntéza hydrochloridu N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)guanidinu (sloučenina 30)

3 g (0,0186 mol) sloučeniny 1 a 0,78 g (0,0186 mol) kyanamidu je refluxováno ve 25 ml absolutního alkoholu po 4 dny. Po odstranění solventu a vysušení zbytku za použití vakua se získá s 97 % výtěžkem 3,66 g titulní sloučeniny jako jantarové olejovité viskosní kapaliny.

Příklad syntézy 12

Syntéza 3,4,4-trifluoro-3-butenylnitrátu (sloučenina 31)

2,6 g (0,14 mol) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-butenu je přidáno po kapkách ke 4 g (0,026 mol) dusičnanu stříbrného ve 30 ml CH_3CN . Směs je míchána přes noc ve tmě při pokojové teplotě. Vzniklá sraženina je odfiltrována a solvent je odstraněn za pomoci vakua. Ke zbytku je přidána voda a produkt je extrahován do etheru. Etherický roztok je třikrát promyt vodou, vysušen nad síranem hořečnatým a ether je odstraněn za použití vakua. Získá se tak 250 mg surového materiálu, který se předestiluje, a tak se získá titulní sloučenina o teplotě varu 25 až 28 °C při tlaku 113 kPa.

Příklad syntézy 13

Syntéza N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)močoviny (sloučenina 32)

1,5 g (0,0124 mol) TMS isokyanátu je přidáno ke 2 g (0,0124 mol) sloučeniny 1 a ke 2,5 g (0,024 mol) triethylaminu ve 14 ml THF. Směs je míchána přes noc při pokojové teplotě a potom 2 hodiny při 70 °C. Po ochlazení je precipitát odfiltrován a solvent je odstraněn za pomoci vakua. Zbytek je rozmíchán v etheru, přičemž vzniká kašovitá směs. Ether je oddělen od nerozpustného materiálu dekantací a odpařen. K odparku je přidán methanol, směs je míchána přes noc při pokojové teplotě a potom je methanol

odstraněn za použití vakua. Zbytek je rozmíchán ve směsi etheru a petroletheru (1 : 1). Pevná látka je odfiltrována a vysušena ve vakuu, přičemž vzniká s výtěžkem 30 % 0,6 g titulní sloučeniny v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 86 až 88 °C.

Příklad syntézy 14

Syntéza N-(p-trifluoromethylbenzensulfonyl)-3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu (sloučenina 33)

Sloučenina 1 (0,01 mol) je smíchána se 100 ml methylenchloridu (0,01 mol) a roztok je přidán k p-trifluoromethylbenzensulfonylchloridu (0,01 mol) ve 20 ml methylenchloridu. Směs se ochladí a míchá se a potom se k ní přidá 0,023 mol triethylaminu. Po čtyřhodinovém míchání při pokojové teplotě je přidáno 100 ml vody. Vzniklé dvě vrstvy jsou od sebe odděleny. Methylenchloridová vrstva je promyta roztokem hydrogenuhličitanu sodného ve vodě a vysušena nad síranem hořečnatým. Solvent je odpařen a bílý zbytek je rekrystalizován z ethylacetátu a cyklohexanu, přičemž vzniká 2,6 g titulní sloučeniny v podobě bílých krystalů s teplotou tání 68 až 70 °C.

Příklad syntézy 15

Syntéza hydrochloridu 2-amino-N-(3,4,4-trifluoro-2-butenyl)propanamidu (sloučenina 35)

(a) Ke 3,8 g (0,02 mol) N-t-BOC L-alaninu ve 40 ml bezvodého THF je přidáno 3,2 g (0,02 mol) karbonyldiimidazolu. Přitom dochází k vývinu plynu. Po jedné hodině je přidáno 3,6 g 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu připraveného podle shora uvedeného příkladu 1 a reakční směs je míchána přes noc při pokojové teplotě. Solvent je odstraněn za použití vakua. Ke zbytku je přidána voda a reakční produkt je extrahován do etheru. Etherický roztok je třikrát promyt vodou, vysušen nad síranem hořečnatým a odstraněn za použití vakua, přičemž vzniká s výtěžkem 73 % 4,31 g analogu titulní sloučeniny (sloučenina 34) se zavedenou ochranou skupinou t-BOC v podobě bílé krystalické látky o teplotě tání 78 až 79 °C.

(b) 1,5 g (0,0051 mol) sloučeniny 34 je rozpuštěno v etheru a roztok je probubláván přebytkem plynného chlorovodíku. Reakční směs je míchána po 5 hodin při pokojové teplotě. Výsledná bílá sraženina je odfiltrována, promyta etherem a vysušena ve vakuu, přičemž vzniká s výtěžkem 98 % 1,1 g titulní sloučeniny v podobě bílé látky s teplotou tání 164 až 166 °C.

Příklad syntézy 16

Syntéza kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové (sloučenina 44) a jejích solí

(a) 98 g (0,52 mol) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-butenu je přidáno pomalu ke 50 g (0,37 mol) kyseliny fenyloctové a 55,9 g (0,37 mol) 1,8-diazabicyklo-[5.4.0]undek-7-enu (DBU) ve 400 ml

CH_3CN . Směs je míchána a refluxována po dva dny. Po ochlazení je solvent odstraněn za použití vakua. Ke zbytku je přidána voda a produkt je extrahován do etheru. Etherický roztok je dvakrát promyt 5 % vodným roztokem NaOH a dvakrát vodou a je vysušen nad síranem hořečnatým. Ether je odstraněn za použití vakua, přičemž vzniká 40,87 g trifluorobutenylesteru kyseliny fenyloctové. Tento ester je přidán ke 7,2 g (0,18 mol) NaOH ve 70 ml vody. Směs je intensivně míchána přes noc při pokojové teplotě. K reakční směsi je přidán ether na extrakci produktu. Oddělená etherická vrstva je vysušena na síranem hořečnatým a predestilována. Získá se tak 15,78 g čiré tekutiny 4-hydroxy-1,1,2-trifluoro-1-buteny s teplotou varu 120 °C při tlaku 101 kPa.

(b) K 84,27 g (0,843 mol) oxidu chromového ve 500 ml kyseliny octové a 75 ml vody je po kapkách přidáno 26,43 g (0,21 mol) alkoholu vzniklého v (a), přičemž teplota se udržuje pod 10 °C. Když je přídavek skončen, reakční směs je míchána 2 hodiny při 5 °C, potom při pokojové teplotě. Směs je potom rozpuštěna v 1 litru vody a extrahována dvakrát do etheru. Kombinované etherové vrstvy jsou promyty třikrát vodou a vysušeny nad síranem hořečnatým. Solvent je odstraněn za použití vakua. Zbytek je destilován při tlaku 133 kPa, kdy je jímána frakce vroucí při cca 55 °C. Destilát je rozpuštěn v etheru a potom dvojnásobně extrahován nasyceným hydrogenuhlíčanem sodným. Spojené hydrogenuhlíčitanové vrstvy jsou třikrát promyty etherem a potom okyseleny koncentrovanou HCl. Produkt je potom extrahován do etheru. Etherický extrakt je třikrát promyt vodou a vysušen nad síranem hořečnatým. Odpařením etheru ve vakuu vznikne 8,22 g titulní sloučeniny v podobě čiré tekutiny.

(c) Sloučenina 44 může být připravena a potom neutralizována na jakoukoli agronomicky přijatelnou sůl známými postupy. To zahrnuje sůl trifluorobutenaminu jako je 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amin připravený v příkladu 1.

Příklad syntézy 17

Syntéza 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amidu (sloučenina 45)

1,15 g (0,0071 mol) karbonyldiimidazolu je přidáno k 1 g (0,0071 mol) sloučeniny 44 připravené v příkladu 16, rozpuštěné ve 20 ml bezvodého THF. Po dvacetiminutovém míchání se nechá reakční směs probublát přebytkem bezvodého plynného amoniaku a směs je míchána přes noc za pokojové teploty. Solvent je odstraněn za pomoci vakua. Ke odparku je přidán ethylacetát a roztok je extrahován dvakrát 10 % HCl, vysušen nad síranem hořečnatým a ethylacetát je odstraněn za pomoci vakua. Surový produkt je potom přesublimován (50 až 55 °C při tlaku 133 kPa), čímž vznikne 0,39 g titulní sloučeniny v podobě bílé pevné látky.

Příklad syntézy 18

Syntéza 2,2,2-trifluoro-N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)acetamidu (sloučenina 50)

1,7 g (0,008 mol) anhydridu kyseliny trifluoroctové je pomalu přidáno k 1,07 g (0,0066 mol) sloučeniny 1 a 0,67 g (0,0066 mol) triethylaminu rozpuštěném ve 10 ml THF. Směs je míchána přes noc při pokojové teplotě. Nerozpustné látky jsou odfiltrovány a solvent je odstraněn za pomoci vakua. K odparku je přidána voda a produkt je extrahován do etheru. K etheru je přidáno 0,5 ml triethylaminu a roztok je promyt čtyřikrát vodou, vysušen nad síranem hořečnatým a ether je odstraněn za pomoci vakua. Surový produkt je potom předestilován ze zbytku, přičemž vznikne při 35 % výtěžku 0,5 g titulní sloučeniny v podobě čiré tekutiny.

Příklad syntézy 19

Syntéza 1,1,2-trifluoro-4-isokyanato-1-butenu (sloučenina 72)

(a) Bezvodý pyridin a 0,033 mol sloučeniny 1 se spolu smísí a ochladí na teplotu 0 °C. 0,22 mol difenylkarbamoylchloridu je pomalu přidáno k roztoku a reakční směs je míchána přes noc za pokojové teploty v ochranné atmosféře dusíku. Výsledná kaše je vylita do ledové vody a vzniklá sraženina je odfiltrována a promyta vodou. Sraženina je potom rozpuštěna v směsi ether/ethylacetát, vysušena nad síranem hořečnatým a koncentrována. Výsledný precipitát je rekrystalován z horkého ethylacetátu/hexanu, přičemž vzniká při výtěžku 65 % 4,57 g N,N-diphenyl-N'-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)močoviny o teplotě tání 116 až 117 °C.

(b) 0,016 mol močoviny z kroku (a) je pod dusíkem zahříváno tak dlouho, až nevznikají jako důsledek pyrolýzy žádné výpary. Titulní sloučenina v množství 1,67 g je získána destilací jako čirá olejovitá tekutina.

Příklad syntézy 20

Syntéza 4-methyl-N-[[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]karbonyl]-benzensulfonamidu (sloučenina 75)

0,01 mol sloučeniny 1 ve 40 ml THF se míchá za pokojové teploty a současně se přidá 0,01 mol p-toluensulfonylisokyanátu. Po ochlazení reakční směsi se přidá 0,01 mol triethylaminu. Směs je míchána po dobu 48 hodin za pokojové teploty. Solvent je odstraněn za pomoci vakua. Ke zbytku je přidán methylenchlorid a vzniklý roztok je třikrát promyt 50 ml vody. Roztok je vysušen nad síranem hořečnatým a solvent se odpaří. Surový produkt je potom rekrystalován z ethanolu, přičemž vznikne 1,1 g titulní sloučeniny v podobě bílých krystalů o teplotě tání 134 až 136 °C.

Příklad syntézy 21

Syntéza hydrochloridu 4-amino-1,1-difluoro-1-butenu (sloučenina 46)

(a) 100 g (0,68 mol) ftalimidu ve 250 ml ethanolu se zahřeje na 48 °C a po kapkách se přidá 50,8 g (0,91 mol) akroleinu ve 40 ml ethanolu. Směs se míchá přes noc, ethanol se odstraní za

pomoci vakua. Produkt je potom rekrystalován z methylenchloridu a vysušen ve vakuu. Tak se získá 150 g bílých krystalů.

(b) 51,63 g trifenylfosfinu je roztaveno a rozpuštěno ve 100 ml suchého dimethylacetamidu. Roztok je ochlazen na -5°C a 41,34 g (0,197 mol) dibromodifluoromethanu je přidáno po kapkách. Dále je přidáno 20,0 g (0,0984 mol) produktu z kroku (a) rozpuštěného v 70 ml methylenchloridu stejně jako 12,88 g Zn katalyzátoru. Směs je míchána po dvě hodiny a potom zfiltrována. Filtrát je oddělen za použití 200 ml methylenchloridu a 200 ml vody. Organická vrstva je dvakrát promyta vodou a extrahována 100 ml 5 % roztoku hydroxidu sodného, 100 ml 10 % HCl a 200 ml vody. Solvent je odstraněn za použití vakua, přičemž se získá N-(4,4-difluoro-3-butenyl)ftalimid.

(c) 51,0 g (0,215 mol) produktu z kroku (b) je smícháno s 250 ml ethanolu a 24,11 g hydrazinu. Potom je směs 45 minut míchána a zahřívána s refluxací. Je přidáno 71,38 g HCl a 70 ml vody a refluxace pokračuje po dalších 30 minut. Solvent je odstraněn za použití vakua a zbývající směs je rozdělena mezi 300 ml vody a 200 ml methylenchloridu. pH vodné vrstvy je zvýšeno na 12 přidávkem 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a směs je extrahována dvakrát s 200 ml methylenchloridu. Spojené roztoky methylenchloridu jsou přidány do 100 ml 6 M HCl a solvent se odstraní za použití vakua. Surová aminosůl je přidána ke 30 g pečiček hydroxidu sodného a volný amin je oddestilován. Destilát je přidán ke 50 ml 6 M HCl a po odstranění vody za použití vakua se získá 13,31 g titulní sloučeniny 46 v podobě bílých krystalů.

Ze sloučeniny 46 mohou být připraveny difluoroanalogy trifluorobutenaminových derivátů připravených v předešlých příkladech, například hydrochlorid methylesteru N-(4,4-difluoro-3-butenyl)glycinu (sloučenina 76).

Příklad syntézy 22

Syntéza kyseliny 5-hexenové, 5,6,6-trifluoro-, (sloučenina 104)

(a) V 1 litrové baňce je přidáno pod ochrannou atmosférou dusíku 5,5 g (0,212 mol) hořčíkových hoblinek a 250 ml bezvodého etheru. 40 g (0,212 mol) 4-bromo-1,1,2-trifluorobutenu se přidává po kapkách tak dlouho, až reakce začne mít bouřlivý průběh. Zbytek je potom přidáván po kapkách takovou rychlostí, aby reakce probíhala mírně. Když je přidávek ukončen, reakční směs se míchá po dalších 30 minut. Potom je reakční směs ochlazená směsí acetonu a suchého ledu na teplotu -30°C až -50°C . K směsi se přidá 4,04 g CuI a potom 8,5 ml (0,017 mol) kapalného ethylenoxidu. Směs se ponechá po 20 minut při -30°C až -10°C a potom se ohřeje na pokojovou teplotu. Začne probíhat reakce a reakční směs je ochlazená v ledové lázni a potom je ponechána při pokojové teplotě po 3 dny. 200 ml 10% HCl potom je pomalu přidáno k reakční směsi a potom 35 ml koncentrované HCl. Po dvouhodinovém míchání je sraženina odfiltrována. Oddělená etherová vrstva je promyta jednou vodou, jednou nasyceným roztokem hydrogenuhlitanu sodného a opět vodou a je vysušena nad síranem hořečnatým. Ether se odpaří ve vakuu a odparek se dvakrát predestiluje. Přitom se získá 4,8 g frakce vroucí při tlaku 266 kPa při 58 až 59°C .

(b) 15 ml Jonesova činidla (Fieser a Fieser, díl 1, strana 142) bylo přidáno po kapkách ke 3 g (0,019 mol) sloučeniny připravené v kroku (a) a rozpuštěné ve 48 ml acetonu a teplota byla udržována při přídavku na hodnotě asi 20 °C za pomoci ledové lázně. Když byl přídavek ukončen, reakční směs byla míchána další půlhodinu při pokojové teplotě. Chromanové soli byly odděleny prolitím reakční směsi přes silikagel. Po promytí acetonem byl aceton odstraněn za pomoci vakua. Zbytek byl rozpuštěn ve vodě a produkt byl extrahován do etheru. Etherický roztok byl třikrát promyt vodou, vysušen na síranem hořečnatým a ether byl odstraněn za použití vakua. Surový produkt potom byl rozpuštěn v etheru a extrahován do nasyceného roztoku hydrogenuhlčitanu sodného. Hydrogenuhlčitanová vrstva byla promyta etherem a okyselena koncentrovanou HCl. Požadovaný produkt byl vyextrahován do etheru. Po promytí vodou a vysušení nad síranem hořečnatým byl ether odstraněn za pomoci vakua. Tak byl získán 1 g čiré tekutiny.

Příklad syntézy 23

Syntéza 3-butenamidu, 3,4,4-trifluoro-N-hydroxy-, (sloučenina 105)

K 1 g (0,0071 mol) sloučeniny 44 v 10 ml bezvodého THF bylo přidáno 1,16 g (0,0071 mol) karbonyldiimidazolu. Po 20 minutách bylo k reakční směsi přidáno 0,75 g (0,0071 mol) O-TMS hydroxylaminu (Aldrich). Směs byla míchána za pokojové teploty po 2 dny. Solvent byl odstraněn za pomoci vakua. Zbytek byl rozpuštěn v ethylacetátu a dvakrát promyt minimálním množstvím 10% HCl. Rostok byl vysušen na síranem hořečnatým a ethylacetát byl odstraněn za pomoci vakua. Zbytek byl promícháván po 2 hodiny v methanolu. Methanol byl potom odstraněn odpařením ve vakuu. Odparek byl přesublimován (při 80 °C při tlaku 133 až 266 kPa). Sublimát byl třikrát rozmíchán ve směsi ether/petrolether (solvent byl vždy odstraněn odlitím po dekantaci). Rekrystalizace z 30 % ethylacetátu/hexanu poskytla 100 mg produktu v podobě bílých krystalů o teplotě tání 99 až 100 °C.

Příklad syntézy 24

Syntéza kyseliny 3-butenové, 3,4,4-trifluoro-, (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylester, (sloučenina 106)

K 1 g (0,0071 mol) sloučeniny 44 v 10 ml bezvodého THF se přidá 1,16 g (0,0071 mol) karbonyldiimidazolu. Po 20 minutách je k reakční směsi přidáno 0,94 g (0,0071 mol) solketalu. Směs se míchá za pokojové teploty po 3 dny. Solvent je odstraněn za pomoci vakua. Zbytek je rozpuštěn v petroletheru a čtyřikrát promyt vodou. Rostok je vysušen na síranem hořečnatým a petrolether je odstraněn za pomoci vakua. Vzniká tak 0,44 g produktu v podobě čiré kapaliny.

Příklad syntézy 25

Syntéza kyseliny benzoové, 4-[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]-, methylester, (sloučenina 107)

4,1 g (0,027 mol) methyl-4-aminobenzoátu a 2 g (0,00714 mol) 3,4,4-trifluoro-3-butentosylátu bylo zahříváno po 4 hodiny na 130 °C. Výsledný produkt byl po ochlazení rozpuštěn v ethylacetátu. Sraženina byla odfiltrována, roztok byl promyt jednou vodou a vysušen nad síranem hořečnatým. Ethylacetát byl odstraněn odpařením ve vakuu. Surový produkt byl chromatografován vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (15 % ethylacetát/hexan), čímž se získalo 1,48 g produktu v podobě čiré kapaliny, která ztuhla na bílou pevnou látku o teplotě tání 47 až 49 °C.

Příklad syntézy 26

Syntéza kyseliny benzoové, 4-[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]-, (sloučenina 109)

1 g (0,00386 mol) sloučeniny 107 a 0,15 g (0,00386 mol) NaOH v 10 ml vody a 10 ml ethanolu bylo mícháno přes noc za pokojové teploty. Solvent byl odstraněn odpařením ve vakuu. Ke zbytku byla přidána voda a roztok byl promyt etherem. Vodná vrstva byla okyselená koncentrovanou HCl. Výsledný precipitát byl zachycen filtrací, promyt vodou a vysušen, čímž se získalo 0,33 g požadovaného produktu jako bílé pevné látky o teplotě tání 149 až 151 °C.

Příklad syntézy 27

Syntéza monohydrochloridu acetamidu, 2-[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]-, (sloučenina 108)

3,9 g (0,028 mol) bromacetamidu bylo přidáno pomalu k 15 g (0,093 mol) sloučeniny 1, 9,6 g (0,093 mol) triethylaminu a 180 ml THF a reakční směs byla míchána přes noc za pokojové teploty. Sraženina byla odfiltrována a solvent byl odstraněn z filtrátu odpařením. Ke zbytku byla za míchání dvakrát přidána směs ether/methylchlorid a vzniklý precipitát byl pokaždé odfiltrován. Roztok byl probublán přebytkem plynného chlorovodíku, vzniklý precipitát byl zfiltrován, promyt etherem a vysušen ve vakuu. Produkt byl rozpuštěn ve vodě a roztok byl dvakrát promyt etherem. Voda byla odstraněna ve vakuu a výsledný surový produkt byl rekrystalován z ethanolu, čímž se získalo 2,39 g produktu v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 198 až 200 °C.

Příklad syntézy 28

Syntéza kyseliny 7,8,8-trifluoro-7-oktenové (sloučenina 84)

K roztoku kyseliny 4-bromomáselné (8,35 g, 0,05 mol) v bezvodém THF (100 ml) je po kapkách přidán v průběhu 15 minut methylmagnesium chlorid (0,051 mol, 17 ml 3 M roztoku v THF) za stálého míchání při teplotě -25 °C. Roztok je míchán po dalších 15 minut při teplotě 0 °C a potom je přidán tetrachlorokuprát

lithný (0,002 mol, 20 ml 0,1 molárního roztoku v THF) a dále 3,4,4-trifluoro-3-butenylmagnesium bromid (0,0565 mol, připraveného odděleně z 3,4,4-trifluoro-3-butenylbromidu a hořčíkových hoblinek v THF). Směs je míchána po 2 hodiny při 0 °C a potom při pokojové teplotě přes noc. Roztok je potom nalit do směsi 400 ml etheru a 150 ml 10% vodného roztoku kyseliny sírové. Etherová vrstva je extrahována 10% NaOH (2 x 50 ml). Vodná vrstva je promyta etherem, okyselena koncentrovanou HCl a extrahována etherem (3 x 100 ml). Etherický extrakt je vysušen, zakoncentrován a zbytek je předestilován za přítomnosti vakua, čímž se získá se 42 % výtěžkem 4,1 g požadovaného produktu v podobě bezbarvé kapaliny o teplotě varu 125 až 127 °C při tlaku 1.33 MPa.

Příklad syntézy 29

Syntéza kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové, fenylmethylester (sloučenina 113)

Roztok 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu (2,8 g, 0,0176 mol) a benzoylalkoholu (90,9 g, 0,0083 mol) ve 20 ml dichlormethanu je zahříván a refluxován po dobu 40 hodin. Roztok je ochlazen na pokojovou teplotu, rozpuštěn v 15 ml dichlormethanu, promyt následovně 5% roztokem hydrogenuhlčitanu sodného, vodou a solankou a potom je vysušen. Po odpaření solventu je získáno s 92% výtěžkem 1,75 g analyticky čistého produktu v podobě světležluté kapaliny.

Příklad syntézy 30

Syntéza kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové, 4-nitrofenylester (sloučenina 117)

K roztoku 4-nitrofenolu (91,10 g, 0,0079 mol) a 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu (1,85 g, 0,0116 mol) v suchém etheru (15 ml) je po kapkách přidáno za stálého míchání při teplotě -78 °C 1,01 g (0,01 mol) triethylaminu. Směs je míchána při -78 °C deset minut a potom je ponechána, aby se ohřála na pokojovou teplotu. Reakční směs je rozpuštěna v etheru (20 ml) a smíchána s 15 ml 2 M HCl. Organická vrstva je promyta následovně 5% roztokem hydrogenuhlčitanu sodného, vodou a solankou a je vysušena. Po odpaření solventu zůstal tmavohnědý zbytek, který byl přečistěn průchodem přes krátkou kolonu silikagelu. Tak bylo získáno s 91% výtěžkem 1,9 g produktu v podobě hnědé pevné látky o teplotě tání 58 až 62 °C.

Příklad syntézy 31

Syntéza kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové, 2-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenyl)hydrazid (sloučenina 120)

K roztoku 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu (2,4 g, 0,0151 mol) ve 20 ml suchého etheru je za stálého míchání při teplotě -78 °C po kapkách přidáván bezvodý hydrazin (0,48 g, 0,15 mol). Směs je ponechána, aby se ohřála na pokojovou teplotu. Bílá sraženina získaná po filtraci je rozpuštěna v ethylacetátu.

Vzniklý roztok je promyt 5% roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vysušen. Po odpaření solventu bylo získáno s výtěžkem 47 % 1,1 g požadovaného produktu v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 191 až 193 °C.

Příklad syntézy 32

Syntéza kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenanthionové, S-octylester (sloučenina 121)

Směs 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu (1,7 g, 0,0107 mol) a 1-oktanthiolu (0,72 g, 0,0049 mol) je zahřívána na 70 °C po dobu 12 hodin. Surový produkt je přecházen průchodem přes krátkou kolonku silikagelu. Tak se získá s 91% výtěžkem 1,2 g požadovaného produktu v podobě světležluté olejovité kapaliny.

Příklad syntézy 33

Syntéza hydrochloridu kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenanthionové, 2-aminoethylester (sloučenina 127)

Směs 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu (2,5 g, 0,0158 mol) a 2-aminoethanthiolu (1,14 g, 0,010 mol) je pomalu zahřívána k mírnému varu po dobu 15 minut. Roztok je ochlazen na pokojovou teplotu, rozpuštěn v suchém etheru a zfiltrován. Produkt je rekrystalován z absolutního alkoholu, čímž se získá s 34% výtěžkem 0,8 g požadovaného produktu v podobě bělavé pevné látky o teplotě tání 95 až 115 °C.

Příklad syntézy 34

Syntéza monohydrochloridu kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové, 2-aminoethylester (sloučenina 130)

K roztoku 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu (1,97 g, 0,0124 mol) a N-t-BOC-aminoethanolu (1,61 g, 0,010 mol) ve 20 ml suchého etheru je za stálého míchání při -78 °C přidáno 1,25 g triethylaminu (0,0124 mol). Směs je míchána po dobu 30 minut a je ponechána, aby se ohřála na pokojovou teplotu a potom je vlita do 20 ml vody. Etherová vrstva je promyta postupně 5% roztokem hydrogenuhličitanu sodného a solankou a je vysušena. Etherický roztok je potom nasycen vysušeným plynným HCl a míchán za pokojové teploty po dobu 30 minut. Sraženina je sfiltrována a vysušena, čímž se získá se 77% výtěžkem 1,6 g požadovaného produktu v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 94 až 100 °C.

Příklad syntézy 35

Syntéza kyseliny oxo[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]-oxaloctové, methylester (sloučenina 142)

K roztoku 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu (12,5 g, 0,1 mol) a triethylaminu (10,1 g, 0,1 mol) v suchém etheru (200 ml) je za stálého míchání při teplotě 0 °C přidáván po kapkách oxaloylchlorid

rid (12,3 g, 0,1 mol ve 30 ml etheru.) Směs je míchána za pokojové teploty po dobu 30 minut a potom je k ní přidáno 30 ml vody. Organická vrstva je postupně promyta 2 M HCl, vodou, 5% roztokem hydrogenuhlčitanu sodného a solankou, a je vysušena. Zbytek získaný po odpaření solventu je přečištěn destilací, čímž se získá se 78% výtěžkem 16,42 g požadovaného produktu v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 33 až 34 °C.

Příklad syntézy 36

Syntéza N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ethandiamidu (sloučenina 143)

Roztok sloučeniny 142 (5,0 g, 0,0237 mol) v methanolu (50 ml) je nasyceno suchým plynným amoniakem při pokojové teplotě. Sraženina je rozpuštěna a promyta methanolem, čímž se po vysušení získá s 68% výtěžkem 3,16 g titulní sloučeniny v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 190 až 220 °C.

Příklad syntézy 37

Syntéza hydrazidu kyseliny N-[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]-oxalotové (sloučenina 144)

K roztoku sloučeniny 142 (4,22 g, 0,02 mol) v absolutním ethanolu (50 ml) je za stálého míchání přidáno 1,6 g (0,032 mol) hydrazinmonohydrátu. Sraženina je zfiltrována a promyta ethanolem, čímž se po vysušení získá s 60% výtěžkem 2,54 g titulní sloučeniny v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 145 až 200 °C.

Příklad syntézy 38

Syntéza kyseliny [(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]oxalotové (sloučenina 145)

K roztoku sloučeniny 142 (3,16 g, 0,015 mol) v methanolu (25 ml) je přidán roztok 0,8 g (0,02 mol) NaOH v 5 ml vody. Roztok je míchán za pokojové teploty po dobu 30 minut a zakonzentrován. Zbytek je rozpuštěn ve vodě (20 ml) a extrahován dichlormethanem (2 x 30 ml). Vodná vrstva je okyselena koncentrovanou HCl a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva je vysušena a odpařena, čímž se získá s 25% výtěžkem 0,75 g titulní sloučeniny v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 95 až 100 °C.

Příklad syntézy 39

Syntéza N-butyl-3,4,4-trifluoro-3-butenamidu (sloučenina 103)

2,5 g (0,0158 mol) 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu je přidáno za stálého míchání při teplotě 0 °C do směsi 15 ml vody, 15 ml dichlormethanu a 2,34 g (0,032 mol) n-butylaminu. Po třicetiminutovém míchání je organická vrstva postupně promyta 2 M HCl, 5% roztokem hydrogenuhlčitanu sodného a solankou a potom je vy-

sušena. Tak se získá s 92% výtěžkem 2,85 g požadovaného produktu v podobě bílé pevné látky o teplotě tání 34 až 36 °C.

Příklad syntézy 40

Syntéza kyseliny 3-[(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-buten)amino]benzoové, (sloučenina 128)

2,2 g (0,0139 mol) 3,4,4-trifluoro-3-butenylchloridu je přidáno za stálého míchání při teplotě 0 °C ke směsi kyseliny 3-aminobenzoové (1,37 g, 0,01 mol), hydrogenuhličitanu sodného (0,84 g, 0,01 mol), vody (20 ml) a dichlormethanu (20 ml). Po 15 minutách míchání při pokojové teplotě je směs zředěna ethylacetátem (100 ml) a vodou (50 ml). Organická vrstva je promyta postupně 2 M HCl a solankou a potom je vysušena. Zbytek, který zůstane po odpaření solventu, je rozmělněn v suchém etheru a zfiltrován, čímž se získá se 69% výtěžkem 1,8 g požadovaného produktu v podobě světle růžové pevné látky o teplotě tání 252 až 255 °C.

Příklad syntézy 41

Syntéza 2,4-dihydro-4-[[[(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino]methylen]-3H-pyrazol-3-on (sloučenina 131)

Roztok 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu (2,25 g, 0,018 mol) a 4,5-dihydro-5-oxo-1H-pyrazol-4-karboxaldehydu (1,12 g, 0,010 mol) ve 30 ml absolutního ethanolu je za varu zahříván po dobu 15 minut. Roztok je zakoncentrován a zbytek je rekrystalizován ze směsi ether/dichlormethan, čímž se získá se 68% výtěžkem 1,49 g požadovaného produktu v podobě žluté pevné látky o teplotě tání 126 až 130 °C.

Příklad syntézy 42

Syntéza 3,4,4-trifluoro-3-butenoylchloridu (sloučenina 101)

Ke 46,7 g (334 mmol) čerstvě predestilované kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové (sloučenina 44) ve 100 ml dichlormethanu obsahujících 2 kapky dimethylformamidu bylo při 0 °C přidáno během 5 minut 31 ml (355 mmol) oxalylchloridu. Směs byla promíchána při 0 °C a byla ponechána přes noc, aby se ohřála na pokojovou teplotu. Směs byla frakcionálně destilována za normálního tlaku přes 20 cm dlouhou kolonku Vigreux s krátkým destilačním nástavcem. Čistý chlorid kyseliny v množství 31,8 g (60% výtěžek) byl získán jako bezbarvá kapalina o teplotě varu 90 až 97 °C (olejová lázeň o teplotě 130 °C). Při uschování při pokojové teplotě dochází k pomalému rozkladu.

Další halidy kyseliny, například 3,4,4-trifluoro-3-butenoyl-bromid mohou být připraveny ze sloučeniny 101 nebo podobným způsobem ze sloučeniny 44.

Jak je zřejmé každému, kdo je zběhlý v organické chemii, další aktivované deriváty kyseliny, jako jsou symetrické nebo asymetrické anhydridy nebo imidazolkarbonyly mohou být připraveny

z kyseliny nebo z chloridu kyseliny podle současného vynálezu a mohou být užitečné ve zde popsané metodě pro omezení počtu škůdců.

Příklad syntézy 43

Syntéza glycinu, N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenyl)-, 1,1-dimethylester (sloučenina 90)

K roztoku 5,6 g (66,7 mmol) hydrogenuhličitanu sodného ve 40 ml vody bylo při 0 °C přidáno 20 ml dichlormethanu a potom 5,6 g (33,4 mmol) hydrochloridu tercbutylglycinátu. Ke směsi bylo v průběhu 5 minut přidáno v několika dávkách 5,25 g (33,2 mmol) 3,4,4-trifluoro-3-butenoylchloridu (sloučenina 101). Reakční směs byla míchána po dobu 30 minut při teplotě 0 °C a vzniklé fáze byly od sebe odděleny. Vodná fáze byla extrahována dichlormethanem, zatímco organické fáze byly spojeny, zředěny etherem a promyty nasyceným roztokem chloridu sodného. Roztok byl vysušen nad síranem hořečnatým a zakoncentrován. Zbytek byl předestilován přes kuličkovou kolonu při tlaku 13.3 kPa a frakce vroucí při 90 až 95 °C byly sebrány s výtěžkem 82 % v množství 6,85 g jako bezbarvá krystalická látka o teplotě tání 52 až 54 °C.

Příklad syntézy 44

Syntéza glycinu N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenyl)-, (sloučenina 91)

K 7,7 g (40,4 mmol) glycinu N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenyl)-, 1,1-dimethylester (sloučenina 90) bylo přidáno 8 ml trifluorooctové kyseliny. Roztok byl míchán za pokojové teploty po dobu 24 hodin a byl zakoncentrován. Zbytek byl rekrystalován ze směsi ethylacetát/ether, čímž bylo získáno 1,7 g jehličkových krystalů o teplotě tání 115 až 116 °C. Matečné louhy byly zakoncentrovány a krystalovány z ethylacetátu/etheru, čímž byl získán další materiál v množství 4,4 g (výtěžek 73 %).

Příklad syntézy 45

Syntéza monohydrochloridu 3-butenamidu N-(2-aminoethyl)-3,4,4-trifluoro-, (sloučenina 96)

(a) Ke 3,5 g (21,9 mmol) kyseliny karbamové, (2-aminoethyl)-1,1-dimethylethylester [příprava dle Krapcho, A. P., Kuell, C. S. Synthetic communications, 1990, 20, 2559 až 2564] ve 40 ml dichlormethanu bylo při 0 °C přidáno 15 ml vody a 2,02 g (24 mmol) hydrogenuhličitanu sodného. Směs byla míchána po 5 minut a 3,46 g (21,9 mmol) 3,4,4-trifluoro-3-butenoylchloridu (sloučenina 101) bylo přidáno v průběhu dvou minut, čímž došlo ke vzniku bílé sraženiny. Směs byla ponechána, aby se ohřála na okolní teplotu a bylo k ní přidáno 150 ml dichlormethanu na rozpustění produktu. Vytvořené fáze byly rozděleny a organická fáze byla rozmíchána s bezvodým síranem sodným, přefiltrována a zakoncentrována. Zbytek byl rekrystalován z ethylacetátu, čímž se zís-

kalo při 69% výtěžku 4,25 g bílé látky o teplotě tání 123 až 124 °C.

(b) Ke 2,45 g (8,69 mmol) karbamátu připraveného podle kroku (a) v 15 ml methanolu byl za pokojové teploty přidán methanolický roztok chlorovodíku připravený tak, že 0,68 ml (6,5 mmol) acetylchloridu bylo za stálého kroužení baňkou přidáno ke 5 ml methanolu. Směs byla míchána při pokojové teplotě po 3 hodiny a potom byla zakoncentrována. Rekrystalizace zbytku z 2-propanolu/ethylacetátu poskytla asi 200 mg soli v podobě bílého prášku o teplotě tání 138 až 146 °C. Druhá dávka čistého hydrochloridu byla získána z druhé krystalizace jako bezbarvé šupinky o teplotě tání 145 až 147 °C. Výtěžek obou krystalizací byl 33 % (470 mg).

Příklad syntézy 46

Syntéza monohydrochloridu 7-okten-1-aminu, 7,8,8-trifluoro-, (sloučenina 59)

(a) Do jednolitrové čtyřhrdlé baňky byly vpraveny hořčíkové hoblinky (15,4 g, 0,635 mol) a 100 ml bezvodého THF pod dusíkem. K reakční směsi bylo přidáno pár krystalků jodu a směs byla zahřívána tak dlouho, až zbarvení jodu zmizelo. Roztok 1-bromo-3,4,4-trifluoro-3-butenu (100 g, 0,529 mol) v bezvodém THF (500 ml) bylo přidáno po kapkách takovou rychlostí, že THF se vařil jen mírně. Po ukončení přidavku (asi 1 hodina) byl roztok zahříván k varu po dobu 30 minut. Roztok byl ochlazen na asi 30 °C a přenesen kanylou pod dusíkovou atmosférou do kapací nálevky, přičemž nezreagované hoblinky byly ponechány v baňce.

(b) Do třilitrové čtyřhrdlé baňky bylo vpraveno 63,3 ml 1,4-dibrombutanu (114,4 g, 0,530 mol), 80 ml 0,1 M roztoku tetra-chlorokuprátu lithného (8,0 mol) a 250 ml THF. Reakční směs byla ochlazená na asi 5 °C a po kapkách k ní bylo za míchání přidáváno Grignardovo činidlo připravené v kroku (a) tak, aby se teplota pohybovala v rozmezí 5 až 10 °C. Přídavek byl ukončen po 30 minutách. Reakční směs byla potom míchána po 3 hodiny při 5 až 10 °C a potom přes noc při pokojové teplotě. Druhý den byla reakční směs zředěna etherem (1 200 ml), ochlazená v ledové lázni a pomalu k ní bylo přidáno 500 ml 5% kyseliny sírové. Etherová vrstva byla postupně promyta 300 ml 5% kyseliny sírové, 200 ml vody, 200 ml nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, 200 ml solanky a vysušena nad síranem hořečnatým. Solvent byl odpařen a zbytek byl předestilován za sníženého tlaku, čímž bylo získáno 110,2 g surového produktu v podobě bezbarvého oleje o teplotě varu 85 až 100 °C při tlaku 4.666 kPa. Tato frakce byla rozpuštěna ve 400 ml bezvodého dimethylsulfoxidu (DMSO) a za míchání bylo při pokojové teplotě k roztoku přidáno 88,4 g (1,36 mol) azidu sodného. Po několika minutách vznikl masivní bílý krystalický materiál. K směsi bylo přidáno dalších 200 ml DMSO a směs byla razantně míchána po doby jedné hodiny. Potom bylo ke směsi přidáno 600 ml vody a reakční směs byla extrahována etherem (2 x 600 ml). Etherový extrakt byl promyt vodou (3 x 300 ml) a solankou (300 ml) a byl vysušen na síranem hořečnatým. Po odpaření solventu bylo získáno 77,0 g světležluté olejovité kapaliny. Ta byla rozpuštěna ve 400 ml DMSO a za míchání byl ke vzniklému roztoku přidán v jediné porci trifenyfosfin (225 g, 0,858 mol).

Reakční směs byla ochlazována na ledové lázni tak dlouho, pokud docházelo k vývinu tepla, potom byla míchána při pokojové teplotě po dobu 5 hodin. 750 ml koncentrovaného roztoku amoniaku bylo přidáno k reakční směsi a směs byla míchána přes noc. Druhý den byla směs rozpuštěna v etheru (1 500 ml) a sraženina byla odfiltrována. Filtrát byl promyt vodou a etherová vrstva byla extrahována 10% HCl. Vodná vrstva byla reextrahována dichlormethanem a koncentrována za použití vakua. Zbytek byl rozpuštěn v 60% roztoku toluenu v absolutním ethanolu a odpařen k odstranění stop vody. Zbytek (10,1 g) v podobě světležluté pevné látky byl získán s výtěžkem 8,7 %.

Příklad syntézy 47

Syntéza monohydrochloridu 5-hexen-1-aminu, 5,6,6-trifluoro-, (sloučenina 74)

(a) K hořčíkovým hoblinkám (26,7 g, 1,1 mol) v suchém etheru (500 ml) bylo přidáno několik krystalků jodu. Směs byla zahřáta k varu a po kapkách byl za stálého míchání přidán 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-buten (189 g, 1,0 mol) v bezvodém etheru (400 ml) takovou rychlostí, aby se ether vařil jen mírně. Po ukončení přidavku (asi 1,5 hodiny) bylo k roztoku přidáno 200 ml etheru a směs byla zahřívána k varu po dobu 30 minut. Roztok byl ochlazen na asi -30 °C a byl k němu přidán CuI (19,0 g, 0,1 mol). Ethylenoxid (55 g, 1,25 mol) zkapalněný v přikapávací nálevce chlazené směsí suchého ledu v acetonu byl v průběhu asi 30 minut přidán k reakční směsi po kapkách za stálého míchání při teplotě -30 °C. Reakční směs potom byla ponechána přes noc, aby se ohřála na teplotu okolí. Směs potom byla ochlazená na 0 °C a pomalu k ní bylo přidáno 500 ml 10% HCl a 150 ml koncentrované HCl. Směs byla zfiltrována. Vytvořené fáze byly od sebe odděleny a vodná vrstva byla extrahována etherem. Spojené etherové extrakty byly postupně promyty nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a solankou a byly vysušeny nad síranem hořečnatým. Po pečlivém odpaření solventu bylo získáno 195 g červené olejovité kapaliny. Destilace za sníženého tlaku poskytla 155 g bezbarvé olejovité kapaliny o teplotě varu 90 až 100 °C (10 až 10.6 kPa). Produkt byl rozpuštěn v 1,5 l hexanu a promyt čtyřikrát vodou. Hexanová vrstva byla vysušena nad bezvodým síranem hořečnatým a po zakoncentrování bylo získáno 100 g čiré olejovité kapaliny, z níž bylo po vakuové destilaci získáno s výtěžkem 61,7 % 95 g 5,6,6-trifluoro-5-hexenu v podobě čiré olejovité kapaliny.

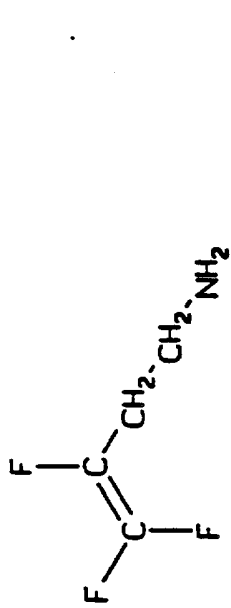
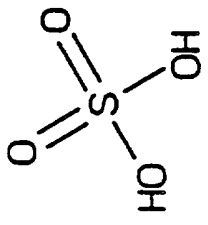
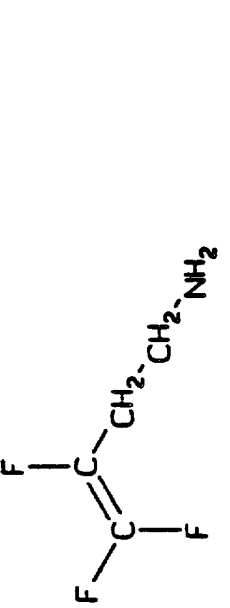
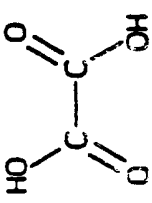
(b) Roztok mesylchloridu (46,5 ml, 600 mmol) v dichlormethanu (250 ml) byl přidán při -25 °C za stálého míchání po kapkách k roztoku alkoholu připraveného v kroku (a) (77,0 g, 500 mmol) a triethylaminu (104,5 ml, 750 mmol) v dichlormethanu (750 ml). V míchání se pokračovalo dalších 30 minut při -20 °C. K reakční směsi potom byl přidán 10% HCl (300 ml) a organická vrstva byla promyta postupně 10% HCl (200 ml), nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (200 ml) a solanky (200 ml) a byla vysušena nad síranem hořečnatým. Po odpaření solventu bylo získáno 116 g olejovité kapaliny. Ta byla rozpuštěna ve 400 ml DMSO a ponechána přes noc při pokojové teplotě, aby zreagovala s 65 g (1 000 mmol) azidu sodného. Potom se za chlazení přidal k reakční směsi trifenylyfosfin (157,4 g, 600 mmol). Reakční směs byla při

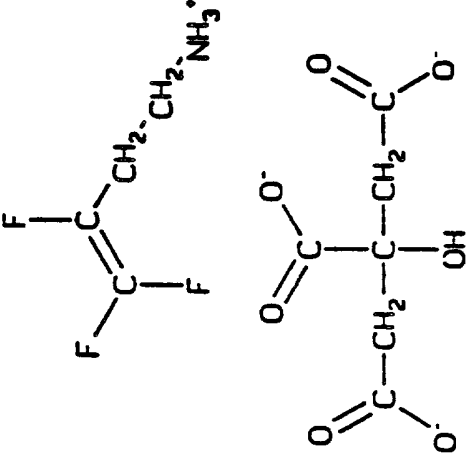
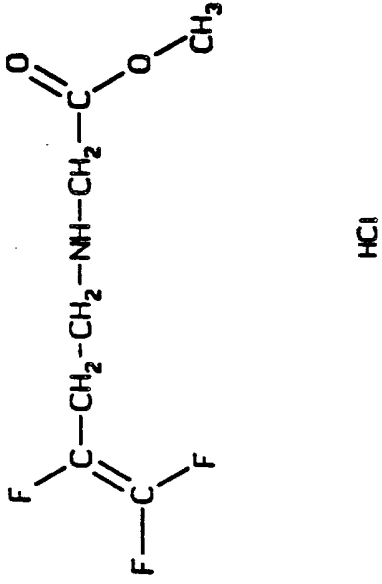
pokojové teplotě míchána po dobu 5 hodin a po jejím uplynutí byl k reakční směsi přikapán koncentrovaný roztok amoniaku. Směs byla míchána při pokojové teplotě přes noc. Reakční směs potom byla zředěna etherem (1 500 ml) a extrahována vodou. Sraženina byla odfiltrována a etherická vrstva byla promyta vodou a extrahována 10% HCl. Vodná vrstva byla třikrát reextrahována dichlormethanem a koncentrována ve vakuovém rotačním odpařováku, čímž vzniklo s výtěžkem 78,7 % 74,6 g požadovaného produktu v podobě světle žluté látky.

Následující sloučeniny byly připraveny za použití způsobů a z výchozího materiálu, jak je obecně popsáno shora a ilustrováno v předchozích příkladech.

tt znamená teplota tání

Příklad Sloučenina č.	Název	Vzorec	Analýza(%)	
			Vypočteno	Nalezeno
1	3-buten-1-amonium, 3,4,4-trifluoro-chlorid t _t : 185.0 až 190.0	$F_2C=CF-(CH_2)_2-NH_2 \cdot HCl$	C 29.74 29.78 H 4.37 4.36 Cl 21.94 F 35.28 N 8.07 8.04	
2	3-buten-1-amonium, 3,4,4-trifluoro-bromid t _t : 228.0 až 230.0	$F_2C=CF-(CH_2)_2-NH_2 \cdot HBr$	C 23.32 23.28 H 3.42 3.42 Br 38.79 F 27.67 N 6.80 6.74	
3	3-buten-1-amonium, 3,4,4-trifluoro-jodid t _t : 217.0 až 219.0	$F_2C=CF-(CH_2)_2-NH_3^+ I^-$	C 18.90 18.97 H 2.79 2.74 F 22.53 I 50.16 N 5.54 5.49	
4	3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amonium acetát t _t	$F_2C=CF-(CH_2)_2-NH_3^+ CH_3-C(=O)O^-$	C 38.92 37.00 H 5.44 5.42 F 30.79 N 7.57 5.95	

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
5	3-BUTEN-1-AMIN . 3.4.4- TRIFLUORO-	  + 0.7	C 24.80 24.74 H 3.85 4.01 F 29.42 N 7.23 7.12 S 11.58 11.03
6	3-BUTEN-1-AMIN . 3.4.4- TRIFLUORO-	  + 0.77	C 34.22 34.24 H 3.91 4.17 F 29.32 N 7.20 7.22

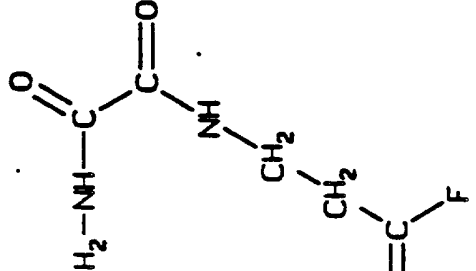
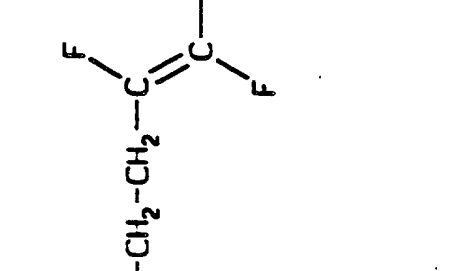
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
7	1,2,3-propan trikaboxylová kyselina, 2-hydroxy-, sloučenina s 3,4,4- trifluoro-3-buten-1- aminem (1:3) tt: 118.0 až 120.0		C 38.10 38.19 H 4.62 4.56 F 30.14 N 7.41 7.35
8	GLYCIN . N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)- METHYL ESTER. MONOHYDROCHLORID. tt: 190.0 až 191.0	 HCl	C 35.99 36.04 H 4.75 4.78 Cl 15.18 F 24.40 N 6.00 5.97

Příklad Sloučenina č.	Název	Analýza (%)	
		Vzorec	Vypočteno Nalezeno
9	glycin, -N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-monohydrochlorid tt: 187.0 až 189.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\cdot \text{HCl}$	C 32.82 32.79 H 4.13 4.15 Cl 16.14 F 25.96 N 6.38 6.35
10	valin, -N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-monohydrochlorid tt: 207.0 až 213.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\cdot \text{HCl}$	C 41.31 41.44 H 5.78 5.78 Cl 13.55 F 21.78 N 5.35 5.39
11	dl-alanin, -N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-hydrochlorid tt: 133.0 až 135.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\cdot \text{HCl}$ (DL)	C 35.99 35.89 H 4.75 4.73 Cl 15.18 F 24.40 N 6.00 5.95
12	L-alanin, -N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-monohydrochlorid tt: 98.0 až 102.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\underset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\cdot \text{HCl}$ S - ISOMER	C 35.99 H 4.75 Cl 15.18 F 24.40 N 6.00

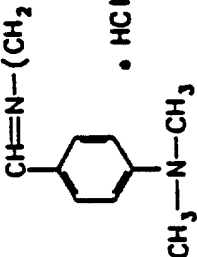
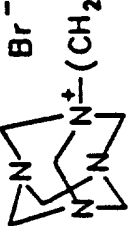
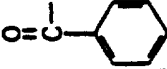
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
13	D-ALANIN, N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID t.t.: 98.0 až 102.0	$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ * HCl R - ISOMER	C 35.99 H 4.75 Cl 15.18 F 24.40 N 6.00
14	hydrochlorid kyseliny N-(3,4,4-trifluoro- butenyl)-L-asparagové t.t.:	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ * HCl (L)	C 37.04 36.60 H 4.08 4.19 Cl 6.83 F 21.97 N 5.40 5.29

Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
15 BETA-ALANIN . N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-, METHYL ESTER. MONOHYDROCHLORID tt : 172.0 až 175.0	HCl *	C 38.80 38.42 H 5.29 5.29 Cl 14.32 F 23.02 N 5.66 5.81
16 BETA-ALANIN . N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID tt : 74.0 až 75.0	HCl *	C 35.99 35.37 H 4.75 4.80 Cl 15.18 F 24.40 N 6.00 5.95

Příklad Sloučenina č.	Název	Vzorec	Analýza (%)	
			Vypočteno	Nalezeno
17	3-buten-1-amonium 3,4,4-trifluoro-N- methylchlorid tt: 120.0 až 122.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$	C 34.30 H 5.17 Cl 20.19 F 32.46 N 7.98	34.30 5.17 20.19 32.46 7.87
18	kyselina máselná, 2- ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino)-methyl- ester monohydrochlorid (+ -)- tt: 104.0 až 105.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$ (DL)	C 41.31 H 5.78 Cl 13.55 F 21.78 N 5.35	41.45 5.73 13.55 21.78 5.30
19	propanamid, 2- ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino)- monohydrochlorid (+ -)- tt: 148.0 až 149.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (DL)	C 36.14 H 5.20 Cl 16.24 F 24.50 N 12.04	36.25 5.25 16.24 24.50 12.12
20	D- alanin, -N-(3,4,4- trifluoro-3-butenyl)- fenylmethylester monohydrochlorid tt: 133.0 až 135.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ R - ISOLOK	C 51.94 H 5.20 Cl 10.95 F 17.61 N 4.33	52.03 5.31 10.95 17.61 4.31

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
21	ETHAN DIAMID . N,N'-BIS(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)-		C 39.48 39.58 H 3.31 3.31 F 37.47 N 9.21 9.17
22	kyselina 4-oxo-4-((3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-amino) máselná		C 42.67 42.76 H 4.48 4.47 F 25.31 N 6.22 6.18

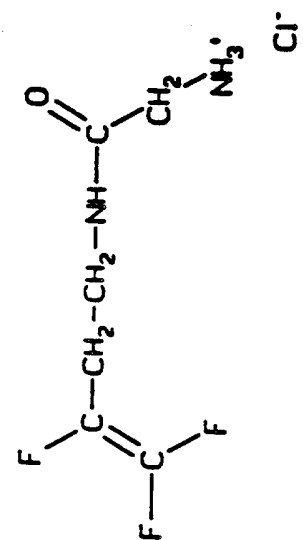
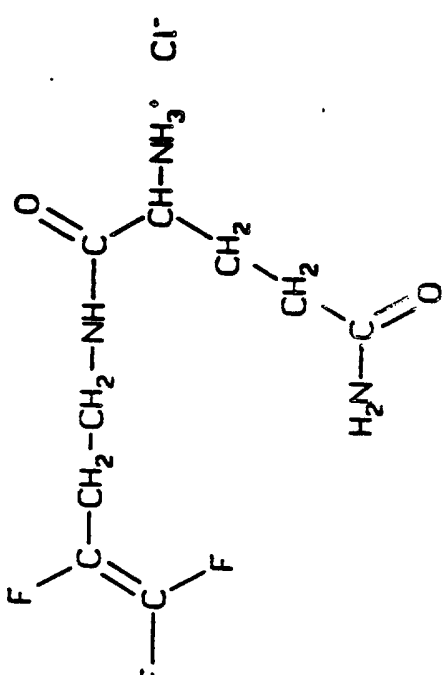
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
23	FENOL. 4-NITRO-2-[[[3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)IMINOMETHYL]- tt : 96.0 až 98.0		C 48.18 48.22 H 3.31 3.33 F 20.79 N 10.22 10.24
24	FENOL. 2,4-DICHLORO-6-[[[3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)IMINOMETHYL]- tt : 38.0 až 40.0		C 44.32 43.97 H 2.71 2.65 Cl 23.79 F 19.12 N 4.70 4.55

Příklad Sloučenina č.	Název	Analýza (%)	
		Vzorec	Vypočteno Nalezeno
25	benzenamin, -N, -N-dimethyl- 4-(((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-imino)-methyl)- monochlorid tt: 162.0 až 164.0	 $\text{CH}_3\text{---N---CH}_3$ $\text{CH=N---(CH}_2\text{)}_2\text{---C=CF}_2$ $\cdot \text{HCl}$	C 53.34 53.30 H 5.51 5.51 Cl 12.11 F 19.47 19.56 N 9.57 9.56
26	1,3,5,7-tetraazatricyclo (3.3.1.1)-dekan, -1-(3,4,4- trifluoro-3-butenyl)- bromid tt: 140.0	 Br^- $\text{F}_2\text{C=CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---CF=CF}_2$	C 36.49 35.80 H 4.90 5.03 Br 24.28 F 17.32 17.32 N 17.02 18.26
27	3-buten-1-amin-3,4,4- trifluoro-N-hydroxy- monochlorid tt:	 $\cdot \text{HCl}$	C 27.06 27.21 H 3.97 3.98 Cl 19.97 F 32.10 32.10 N 7.89 7.84
28	kyseliny benzoová, 2-(3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-hydrazid tt: 74.0 až 76.0	 CF=CF_2	C 54.10 54.15 H 4.54 4.56 F 23.34 N 11.47 11.48

Příklad Sloučenina č.	Název	Vzorec	Analýza (%)	
			Vypočteno	Nalezeno
29	hydrazin, -(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-, -monohydrochlorid tt:	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	C 27.21 26.53 H 4.57 4.52 Cl 20.08 F 32.28 N 15.87 15.57	
30	guanidin, -N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-, -monohydrochlorid tt:	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\overset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	C 29.50 29.59 H 4.46 4.66 Cl 17.41 F 28.00 N 20.64 20.66	
31	1-buten, 1,1,2-trifluoro-4-nitro- tt:	$\text{F}_2\text{C}=\overset{\text{F}}{\underset{ }{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_2-\text{NO}_2$	C 30.98 31.86 H 2.00 2.62 F 36.75 N 9.03 8.36	
32	močovina, -(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)- tt: 86.0 až 88.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	C 35.72 35.82 H 4.20 4.23 F 33.90 N 10.06 10.65	

Příklad slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
33	BENZEN SULFONAMID . N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)-4-(TRIFLUOROMETHYL)-		C 39.64 39.71 H 2.72 2.74 F 34.21 N 4.20 4.24 S 9.62
tt : 68.0 až 70.0	34 kyselina karbová, -(1-methyl-2-oxo-2-((3,4,4-trifluoro-3-butenyl)amino)-ethyl)-, -1,1-dimethylester		C 48.64 48.70 H 6.46 6.46 F 19.24 N 9.45 9.46
tt : 78.0 až 79.0	L - ISOMER		

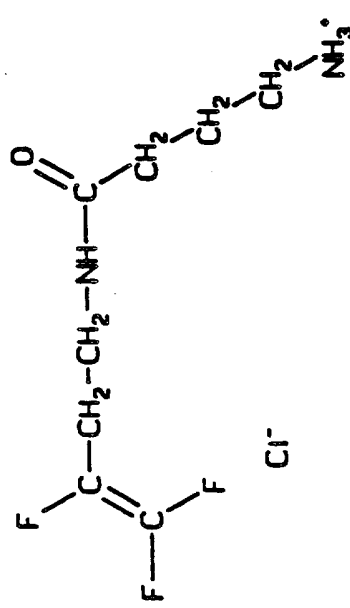
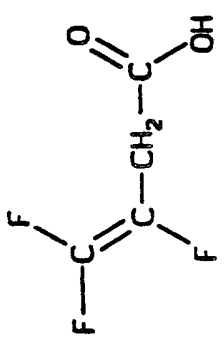
Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
35 PROPANAMID, 2-AMINO-N-(3,4,4-TRIFLUORO-2- BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID tt : 164.0 až 166.0	$ \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{CF}_2 = \text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{NH}_2 \\ \text{L - ISOMER} \end{array} $	C 36.14 36.28 H 5.20 5.22 Cl 15.24 F 24.50 N 12.04 12.06
36 ASPARAGIN . NK index 2)-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)- tt : 167.0 až 169.0	$ \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{CF}_2 = \text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_2 - \text{C}(\text{NH}_2) - \text{COOH} \\ \text{L - ISOMER} \end{array} $	C 38.39 38.43 H 4.92 4.86 Cl 9.44 F 20.24 N 9.95 9.94

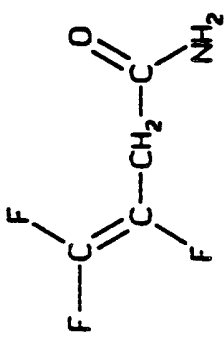
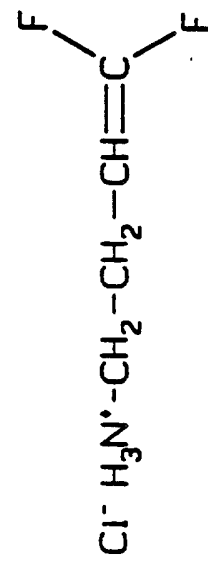
Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
37 ACETAMIDI . 2-AMINO-N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)-MONOHYDROCHLORID tt :		C 32.97 32.83 H 4.61 4.65 Cl 16.22 F 26.07 N 12.81 12.73
38 PENTAN DIAMID . 2-AMINO-N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)-MONOHYDROCHLORID . (S)- tt		C 37.32 37.09 H 5.22 5.16 Cl 12.24 F 19.68 N 14.51 14.26

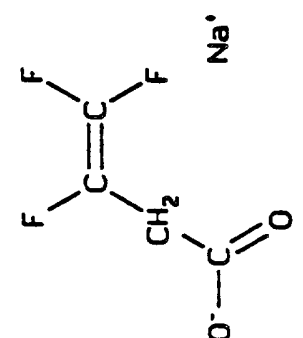
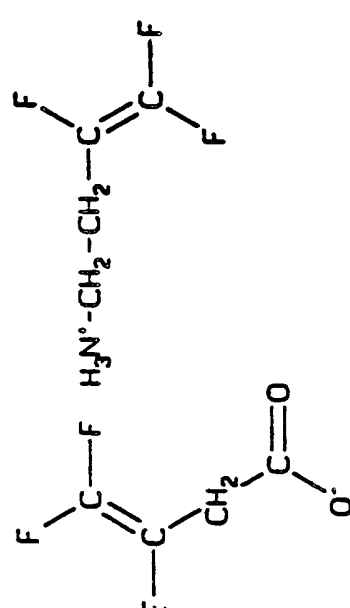
Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
39 kyselina valerová, -4- amino-5-oxo-5-((3,4,4- trifluoro-3-butenyl)- amino)-, - monohydrochlorid, -(S) -	L - ISOMER	C 37.19 37.15 H 4.85 4.81 Cl 12.20 F 19.61 N 9.64 9.66
40 BUTANAMID . 2-AMINO-4-(METHYL THIO)-N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID . (S)-	L - ISOMER	C 36.92 37.01 H 5.51 5.54 Cl 12.11 F 19.47 N 9.57 9.53 S 10.95 11.04
t t : 108.0 až 110.0		

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
41	PROPANAMID . 3-AMINO-N-(3,4,4-TRIFLUORO-3- BUTENYL)-. MONOHYDROCHLORID		C 36.14 36.24 H 5.20 5.20 Cl 15.24 F 24.50 N 12.04 12.00
42	BUTANAMID . 2-AMINO-3- METHYL-N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-. (S)-. MONOHYDROCHLORID		C 41.47 40.07 H 6.19 6.22 Cl 13.60 F 21.86 N 10.75 10.33

L - ISOMER

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
43	BUTANAMID . 4-AMINO-N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)-. MONOHYDROCHLORID tt : 93.0 až 95.0		C 38.95 37.51 H 5.72 5.65 Cl 14.37 F 23.11 N 11.36 10.72
44	kyselina 2-butenová, -3,4,4-trifluoro- tt		C 34.30 34.28 H 2.16 2.33 F 40.69

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
45	3-BUTENAMID, 3,4,4- TRIFLUORO-		C 34.54 35.28 H 2.90 2.97 F 40.98 N 10.07 9.73
46	3-BUTEN-1-AMIN, 4,4- DIFLUORO-, MONOHYDROCHLORID		C 33.46 30.43 H 5.62 5.61 Cl 24.69 F 26.47 N 9.76 10.23
	tč :		

Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
47 kyselina 3-butenová, 3,4,4-trifluoro-, - sodná sůl tt : 250.0		C 29.65 29.62 H 1.24 1.29 F 35.17 Na 14.19
48 kyselina 3-butenová, - 3,4,4-trifluoro-3-buten- 1-amonium-3,4,4-trifluoro- -3-butenan tt : 67.0 až 69.0		C 36.24 36.34 H 3.42 3.40 F 42.99 N 5.28 5.21

Příklad Sloučenina č.		Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno	
49		dl-valin, -N(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-, -methylester, -monohydrochlorid tt: 162.0 až 164.0	$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \cdot \text{HCl} \end{array} $	C 43.56 43.06 H 0.22 0.25 Cl 12.86 F 20.67 N 5.08 5.04	
50		acetamid, -2,2,2-trifluoro-N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)- tt:	$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}-\text{CF}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	C 32.59 32.79 H 2.28 2.47 F 51.56 N 6.33 6.35	
51		acetamid, -N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)- tt	$ \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	C 43.12 42.02 H 4.82 4.99 F 34.10 N 8.38 8.17	
52		propanamid, -N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)- tt	$ \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	C 40.41 40.30 H 5.56 5.54 F 31.40 N 7.73 7.05	

Příklad sloučenina č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
53	propanamid, -2,2-dimethyl- N-(3,4,4-trifluoro-3- butenyl)- tt: 42.0 až 44.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{C} = \text{CF}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C 51.67 51.70 H 6.75 6.73 F 27.34 N 6.09 6.72
54	2-pyrrolidininkarboxamid, - N-(3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-, -(S)-, - monohydrochlorid tt	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}_2\text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{L - ISOMER} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}^+ - \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	C 41.70 40.62 H 5.46 5.33 Cl 13.71 F 22.04 N 10.53 10.39
55	butandiamid, -2-amino-n- ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino)-karbonyl -, -monohydrochlorid, -(S)- tt	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}_2\text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{L - ISOMER} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	C 34.80 32.55 H 4.75 4.90 Cl 12.80 F 20.68 N 15.24 14.54
56	benzenpropanamid, -alfa- amino-N-(3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-monohydrochlorid -(S)- tt	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}_2\text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{L - ISOMER} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	C 50.57 49.68 H 5.22 5.32 Cl 11.48 F 18.46 N 9.07 8.93

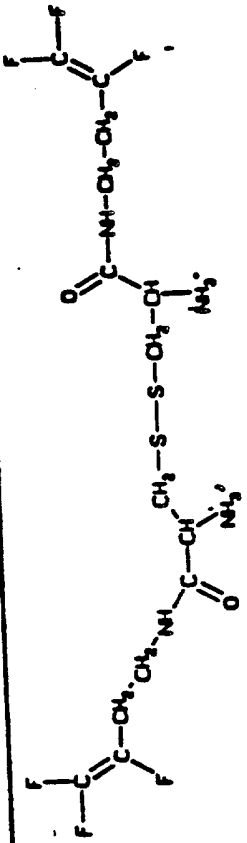
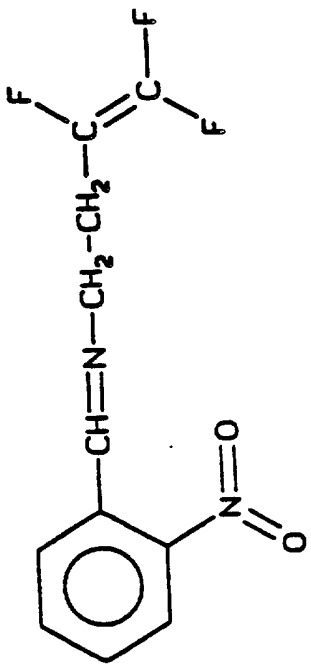
Příklad Sloučenina č.		Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno	
57		pentanamid, -2-amino-4-methyl-N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-, -monohydrochlorid, -(S)- tt: 114.0 až 116.0	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{F}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \text{L - ISOMER} \end{array} $	C 43.72 43.86 H 6.60 6.61 Cl 12.91 F 20.75 N 10.20 10.23	
58		pentanamid, -2-amino-3-methyl-N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-, -monohydrochlorid, -(S)- tt:	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \text{L - ISOMER} \end{array} $	C 43.72 42.80 H 6.60 6.64 Cl 12.91 F 20.75 N 10.20 10.00	
59		7-okten-1-amin, -7,8,8-trifluoro-, -monohydrochlorid tt	$ \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array} $	C 44.14 H 6.95 Cl 16.20 F 26.19 N 6.44	
60		butanamid, -2-amino-N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-, -monohydrochlorid, -(S)- tt: 144.0 až 148.0	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \text{L - ISOMER} \end{array} $	C 38.95 38.75 H 5.72 5.76 Cl 14.37 F 23.11 N 11.30 11.30	

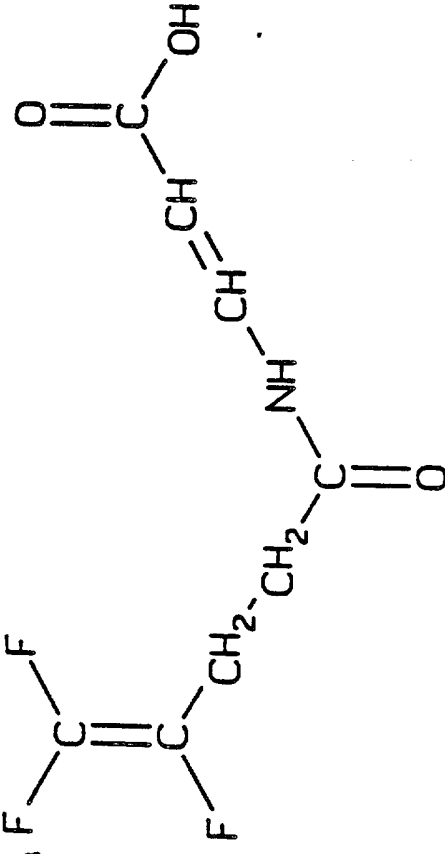
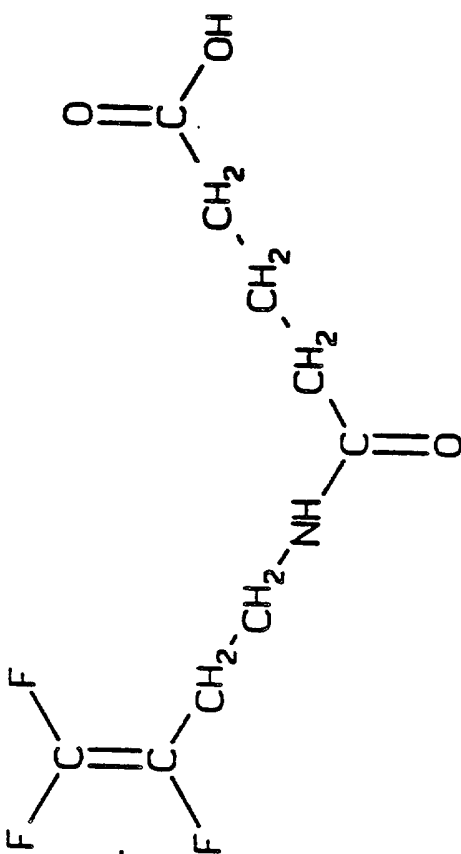
Příklad Sloučenina č.		Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno	
61		pentanamid, -2-amino- N-(3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-, - monohydrochlorid, -(S)- tt: 161.0 až 163.0	$\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$ L - ISOMER	C 41.47 41.55 H 6.10 6.16 Cl 13.60 F 21.86 N 10.75 10.68	
62		butanamid, -2-amino-3- hydroxy-N-(3,4,4- trifluoro-3-butenyl)-, - monohydrochlorid, -(S)- tt	$\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ L - ISOMER	C 36.56 36.41 H 5.37 5.42 Cl 13.50 F 21.70 N 10.67 10.57	
63		hexanamid, -2-6-diamino- N-(3,4,4- trifluoro-3- butenyl)-, - dihydrochlorid, -(S)- tt	$\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2^+ \cdot 2\text{Cl}^-$ L - ISOMER	C 30.82 30.01 H 0.18 0.17 Cl 21.74 F 17.47 N 12.66 12.32	
64		L-alfa-asparagin, -N- (3,4,4- trifluoro-3- butenyl)-, - monohydrochlorid tt	$\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2)-\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$ L - ISOMER	C 34.73 34.66 H 4.37 4.40 Cl 12.82 F 20.60 N 10.13 10.11	

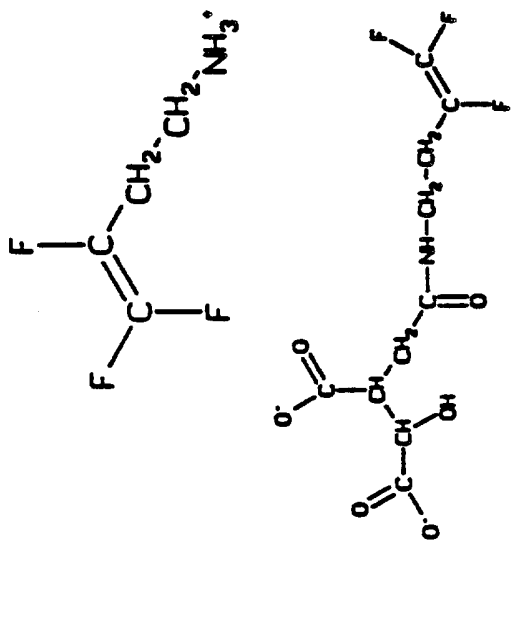
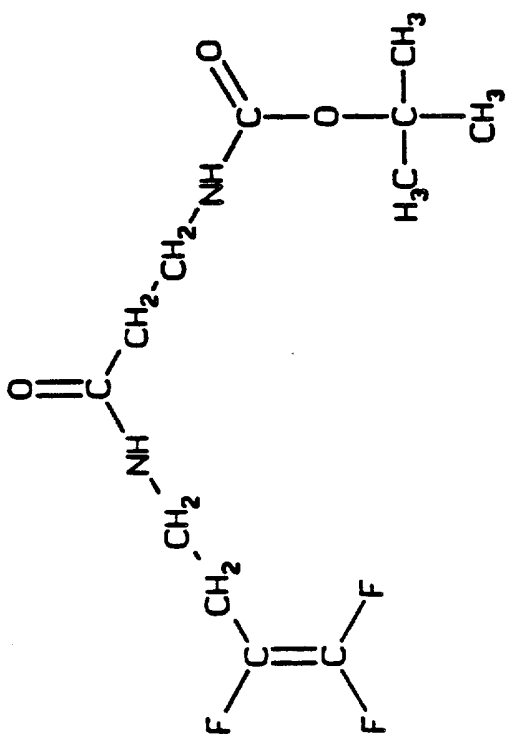
Analýza (%)
Vypočteno Nalezeno

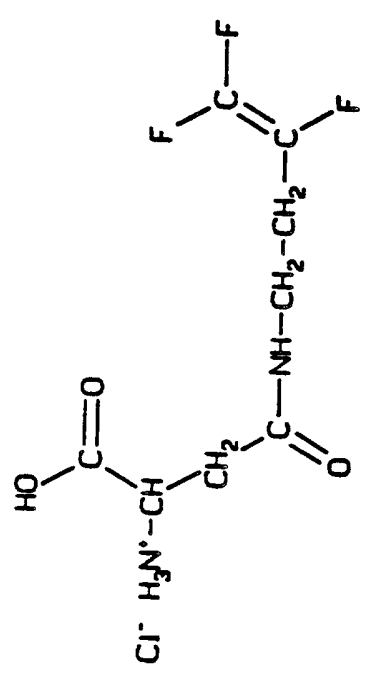
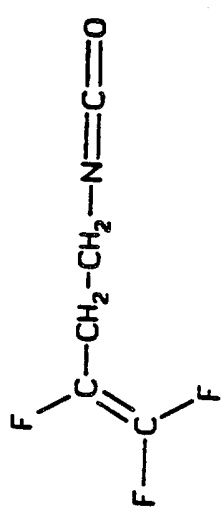
Vzorec

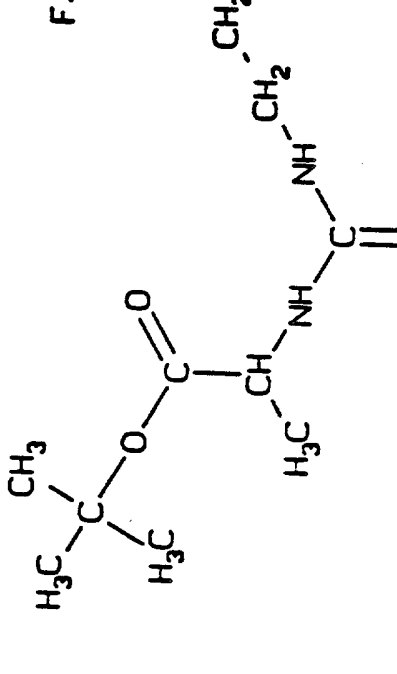
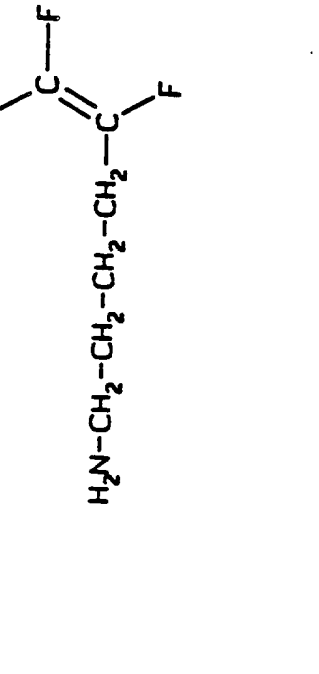
Příklad
Slouč.č. Název

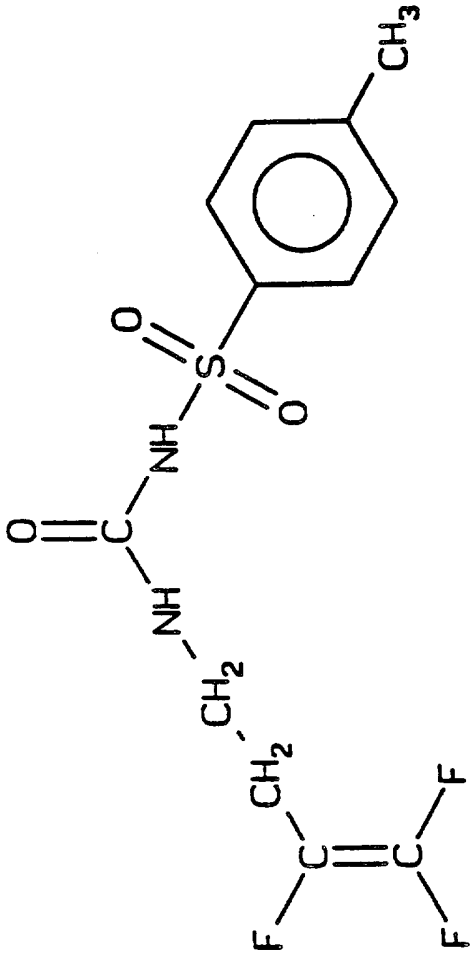
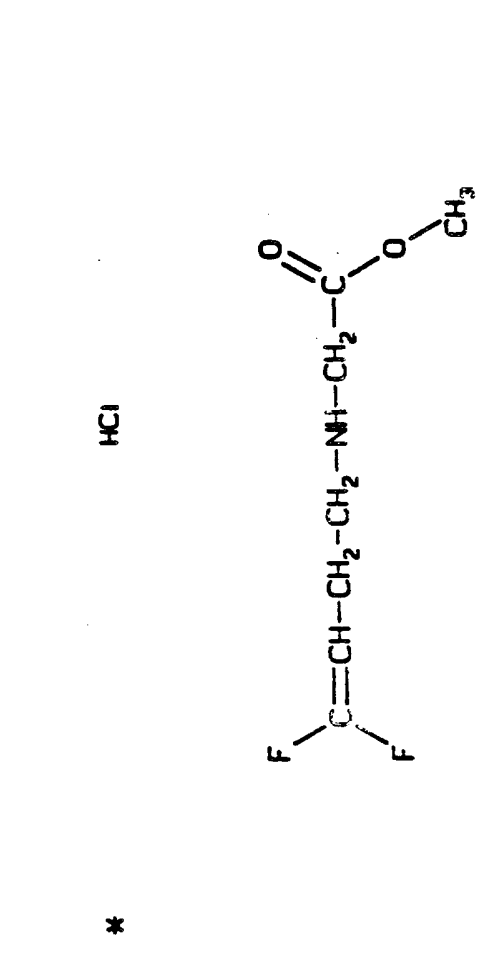
65	PROPANAMIDI . 3.3'- DITHIOBIS[2-AMINO-N-(3.4. 4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)]-. DIHYDROCHLORIDI . (S)-	 * 2.0 Cl⁻	C 31.88 30.43 H 4.20 4.08 Cl 13.44 F 21.62 N 10.62 9.98 S 12.16 11.58
66	3-BUTEN-1-AMIN . 3.4.4- TRIFLUORO-N-[(2- NITROPHENYL METHYLEN)]-	L - ISOMER 	C 51.17 51.45 H 3.51 3.52 F 22.08 N 10.85 10.63

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (t) Vypočteno Nalezeno
67	kyselina 2-butenová, -4-oxo-4((3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-amino)-, - (E) -		C 43.06 43.20 H 3.61 3.61 F 25.54 N 6.28 6.17
68	kyselina valerová, 5-oxo-5-((3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-amino)-		C 45.19 45.26 H 5.06 5.15 F 23.83 N 5.86

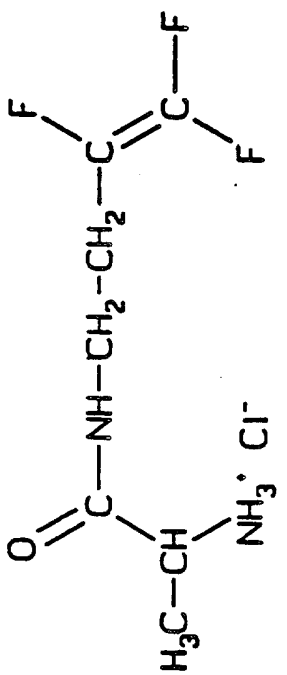
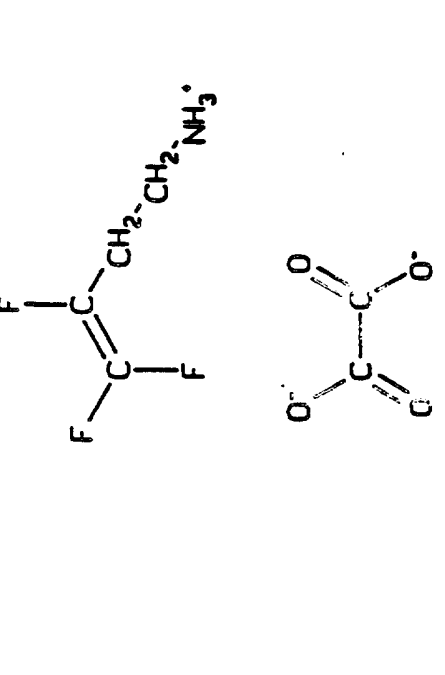
Příklad slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
69	hydroxy-3-(2-oxo-2- ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino)-ethyl)- 3,4,4-trifluoro-3-buten- 1-amonium jantaran-2- tt: 139.0 až 142.0	* 2.0 	C 39.35 39.26 H 4.40 4.39 F 31.12 N 7.65 7.61
70	kyselina karbamová, -(3- oxo-3-((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino)-propyl)- 1,1-dimethylethylester		C 48.64 48.82 H 6.46 6.40 F 19.24 N 9.45 9.48

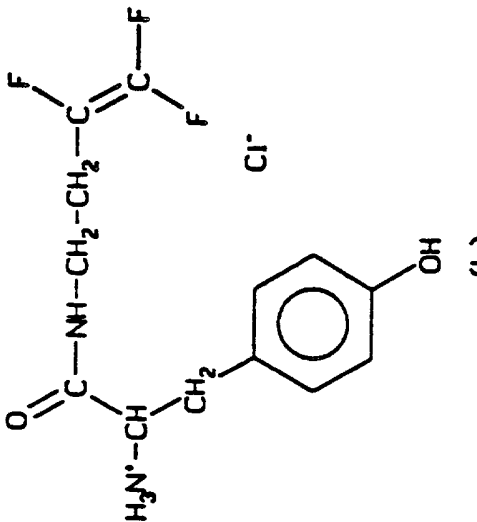
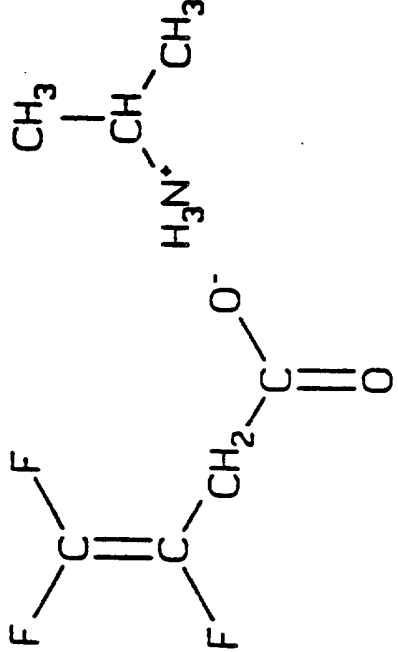
Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
71 L-ASPARAGIN, N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID tt : 152.0 až 154.0	 L - ISOMER	C 34.73 34.69 H 4.37 4.36 Cl 12.82 F 20.60 N 10.13 10.25
72 1-BUTEN, 1,1,2-TRIFLUORO-4-ISOKYANATO- tt :		C 39.75 40.74 H 2.67 2.75 F 37.73 N 9.27

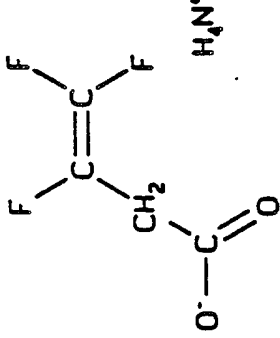
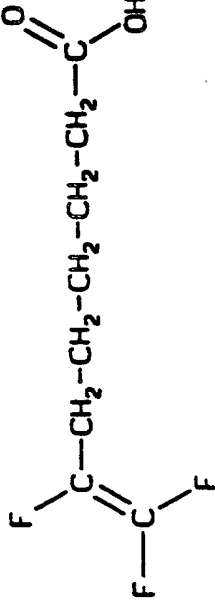
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
73	L-ALANIN . N-[[[3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL] AMINO]KARBONYL]-, 1,1- DIMETHYLETHYL ESTER	 L ISOMER	C 48.64 48.77 H 6.46 6.48 F 19.24 N 9.45
74	5-HEXEN-1-AMIN , 5,6,6- TRIFLUORO-, MONOHYDROCHLORID	 HCl	C 38.01 37.74 H 5.85 5.81 Cl 18.70 F 30.06 N 7.39

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
75	BENZESULFONAMID . 4- METHYL -N-[[[(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL) AMINOKARBONYL]-		C 44.72 44.78 H 4.07 4.05 F 17.68 N 8.69 8.66 S 9.95
76	GLYCIN . N-(4,4-DIFLUORO- 3-BUTENYL)-. METHYL ESTER, MONOHYDROCHLORID		C 38.99 38.80 H 5.61 5.67 Cl 16.44 F 17.62 N 6.50 6.66

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
77	močovina, N-(2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)-ethyl)-n'-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)- tt : 115.0 až 118.0		C 39.67 39.78 H 5.41 5.41 F 23.53 N 11.57 11.62
78	močovina, N-hydroxy-n'-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)- tt : 112.0 až 115.0		C 32.62 32.72 H 3.83 3.74 F 30.96 N 15.21 15.11

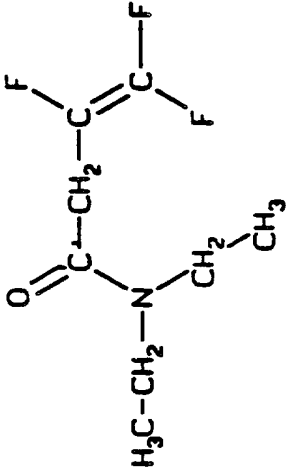
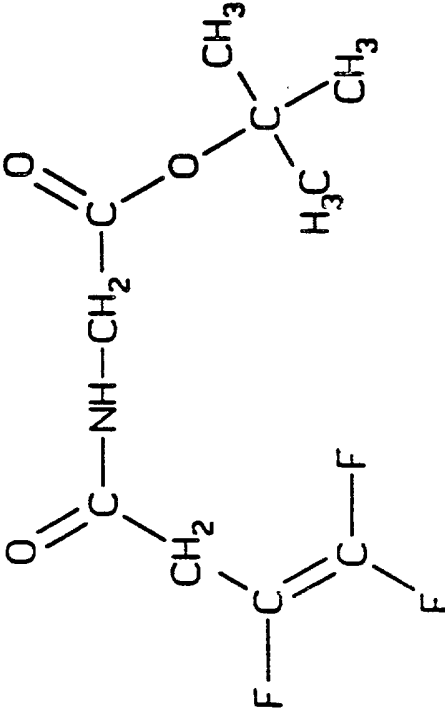
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
79	PROPANAMID . 2-AMINO-N-(3,4,4-TRIFLUORO-3- BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID . (R)-		C 36.14 36.30 H 5.20 5.24 Cl 15.24 F 24.50 N 12.04 11.97
80	3-buten-1-amin, - (3,4,4- trifluoro-, -šťavelan (2:1) - * 2.0		C 35.30 35.37 H 4.15 4.16 F 33.51 N 8.23 8.40

Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
81 BENZEN PROPANAMID . ALFA-AMINO-4-HYDROXY-N-(3,4,4-TRIFLUORO-3- BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID . (S)- tt :		C 48.08 46.62 H 4.97 4.98 Cl 10.92 F 17.55 N 8.63 9.31
82 2-propylamonium, 2-butenát 3,4,4-trifluoro- tt : 86.0 až 88.0		C 42.21 42.30 H 6.07 6.05 F 28.62 N 7.03 7.07

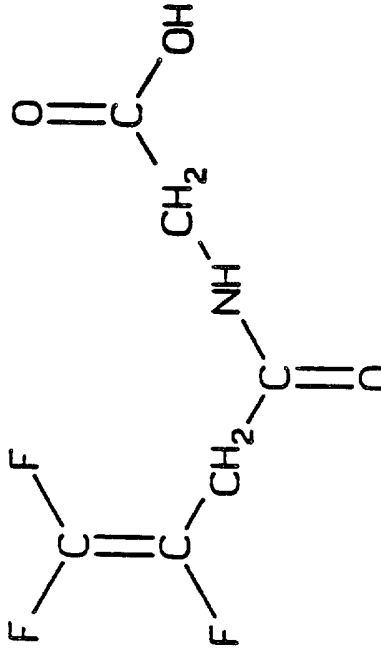
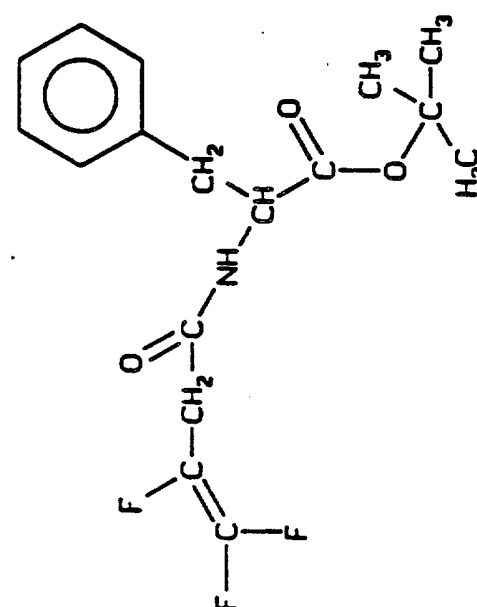
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
83	amonium 2-butenát, 3,4,4-trifluoro- tt: 127.0 až 129.0		C 30.58 30.82 H 3.85 3.87 F 36.28 N 8.92 8.88
84	kyselina 7-oktenová, 7,8,8-trifluoro- tt :		C 48.98 49.09 H 5.55 5.65 F 29.06

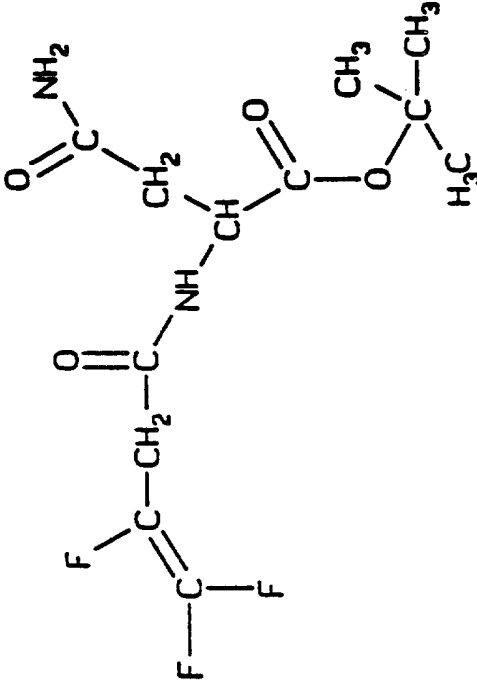
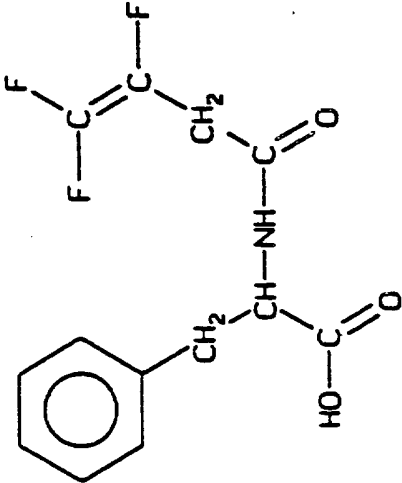
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
85	kyselina 11-dodecenová, 11,12,12-trifluoro-	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{F} \end{array} \\ \\ \text{F} - \text{C} = \text{F} \end{array}$	C 57.64 57.72 H 7.79 7.75 F 21.37
tt :	* 0.1	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{O} \end{array}$	
86	kyselina máselná, -4-oxo- 4-((5,6,6-trifluoro-5- hexenyl)-amino) -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{F} \\ \searrow \text{F} \end{array} \\ \\ \text{HO} - \text{C} = \text{O} \end{array}$	C 47.43 47.47 H 5.57 5.57 F 22.51 N 5.53
tt :	50.0 až 60.0		

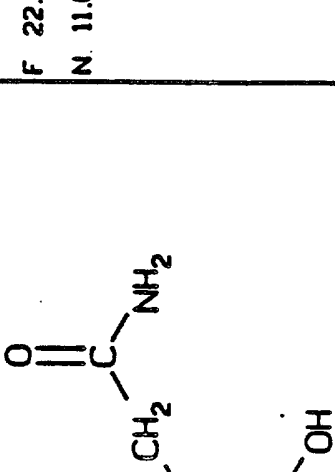
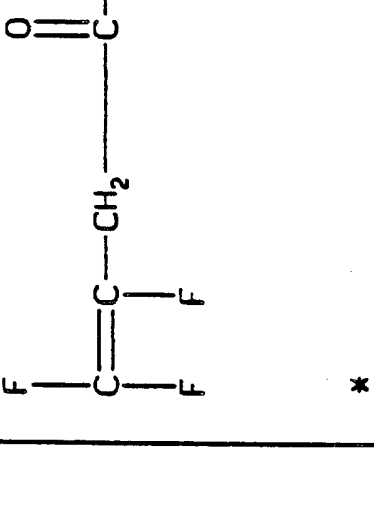
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
87	kyselina máselná, -4-oxo- 4-((7,8,8-trifluoro-7- oktenyl)-amino) -		C 51.24 51.28 H 6.45 6.47 F 20.26 N 4.98
88	kyselina benzoová, -2- ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino) -		C 53.88 54.00 H 4.11 4.15 F 23.25 N 5.71

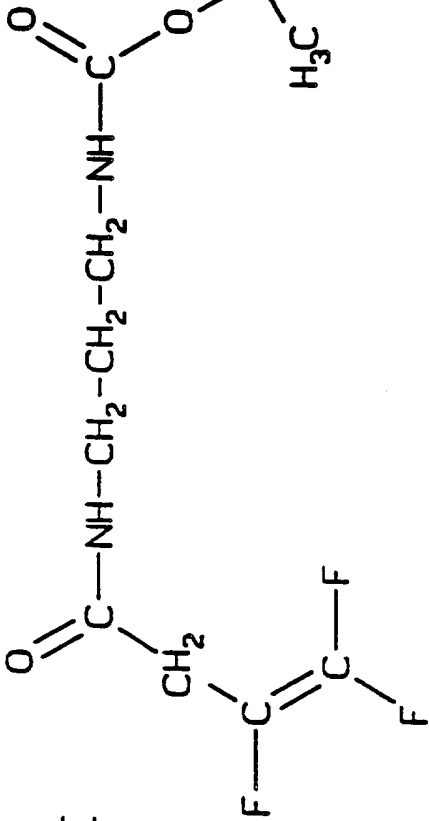
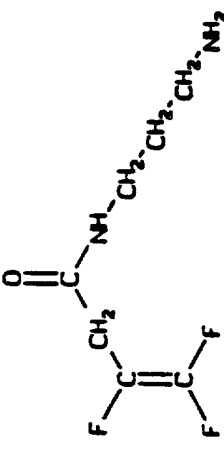
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
89	3-BUTENAMID , NN- DIETHYL-3,4,4-TRIFLUORO-		C 49.23 49.27 H 6.20 6.15 F 29.20 N 7.18
90	GLYCIN ., N-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)-, 1,1- DIMETHYLETHYL ESTER		C 47.43 H 5.57 F 22.51 N 5.53

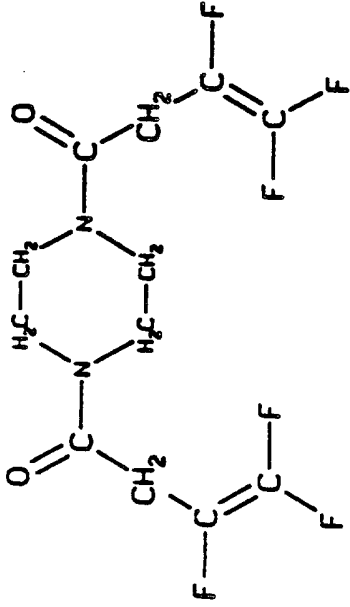
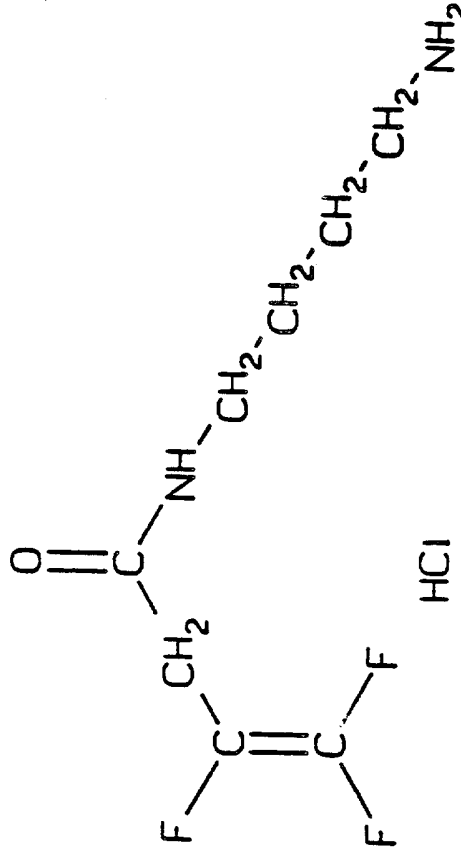
tt : 52.0 až 54.0

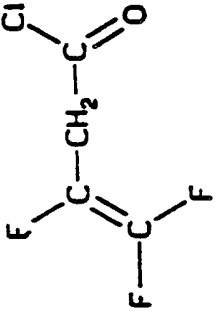
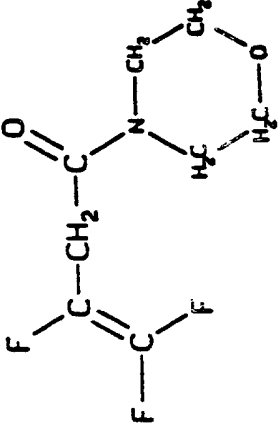
Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
91 GLYCIN , N-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)- tt : 115.0 až 116.0		C 36.56 36.65 H 3.07 3.06 F 28.92 N 7.11 7.10
92 L-fenylalanin, -N-(3,4,4- trifluoro-1-oxo- 3-butenyl)-, -1,1- dimethylethylester tt : 59.0 až 62.0		C 59.47 59.47 H 5.87 5.84 F 16.60 N 4.08 4.09

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
93	L-ASPARAGIN, N-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)-, 1,1- DIMETHYLETHYL ESTER		C 46.45 46.43 H 5.52 5.57 F 18.37 N 9.03 9.04
94	L-fenylalanin,- N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo- 3-butenyl)-		C 54.36 54.28 H 4.21 4.22 F 19.84 N 4.88 4.85

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
95	L-ASPARAGIN . N-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)-		C 37.80 37.86 H 3.57 3.59 F 22.43 N 11.02 11.04
tt: 146.0 až 149.0			
96	3-BUTENAMID . N-(2- AMINOETHYL)-3,4,4- TRIFLUORO- MONOHYDROCHLORID		C 32.97 H 4.61 Cl 16.22 F 26.07 N 12.81
tt: 145.0 až 147.0		* HCl	

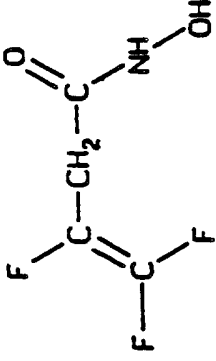
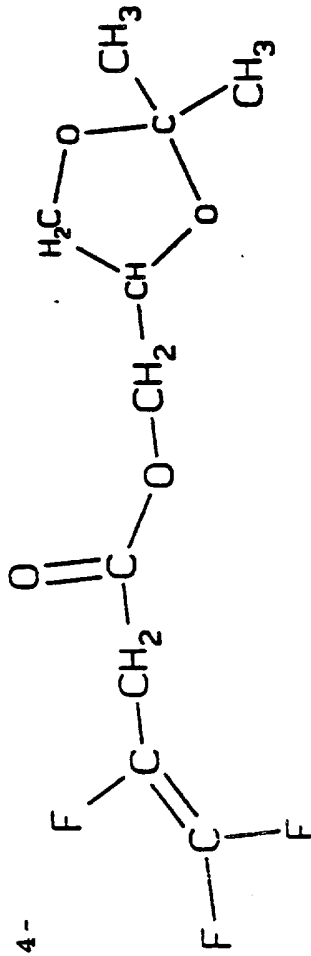
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
97	kyselina karbamová, - (3-(3,4,4-trifluoro-1- oxo-3-butenyl)-amino)- propyl)-, -1,1- dimethylethylester		C 48.64 48.71 H 6.46 6.43 F 19.24 N 9.45 9.44
98	3-BUTENAMID, N-(3- AMINOPROPYL)-3,4,4- TRIFLUORO-, MONOHYDROCHLORID		C 36.14 36.04 H 5.20 5.25 Cl 15.24 F 24.50 N 12.04 11.97

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
99	PIPERAZIN . 1,4-BIS(3,4,4-TRIFLUORO-1-OXO-3-BUTENYL)- t.t.: 132.5 až 134.0		C 43.64 43.75 H 3.66 3.67 F 34.52 N 8.48 8.51
100	3-BUTENAMID . N-(4-AMINOBTUTYL)-3,4,4-TRIFLUORO-, MONOHYDROCHLORID t.t. : 143.0 až 144.0		C 38.95 39.05 H 5.72 5.73 Cl 14.37 F 23.11 N 11.36 11.28

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
101	3-BUTENYL CHLORID 3.4. 4-TRIFLUORO-		C 30.31 29.76 H 1.27 1.27 Cl 22.37 F 35.96
102	MORPHOLIN 4-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)-		C 45.94 H 4.82 F 27.25 N 6.70

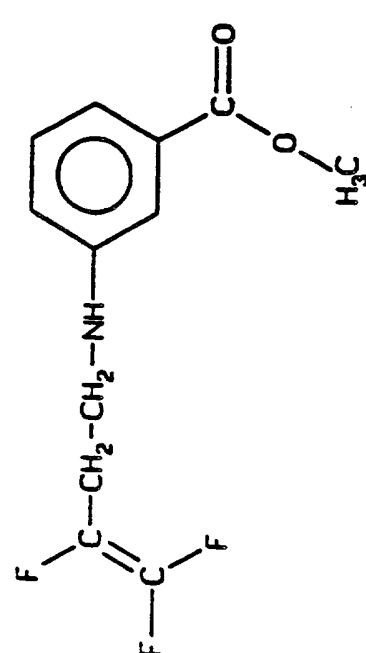
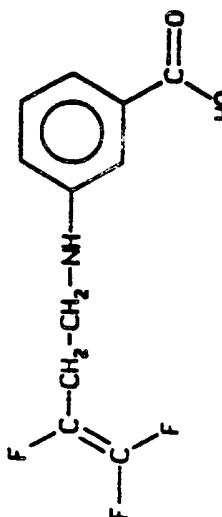
EE : 80.0 až 81.0

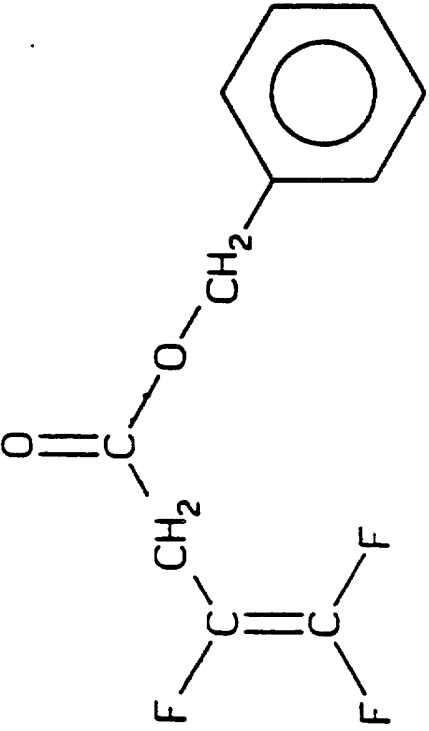
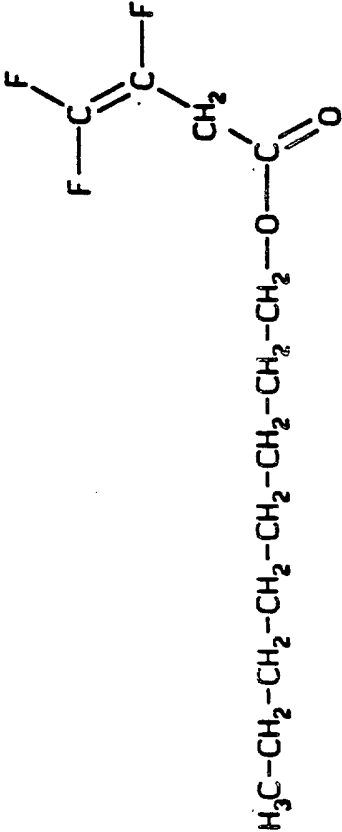
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezen
103	3-BUTENAMID, N-BUTYL-3, 4,4-TRIFLUORO-		C 49.23 49.33 H 6.20 6.22 F 29.20 N 7.18
	tt: 34.0 až 36.0		
104	kyselina 5-hexenová, - 5,6,6-trifluoro-		C 42.87 42.83 H 4.20 4.17 F 33.90
	tt:		

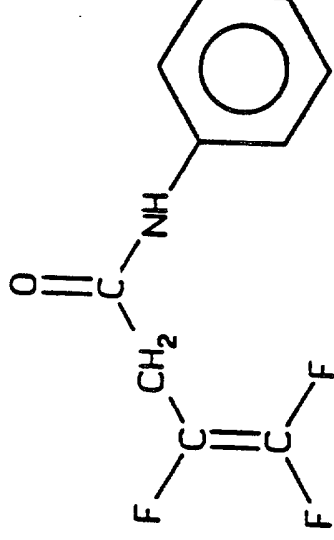
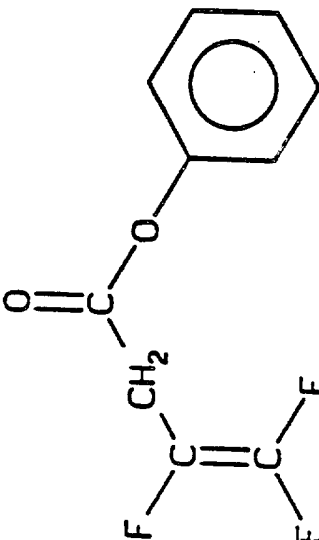
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
105	3-BUTENAMID 3,4,4-TRIFLUORO-N-HYDROXY- tt : 99.0 až 100.0		C 30.98 31.54 H 2.60 2.63 F 36.75 N 9.03 9.20
106	kyselina 3-butenová, -3,4,4-trifluoro-, -(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylester tt :		C 47.25 48.28 H 5.15 5.40 F 22.42

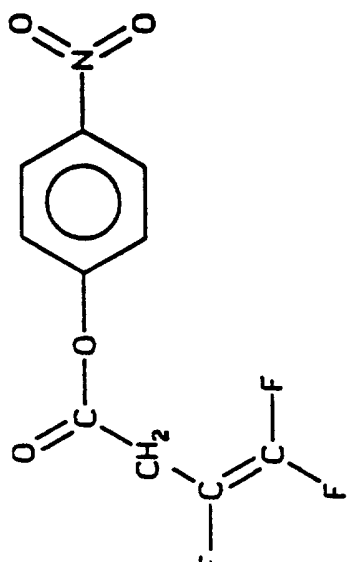
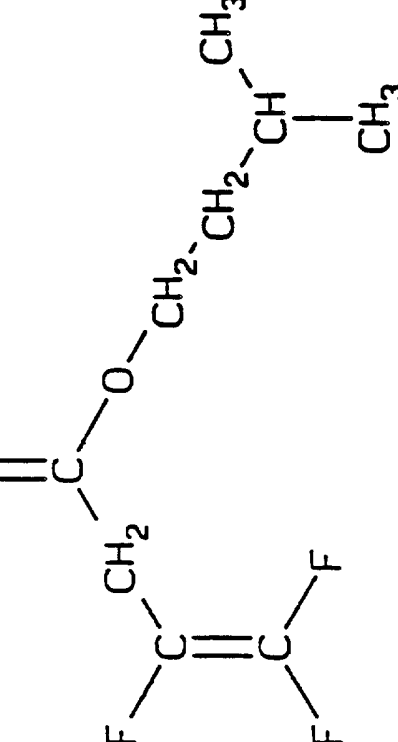
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
107	kyselina benzoová, 4 - ((3- 4,4-trifluoro-3-butenyl)- amino) -, -methylester		C 55.60 55.58 H 4.67 4.68 F 21.99 N 5.40 5.37
tt: 47.0 až 49.0	ACETAMIDA . 2-((3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL) AMINO)-, MONOHYDROCHLORID		C 32.97 33.08 H 4.61 4.57 Cl 16.22 F 26.07 N 12.81 12.80
tt: 198.0 až 200.0	*	HCl	

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
109	kyselina benzoová, -4- ((3- 4,4-trifluoro-3-butenyl) - amino) -		C 53.88 53.82 H 4.11 4.13 F 23.25 N 5.71 5.69
110	3-BUTEN-1-AMIN . 3,4,4- TRIFLUORO-N-(FENYLMETHYLEN)-		C 61.97 61.92 H 4.73 4.68 F 26.73 N 6.57 6.56

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
111	kyselina benzoová, -3- ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)amino) -, - methylester		C 55.60 55.58 H 4.67 4.55 F 21.99 N 5.40 5.45
112	kyselina benzoová, -3- ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)amino) -, - monohydrochlorid	HCl 	C 46.91 46.92 H 3.94 3.94 Cl 12.59 F 20.24 N 4.97 4.96

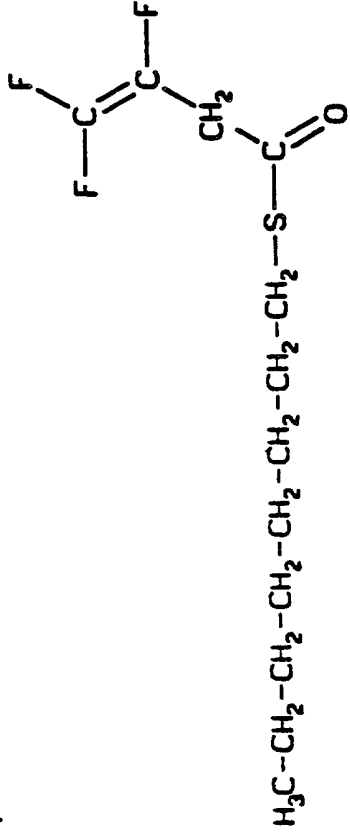
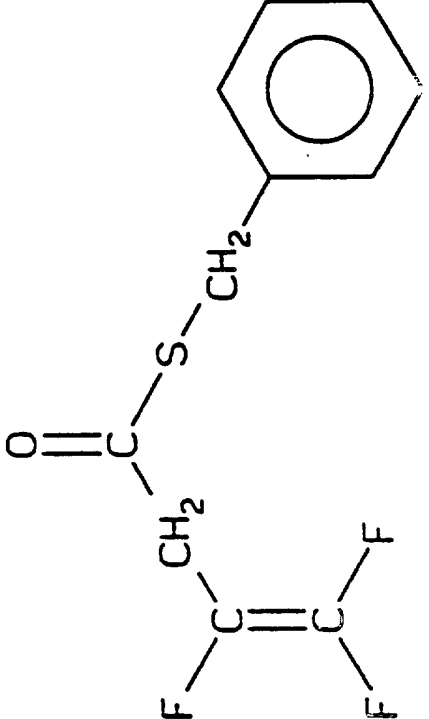
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
113	kyselina 3-butenová, 3,4,4-trifluoro,- fenylmethylester tt :		C 57.40 57.38 H 3.94 3.92 F 24.76
114	kyselina 3-butenová, 3,4,4-trifluoro,- octylester tt :		C 57.13 57.12 H 7.59 7.54 F 22.59

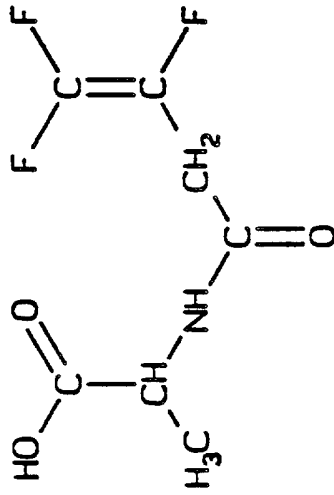
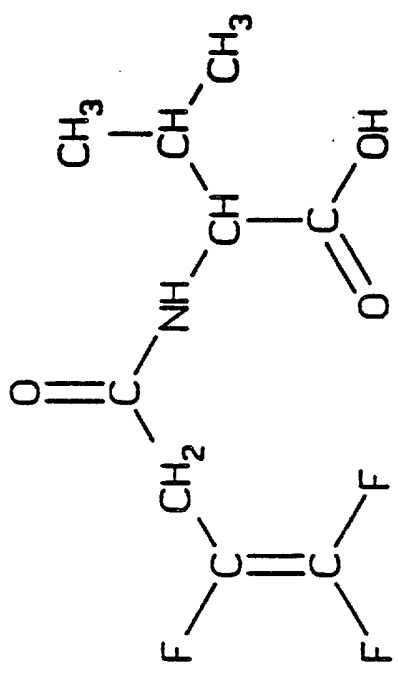
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
115	3-BUTENAMID, 3,4,4- TRIFLUORO-N- FENYL-		C 55.82 55.86 H 3.75 3.73 F 26.49 N 6.51
116	kyselina 3-butenová, 3,4,4-trifluoro, - fenylester		C 55.56 55.30 H 3.26 3.25 F 26.37

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
117	kyselina butenová, 3,4,4-trifluoro,-4- nitrofenylester tt : 58.0 až 62.0		C 45.99 45.74 H 2.32 2.25 F 21.83 N 5.36
118	kyselina butenová, 3,4,4-trifluoro,-3- methybutylester tt :		C 51.43 51.44 H 6.23 6.20 F 27.12

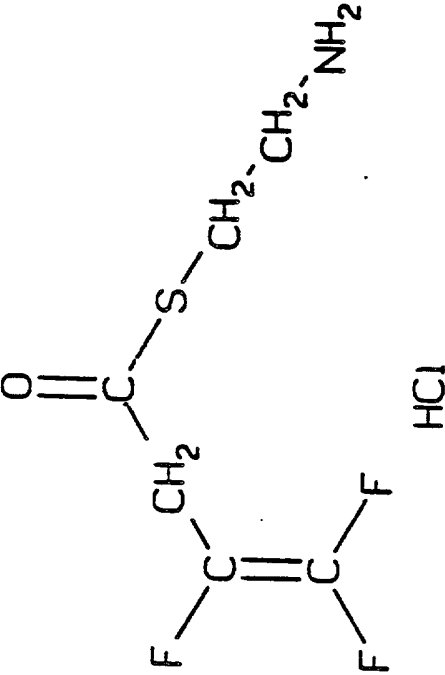
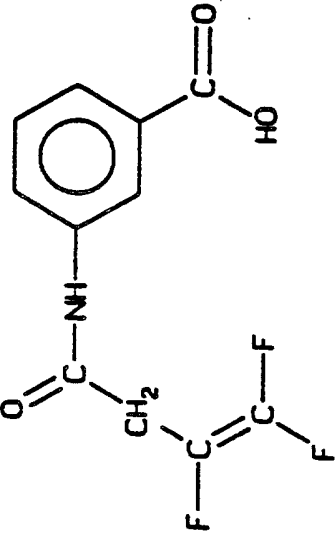
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) vypočteno Nalezeno
119	kyselina 3-butheniolová, 3,4,4-trifluoro-, -S- fenylester		C 51.72 51.98 H 3.04 3.09 F 24.54 S 13.81
120	kyselina 3-butenová, 3,4,4-trifluoro-, -2-(3,4,4- trifluoro-1-oxo-3- butenyl)-hydrazid		C 34.80 34.89 H 2.19 2.23 F 41.28 N 10.14

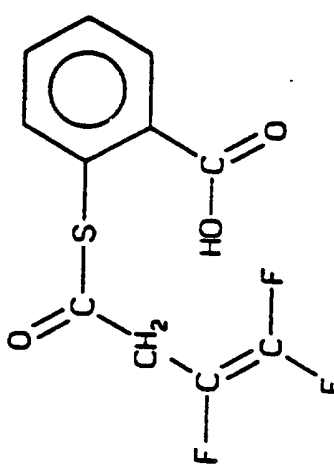
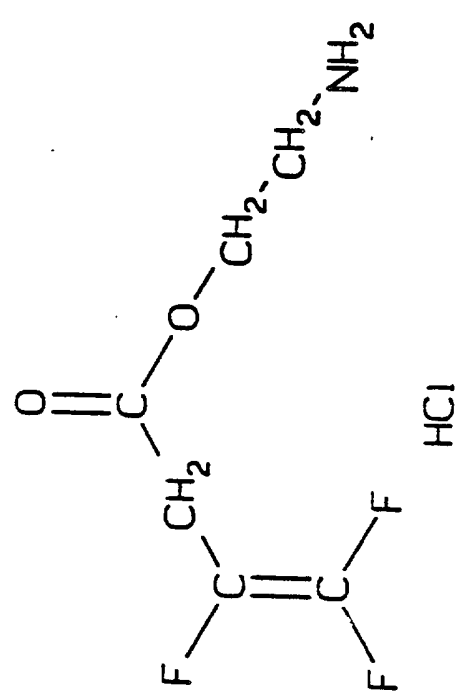
Et : 191.0 až 193.0

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
121	kyselina 3-buthenthiolová, 3,4,4-trifluoro-, -S- oktylester	 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{F})=\text{C}(\text{F})-\text{F}$	C 53.71 53.02 H 7.14 7.13 F 21.24 S 11.95
122	kyselina 3-buthenthiolová, 3,4,4-trifluoro-, -S- (fenylmethyl) -ester		C 53.65 53.67 H 3.68 3.68 F 23.15 S 13.02

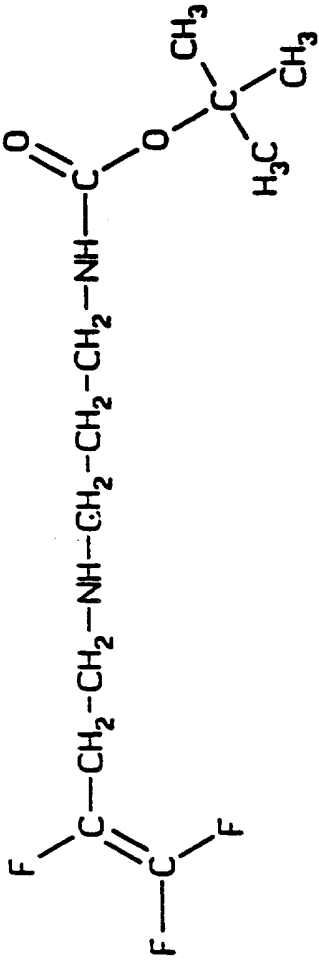
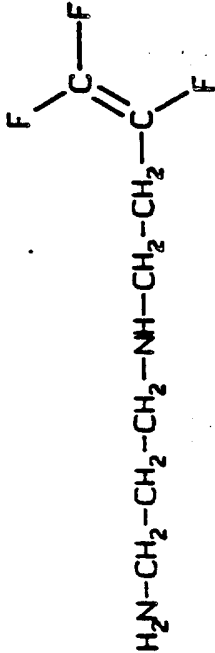
Příklad slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
123	L-ALANIN N-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)- t _t : 98.0 až 103.0		C 39.82 39.83 H 3.82 3.80 F 27.00 N 6.63
124	L-VALIN N-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)- t _t : 145.0 až 150.0		C 45.19 45.26 H 5.06 5.09 F 23.83 N 5.86

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
125	L-PROLIN 1-(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)-		C 45.58 43.34 H 4.25 4.18 F 24.03 N 5.91
126	kyselina L-aspargová, - N-(3,4,4-trifluoro-1- oxo-3-butenyl) -		C 37.66 38.99 H 3.16 3.74 F 22.34 N 5.49

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
127	kyselina 3-buthenthiová, 3,4,4-trifluoro-, -S- (2-aminoethyl)-ester		C 30.58 30.87 H 3.85 3.87 Cl 15.04 F 24.19 N 5.94 S 13.61
128	kyselina benzoová, -3- ((3,4,4-trifluoro-1-oxo-3- butenyl)amino) -		C 50.97 50.96 H 3.11 3.13 F 21.99 N 5.40

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza(%) Vypočteno Nalezeno
129	kyselina benzoová, -2- ((3,4,4-trifluoro-1-oxo-3- butenyl)thio) - tt : 48.0 až 58.0		C 47.83 48.35 H 2.55 2.82 F 20.63 S 11.61
130	kyselina 3-butenová, 3,4,4-trifluoro, -2- aminoethylester, - monohydrochlorid tt : 94.0 až 100.0		C 32.82 32.53 H 4.13 4.19 Cl 16.14 F 25.96 N 6.38

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) vypočteno Nalezeno
131	3H-PYRAZOL-3-ON . 2,4- DIHYDRO-4-[[[3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL] AMINOMETHYLEN		C 43.84 43.88 H 3.68 3.69 F 26.01 N 19.17
132	BENZENAMIN N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-		C 59.70 5.01 H 5.01 5.05 F 28.33 N 6.96

Příklad slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
133	kyselina karbamová, - (3-((3,4,4-trifluoro- 3-butenyl)-amino)- propyl)-, -1,1- dimethylethylester		C 51.05 51.07 H 7.50 7.54 F 20.19 N 9.92
134	1,3-PROPANEDIAMIN N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)- . DIHYDROCHLORID		C 32.95 33.02 H 5.93 5.95 Cl 27.79 F 22.34 N 10.98

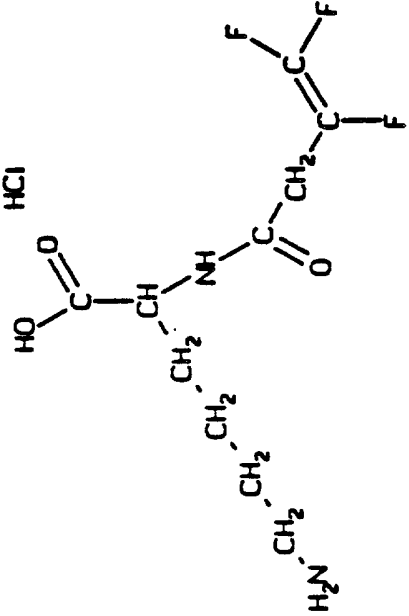
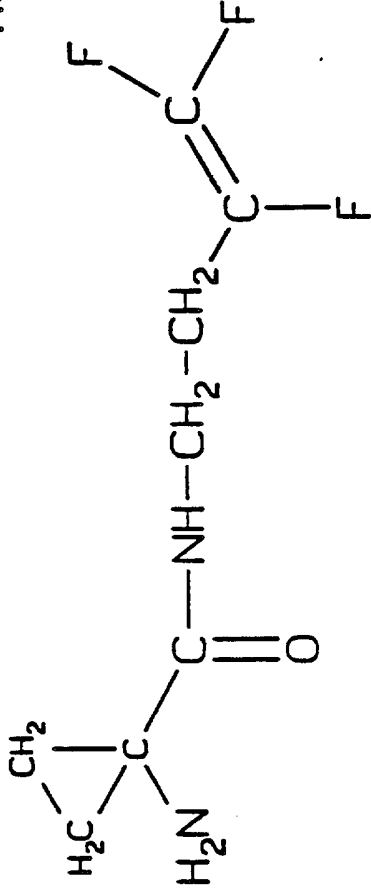
t_g : 225.0 až 270.0

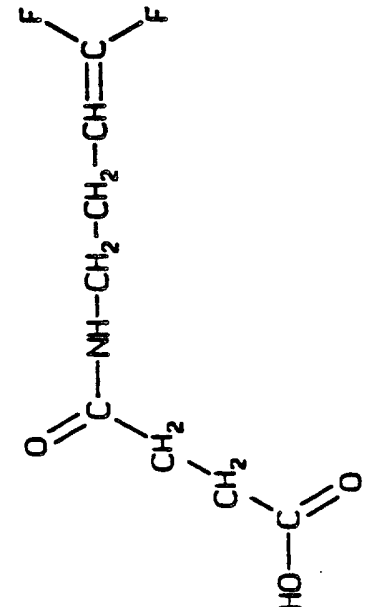
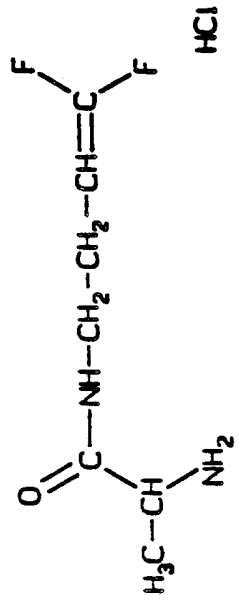
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
135	2-thiofenekarboxylová kyselina, -3-((3,4,4- trifluoro-3-butenyl)- amino)-, -methylester		C 45.28 45.28 H 3.80 3.77 F 21.49 N 5.28 S 12.09
136	1,2-ETHANEDIAMIN N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)- DIHYDROCHLORID		C 29.89 29.89 H 5.44 5.45 Cl 29.41 F 23.64 N 11.62
	t _{rt} : 218.0 až 222.0		

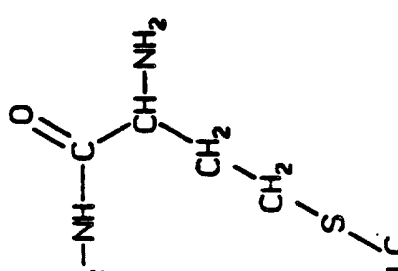
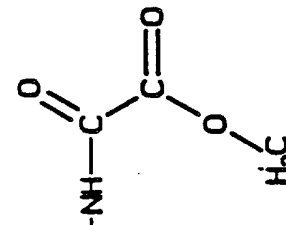
Příklad
Slouč.č. Název

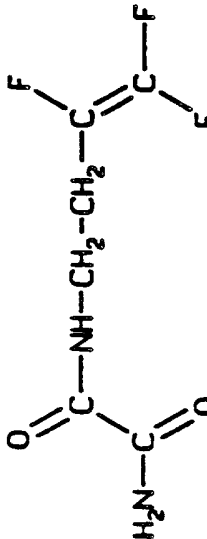
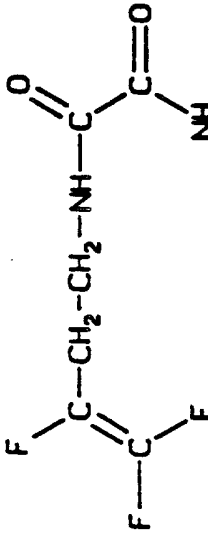
Vzorec

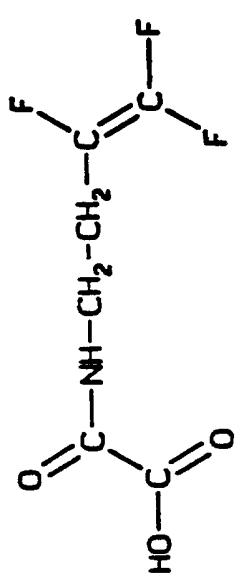
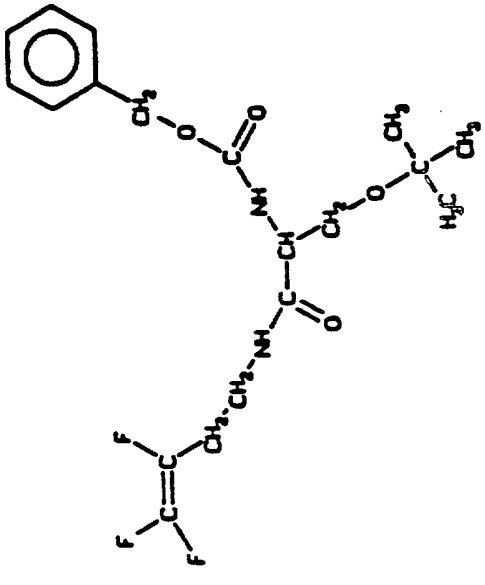
Analýza (%)
Vypočteno Nalezeno

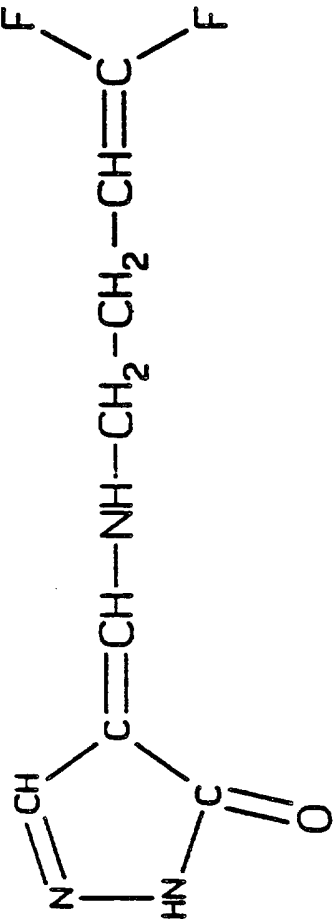
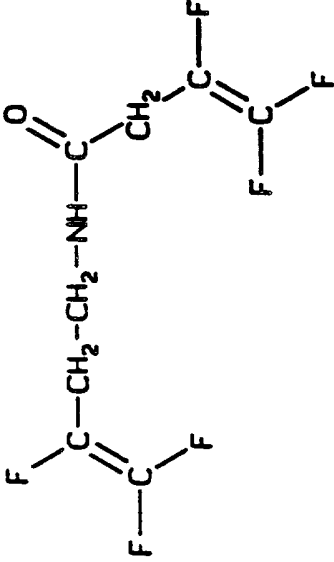
137	L-LYSIN N ² -(3,4,4- TRIFLUORO-1-OXO-3- BUTENYL)- MONOHYDROCHLORID	 (L-) +0.5 ET2O + 0.6 H2O	C 39.42 40.69 H 5.29 6.49 Cl 11.64 F 18.71 N 9.19
138	cyklopropankarboxamid 1-amino-N-(3,4,4- trifluoro-3-butenyl)- monohydrochlorid	 HCl + 0.3 H2O	C 39.28 38.34 H 4.94 4.98 Cl 14.49 F 23.30 N 11.45

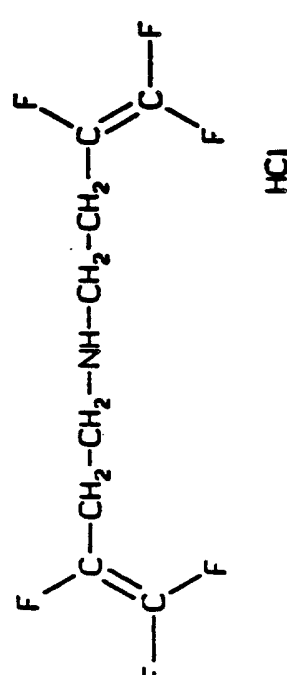
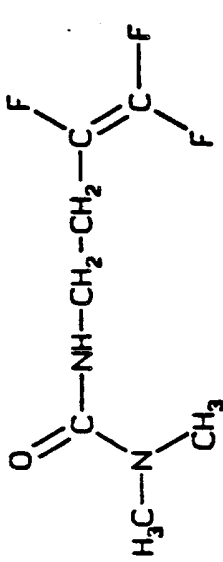
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) vypočteno Nalezeno
139	kyselina máselná, - 4-((4,4-difluoro-3- butenyl)-amino)-4-oxo-		C 46.38 46.17 H 5.35 5.37 F 18.34 N 6.76
140	PROPANAMID . 2-AMINO-N-(4,4-DIFLUORO-3-BUTENYL)-. MONOHYDROCHLORID (S)-		C 39.17 37.87 H 6.10 6.24 Cl 16.52 F 17.70 N 13.05

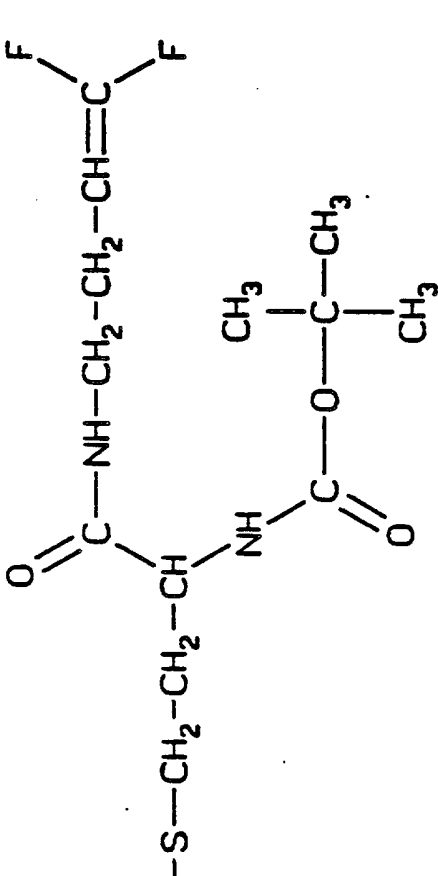
Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
141	BUTANAMID 2-AMINO-N-(4, 4-DIFLUORO-3-BUTENYL)-4-(METHYL THIO)-, MONOHYDROCHLORID, (S)- tt : 97.0 až 101.0	 L-form	C 39.34 39.57 H 6.24 6.34 Cl 12.90 F 13.83 N 10.20 S 11.67
142	kyselina octová, -oxo (3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino)-, - methylester Et : 33.0 až 34.0		C 39.82 39.92 H 3.82 3.85 F 27.00 N 6.63

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
143	ETHANEDIAMID . N-(3,4,4-TRIFLUORO-3-BUTENYL)- tt : 190.0 až 220.0	 +0.2 H2O	C 36.74 36.09 H 3.60 3.68 F 29.06 N 14.28
144	kyselina octová, - ((3,4,4-trifluoro-3-butenyl)-amino)-oxo-, - hydrazid tt : 145.0 až 200.0	 +0.6 H2O	C 34.13 32.29 H 3.82 3.99 F 27.00 N 19.90

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
145	kyselina octová, - ((3,4,4-trifluoro-3- butenyl)-amino)-oxo- tt : 95.0 až 100.0		C 36.56 36.77 H 3.07 3.11 F 28.92 N 7.11
146	kyselina karbamová, - (1-((1,1-dimethylethoxy)- methyl)-2-oxo-2-((3,4,4- trifluoro-3-butenyl)- amino)-ethyl)-, -1,1- fenylmethylester, -(S)- tt : 68.0 až 72.0	 L-Forma	C 56.71 56.75 H 6.26 6.26 F 14.16 N 6.96

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
147	3H-PYRAZOL-3-ON 4-[(4, 4-DIFLUORO-3-BUTENYL) AMINO]ETHYLENE]-2,4- DIHYDRO-		C 47.76 47.82 H 4.51 4.49 F 18.89 N 20.89
tt : 120.0 až 124.0			
148	3-BUTENAMID 3,4,4- TRIFLUORO-N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-		C 38.88 38.51 H 2.85 2.85 F 46.13 N 5.67
tt :			

Příklad Slouč.č. Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
149 3-BUTEN-1-AMIN., 3,4,4- TRIFLUORO-N-(3,4,4- TRIFLUORO-3-BUTENYL)-, MONOHYDROCHLORID tř : 200.0 až 205.0		C 35.64 35.72 H 3.74 3.73 Cl 13.15 F 42.28 N 5.19
150 močovina, -N,N-dimethyl- n'-(3,4,4-trifluoro-3- butenyl)- tř : 50.0 až 55.0		C 42.86 42.79 H 5.65 5.64 F 29.06 N 14.28

Příklad Slouč.č.	Název	Vzorec	Analýza (%) Vypočteno Nalezeno
151	kyselina karbamová, -(1- ((4,4-difluoro-3- butenyl)-amino)-karbonyl)- 3-(methylthio)-propyl)-, - 1,1-dimethylethylester, -(S) -	 (L) + 0.1 C₄H₁₀O	C 49.69 50.15 H 7.15 7.32 F 11.23 N 8.28 S 9.47

tt : 58.0 až 60.0

Příklady testů

A. Testy účinku proti hlísticím na rajčatech a soji

Sloučeniny připravené podle vynálezu, jak je popsáno shora, byly testovány na efektivnost účinku proti kořenové uzlíkové hlístici (*Meloidogyne incognita*). Sloučeniny byly testovány aplikací na listy a nalitím do půdy. Výsledky čtyř různých testovacích způsobů jsou shrnuty v tabulce A. Byly použity následující metody:

Postup 1. Aplikace na listy rostlin rajských jablíček

Rostliny rajských jablek, odrůda "Rutgens" byly pěstovány po jedné v květináči o rozměrech 2,5 x 18,8 cm. Devatenáct dní po vysazení byly obě strany listů postříkány testovanou sloučeninou v koncentraci uvedené v Tabulce A. Testované sloučeniny byly rozpuštěny buď ve vodě, nebo v acetonu, podle toho, co bylo vhodnější, a roztok byl smíchán s vodou obsahující 0,05 % Tween 20 a 1,0 % glycerol. Pro každou sérii ošetření byly čtyři rostliny postříkány 29 ml roztoku. Rostliny byly ponechány, aby oschly, a potom byly přeneseny do růstových komor udržovaných při teplotě 25 až 28 °C. Tam byly zavlažovány zespodu, aby se předešlo spláchnutí prostředku z listů do půdy. Dva až tři dny po chemické aplikaci byla na kořeny a na půdu napipetována suspence larev J2 (4 500 larev na květináč). Tři týdny po inokulaci byl stanoven rozsah poškození viditelného na omytých kořenech a srovnán s kontrolami ošetřenými pouze vodou.

Postup 2. Aplikace na listy rostlin rajských jablek

Postupovalo se podle jednotlivých kroků Metody 1, pouze s tím rozdílem, že (1) rostliny byly pěstovány v květináčích o rozměru 7,5 x 6,3 cm² a (2) inokulace byla provedena tak, že asi 8 000 vajíček v 5 ml bylo aplikováno do půdy v každém květináči dvacet dní po vysazení rostlin. Další den byla každá rostlina postříkána 4 ml léčebného roztoku. Rozsah poškození byl určen tři týdny po inokulaci. Bylo použito vyhodnocovací stupnice od 0 do 3, kde 0 znamená masivní poškození a 3 žádné poškození.

Postup 3. Půdní aplikace k sojovým semenům

Dvě semena soji, odrůdy Williams, byla zaseta do každého květináče o rozměru 2,5 cm² a inokulována asi 8 000 vajíčky. Testované sloučeniny byly přidány v množství 1 mg/květináč ve 2 ml roztoku připraveného podle Metody 1. Pro testování úrovně každé léčby byl použit jeden květináč. Semena byla překryta vermikulitem a mírně zavlažena. Rostliny byly zavlažovány zespodu jednou denně po dobu čtyř týdnů. Omyté kořeny rostlin byly potom vyhodnoceny podle metody 2.

Postup 4. Půdní aplikace k rostlinám rajských jablek

Bylo postupováno obdobně jako v metodě 2 s tím rozdílem, že ošetření bylo provedeno 1 den po inokulaci tak, že 4 ml léčebného roztoku byly napipetovány do půdy každého květináče. Poškození rostlin bylo vyhodnoceno 3 týdny po inokulaci podle metody 2.

Postup 5. Aplikace do půdy a na listy rostlin rajských jablek

Bylo postupováno podle metod 2 a 4 s tím rozdílem, že rostliny rajských jablek byly pěstovány v květináčích o rozměru 5,0 x 5,0 cm² a inokulace byla provedena tak, že asi 7 000 vajíček ve 4 ml bylo napipetováno do půdy každého květináče 20 dní po vysazení rostlin. Den po inokulaci byl léčebný roztok aplikován do půdy v množství 2 ml/květináč a listy byly postříkány 1,5 ml léčebného roztoku. Poškození bylo vyhodnoceno 3 týdny po inokulaci podle postupu 2.

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
1	1 000		100	3			
	500		93				
	250		85				
2	1 000	1	90		3	3	3
		1			3		
3	1 000		65				
	500		51				
		1			3		
4	1 000	1	80				
		1			0		
5	1 000	1	84		3		
		1					
6	1 000	1	88		2		
		1		1			
7	1 000	1	89			3	
		1					
8	1 000	1	25		2		
9	1 000		100	3			
	500		85				
	250		70				
10	1 000	1	51		2	3	
		1			0		
11	1 500			1			
	1 000		100				
	500		62				
	250		80				
		1			2		
		1.5				2	
12	1 000		76	2			
		1				2	
13	1 000		85	2			
		1				2	

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
14	1 000		32				
		1			1		
15	1 000		25				
		1			0		
16	1 000		75				
		1			0		
17	1 000		50				
		1			0		
18	1 000		38				
		1			0		
19	1 000		0				
		1			1		
20	1 000		51	0			
		1				3	
21	1 000		51				
		1			0		
22	1 000		98	2			
		1			2	0	2
23	1 000		98	2			
		1			0		
24	1 000		73	2			
		1			0	3	
25	1 000		80	2			
		1			3	3	
26	1 000		79				
		1			0		
27	1 000		65	2			
		1			2	3	
28	1 000		78				
		1			0		
29	1 000		78	0			
		1			0	1	
30	1 000		78	1			
		1			0		
31	1 000		51				
		1			0		
32	1 000		73	1			
		1			0	0	
33	1 000		74				
		1			0		
34	1 000		72				
		1			0		
35	1 000		98	3			
		1			2	1	2
36	1 000		94	2			
		1			2	3	
37	1 000		86	3			
		1				2	
38	1 000		91	3			
		1				2	

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
39	1 000		76	3			
		1				2	
40	1 000		90	3			
		1			2	3	
41	1 000		13	2			
		1				3	
42	1 000		81	3			
		1			2	3	
43	1 000		0	0			
		1			2	2	
44	1 000		100	1			
		0.2			2	0	2
45	1 000		94	2			
	500		35				
	250		14				
		1			0	3	
46	1 000		100	3			
	500		100				
	250		92				
		1			2		
47	1 000		100	2			
	500		94				
	250		44				
		1				2	
48	1 000		100	3			
		1				3	
49	1 000			3			
		1			0	1	
50	1 000		0				
		1			2		
51	1 000			0			
		1			2	3	
52	1 000			0			
		1			2	2	
53	1 000			0			
		1			0	1	
54	1 000		0	0			
		1			2	2	
55	1 000		91	0			
		1				1	
56	1 000		92	3			
		1				1	
57	1 000		94	2			
		1			2	3	
58	1 000		94	2			
		1				3	
59	1 000			0			
		1				1	
60	1 000		78	2			
		1				2	

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
61	1 000			2			
		1				3	
62	1 000		100	3			
		1				3	
63	1 000		92	3			
		1				3	
64	1 000		96	1			
		1				1	
65	1 000		92	1			
		1				3	
66	1 000		100	0			
		1			0	0	
67	1 000		92	1			
		1			1	2	
69	1 000		96	1			
		1				3	
70	1 000		51	3			
		1				3	
71	1 000		25	0			
		1				1	
72	1 000			0			
		1				2	
73	1 000			2			
		1			0	2	
74	1 000			0			
		1			2		
75	1 000		0	1			
		1			0	3	
76	1 000		91	2			
		1			2	3	
77	1 000			0			
		1				1	
78	1 000			0			
		1				2	
79	1 000		0	1			
		1			2	3	
80	1 000		100				
	500		94				
	250		0				
		1				1	
81	1 000		92				
	500		84				
	250		62				
		1				1	
82	1 000		92				
	250		32				
		1				1	
83	1 000		100				
	250		78				
		1				1	1

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
84	1 000		12				
		1				1	0
85	1 000		25				
		1				1	0
86	1 000		0				
		1				1	0
87	1 000		0				
		1				1	0
88	1 000		58				
	500		30				
	250		0				
		1				1	3
89	1 000		25				
		1					0
90	1 000		16				
		1				2	3
91	1 000		100				
	500		78				
	250		13				
		1				2	3
92	1 000		26				
		1				0	1
93	1 000		94				
		1				1	0
94	1 000		98				
		1				0	0
95	1 000		100				
	500		76				
	250		25				
		1				3	0
96	1 000		0				
		1				2	2
97	1 000		0				
		1				1	1
98	1 000		0				
		1				2	3
99	1 000		13				
		1				2	
100	1 000		0				
		1				2	
101	1 000		94				
	500		21				
	250		21				
		1				2	
102	1 000		0				
		1				1	0
103	1 000		0				
		1				1	0
104	1 000		19				
		1				1	1

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
105	1 000		90				
		1				3	
106	1 000		90				
		1				3	
107	1 000		88				
		1				3	3
108	1 000		92				
		1				3	3
109	1 000		76				
		1				1	
110	1 000		92				
		1				3	
111	1 000		78				
		1				1	3
112	1 000		62				
		1				1	2
113	1 000		51				
		1				3	2
114	1 000		51				
		1				3	3
115	1 000		97				
	500		85				
	250		70				
		1				3	3
116	1 000		52				
	500		30				
	250		0				
		1				3	3
117	1 000		94				
	500		76				
	250		67				
		1				2	3
118	1 000		25				
		1				2	3
119	1 000		36				
	500		36				
	250		0				
		1				3	3
120	1 000		92				
		1				3	3
121	1 000		36				
	500		36				
	250		42				
		1				3	3
122	1 000		92				
		1				2	3
123	1 000		94				
	500		92				
	250		51				
		1				3	3

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
124	1 000		98				
	500		92				
	250		39				
		1				3	3
125	1 000		61				
		1				3	2
126	1 000		84				
	500		63				
	250		13				
		1				2	2
127	1 000		13				
	500		0				
		1				2	
128	1 000		0				
		1				3	3
129	1 000		84				
	500		57				
	250		25				
		1				3	3
130	1 000		92				
	500		63				
	250		0				
		1				3	2
131	1 000		80				
	500		78				
	250		19				
		1				3	3
132	1 000		84				
	500		41				
	250		0				
		1				2	1
133	1 000		0				
		1				2	1
134	1 000		57				
	500		13				
	250		13				
		1				3	3
135	1 000		0				
		1				2	0
136	1 000		80				
	500		13				
	250		38				
		1				3	2
137	1 000		71				
		1				2	2
147	1 000		96				
	500		76				
	250		44				
		1				2	

Tabulka A

Slouč.	obsah		postup				
	ppm	mg na květináč	1*	2**	3**	4**	5**
148	1 000		0				
		1				3	
149	1 000		0				
		1				1	
150	1 000		0				
	500		15				
	250		15				
		1				0	

* Procento potlačení nemoci

** Vyhodnocení potlačení choroby

0 Žádný léčebný účinek

1 50 - 74% léčebný účinek

2 75 - 90% léčebný účinek

3 100% léčebný účinek

B. Test účinku pro hlístici sojových měchýřků

Sloučenina 1 byla testována na efektivitu účinku proti hlístici sojových měchýřků (*Heterodera glycines*) po aplikaci na listy. Písečná půda byla zamořena asi 100 vajíčky hlístice na cm³ půdy. Přibližně po 350 ml zamořené půdy bylo nasypáno do květináčů o rozměru asi 25 cm². Tři semena soji (*Glycine max*), odrůda Williams-82, byly položeny na zamořenou půdu a byly překryty vrstvou neinfikované písčité půdy.

Aplikace na listy byla započata potom, co se u rostlinek objevily první lístky. Aplikace byla provedena jako jeden postřik prvních lístků nebo jako sled postřiků 7 dní, anebo 7 a 14 dní po objevení prvních lístků. Testované sloučeniny byly rozpuštěny ve vodě s 1% glycerolem a 0,1% Tween 20. Při každém postřiku byl povrch půdy zakryt, aby se zabránilo kontaktu s půdou. Aplikace byly provedeny v tom rozsahu, že postřik byl ukončen, když roztok právě začal stékat s listů, přičemž bylo použito koncentrací uvedených níže.

Konečné vyhodnocení onemocnění bylo provedeno přibližně 5 týdnů po zasazení tak, že se spočítal počet cyst na každém kořenovém systému. Účinnost byla stanovena jako procento snížení průměrného počtu cyst na kořenu ošetřených rostlin v porovnání s inokulovanými rostlinami ošetřenými pouze směsí voda/glycerol/-Tween 20.

Tabulka B

Koncentrace (ppm)	Načasování	Procento účinnosti
1 000	první lístky	70
2 000	první lístky	62
1 000	první lístky + 7 dní	100
2 000	první lístky + 7 dní	94
1 000	první lístky + 7 dní + 14 dní	100
2 000	první lístky + 7 dní + 14 dní	100

C. Testy účinku proti hmyzu a roztočům

Sloučeniny podle vynálezu byly testovány na účinnost ochrany po aplikaci na listy proti pavoukovitému roztoči dvouskvrnnému (*Tetranychus urticae*) nebo také TSSM, zelené mšici broskvové (*Myzus persicae*) nebo také GPA a jižnímu háďátku kukuřičnému (*Diabrotica undecimpunctata*) nebo také CRW.

V úvodních testech ke stanovení účinnosti proti mšicím byly tři týdny staré rostlinky čínského zeli (*Brassica chinensis*) infikovány dospělými jedinci zelené broskvové mšice z kousků listů kulturních rostlin. Nově zasažené rostliny byly ponechány v růstových komorách tak dlouho, až hmyzí populace vzrostla na alespoň 40 jedinců na list. Pro test byly vybrány nejstejněměrněji napadené rostliny. Odpovídající množství testovaného materiálu bylo rozpuštěno přímo v přípravku s 1% glycerolem a 0,1% Tween 20. Rostliny byly postříkány na horní i spodní straně listů v takovém množství, že roztok právě začal stékat. Každým testovaným roztokem bylo postříkáno vždy pět rostlin. Postříkané rostliny byly přeneseny do digestoře, kde byly ponechány tak dlouho, až postřík oschl. Rostliny byly přeneseny zpět do růstových komor na pět dní, než bylo provedeno konečné vyhodnocení testu.

Pro test účinku proti pavoukovitému roztoči dvouskvrnnému byla použita soja (*Glycine max*) vyrostlá do stadia prvních lístků nebo bavlna (*Gossypium hirsutum*) vyrostlá do stadia plného děložního listu. Disky vykrojené korkovrtem číslo 6 z listů kulturních rostlin napadených dospělými roztoči nebo vajíčky, byly umístěny na svrchní stranu prvního listu rostliny soji nebo na svrchní stranu děložního listu bavlnovníku. Potom, co se roztoči přemísťili z disku a zamořili nepoškozenou rostlinu (6 až 10 dní), byly vykrojené disky odstraněny. Rostliny, které byly napadeny nejstejněměrněji, byly vybrány pro testovací účely a postříkány testovaným roztokem, jak je popsáno shora s tím, že k testu každé sloučeniny bylo použito pět rostlin. Pět dní po aplikaci roztoku byly všechny listy prozkoumány a byli spočítáni dospělí roztoči na spodní straně listů. Účinek sloučeniny byl vypočten jako procento snížení průměrného počtu roztočů na rostlinách ošetřených ve srovnání s kontrolami.

Testy účinku proti jižnímu háďátku kukuřičnému byly provedeny tak, že 4 zrna kukuřice (*Zea mays*) byla zaseta do 7,5 cm květináčů a ponechána ve skleníku, aby rostliny kukuřice vyrostly do výše asi 180 cm. Poblíž kořenů každé rostliny byly v povrchu půdy vyškrábnuty malé otvory a deset larev háďátka kukuřičného z prvního instarstadia bylo umístěno do otvorů. Jeden den po zamoření byly listy kukuřice postříkány testovacím přípravkem stejného složení jako je uvedeno shora tak, že přípravek právě začal stékat. Sedm dní po postřiku byly larvy získány zpět namočením květináčů do 10 M síranu hořečnatého. Byl stanoven průměrný počet živých larev pro každé ošetření a bylo vypočteno procento účinku.

Tabulka C

Slouč.	Koncentrace (ppm)	Procento účinku		
		GPA	TSSM	CRW
1	2 000	60	85	
	1 000			35
	500	25	84	
11	2 000	20	28	
	1 000			87
	500	0		
22	1 000	0	80	58
23	1 000	30	6	75
26	1 000	40	49	80
35	1 000	60		87
37	1 000	30		80
38	1 000	70	84	80
46	1 000	100	100	80
	500	90		
	200		80	
	100	70		
	40		60	

D. Ošetření bramborové sadby

Sloučenina 1 podle vynálezu byla testována na efektivnost účinku proti hlístici kořenových uzlíků (*Meloidogyne incognita*) aplikací na jednotlivé hlízy brambor. Pro srovnání byla sloučenina také testována při aplikaci na listy.

Bramborové hlízy byly rozřezány tak, že na každém kousku zbyla alespoň dvě očka. Pro každou hladinu léčby byly kousky hlízy zváženy a promíchány se směsí sloučeniny a dostatečně rozmělněné zeminy tak, aby kousky hlízy byly vystaveny specifikované

léčebné koncentraci sloučeniny v konstantním objemu. Kousky hlízy byly rozmíchávány tak dlouho, až byl jejich povrch zcela obalen zeminou a byly vysázeny vždy 1 kus do čtyřlitrového květináče. Každý květináč byl inokulován 50 000 vajíčky.

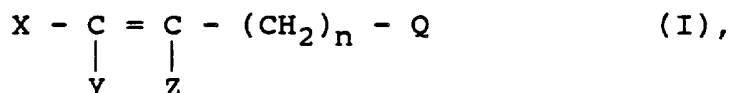
Při aplikaci na listy byla každá rostlina postříkána roztokem sloučeniny 1 ve vodě s 1% glycerolem a 0,05% Tween 20. Postřík byl aplikován tak, aby sloučenina byla rovnoměrně rozptýlena na povrchu všech listů. Každá rostlina byla postříkána čtyřikrát ve dvoutýdenních intervalech a byla inokulována buď jako kus hlízy při zasazení, nebo jako rostlina tři dny před každým postříkem. Výsledky jsou sumarizovány v tabulce D.

Tabulka D

koncentrace mg/kg sadby ppm (postřík)		dobu inokulace	procento účinku
500		SADBA	99
250			97
125			77
	2 000	SADBA	84
	1 000		69
	500		46
	2 000	PŘED POSTŘIKEM	100
	1 000		97
	500		92
0	0	SADBA	0

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fluoralkenylové sloučeniny obecného vzorce I



kde $n = 1, 3, 5, 7, 9$ nebo 11 ;

Q je CH_2NHR_6 , CH_2NO_2 , $\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}_2$, $\text{CH}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3-\text{R}_4\text{R}_5\text{W}^-$ nebo $(\text{C}=\text{O})-\text{R}_{11}$;

X, Y a Z jsou nezávisle H nebo F, za předpokladu, že alespoň jeden z X nebo Y je F a dále s výhradou, že když Q je $(\text{C}=\text{O})-\text{R}_{11}$, každý z X, Y a Z jsou F a $n = 1$;

W^- je agronomicky přijatelný anion;

R_2 je aromatická skupina, jakou je fenyl- popřípadě substituovaný alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy, a fenyl-, dále heterocykly, jakými jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

každý z R_3 , R_4 a R_5 je nezávisle H; nižší alkylová skupina s 1 až 4 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovaná alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy, a fenyl-; jeden z R_3 , R_4 a R_5 je hydroxyskupina a další dva jsou vodíky; nebo R_3 , R_4 a R_5 tvoří spolu s dusíkem z Q cyklickou kvarterní aminovou skupinu;

R_6 je vodík; alifatická skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovaná alespoň jednou skupinou, jako je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy, a fenyl-; amid aminokyseliny; $(\text{C}=\text{O})-\text{R}_7$, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alifatické aminy s 1 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituované alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl; $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ alifatické karboxylové kyseliny, jejich

estery, thioestery a amidy, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; dihydro-3-oxo-pyrazolidinyl; nebo fenyl- nebo thiofen, popřípadě substituovaný alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxyl-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

nebo R_6 společně s dusíkem v Q je guanidin; hydrazin; alkyl- s 1 až 7 uhlíkovými atomy nebo arylhydrazin, kde aryl- znamená fenyl-, popřípadě substituovaný alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy, a fenyl-, dále heterocykly, jakými jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; nebo alkyl- s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo aryl-sulfonamid, kde aryl- znamená fenyl- popřípadě substituovaný s alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-, dále heterocykly, jakými jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

R_7 je $(C=O)-R_{14}$; $C_1 - C_{12}$ alifatická skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovaná alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; $C_2 - C_{12}$ alifatické karboxylové kyseliny, jejich estery, thioestery a amidy, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; nebo N, O nebo S skupina, je-li vzata s karboxamidem, jako je močovina, semikarbamid, karbamát, nebo thiokarbamátová skupina, všechny z nich popřípadě substituovány alkylovou skupinou s 1 až 7 uhlíkovými atomy, nebo arylovou skupinou, kde aryl- znamená fenyl- popřípadě substituovaný s alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-, dále heterocykly, jakými jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, a všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-

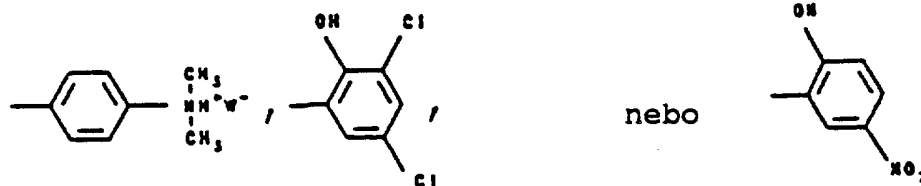
s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

R_{11} je $-OR_{12}$, $-SR_{12}$, halogen, $-NHOH$ nebo $-NR_{12}R_{13}$; každý z R_{12} a R_{13} je nezávisle vodík; alifatická skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, nebo aromatická skupina, kterou je fenyl- popřípadě substituovaný alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy-, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio-, karboxy-, alkoxykarbonyl- a fenyl-, dále heterocykly, jako jsou thiadiazol, pyridin, thiazol, isothiazol, oxazol, pyrazol, triazol, benzothiazol, thiofen, furan, popřípadě substituována alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 1 až 4 uhlíkovými atomy a fenyl-; $C_1 - C_{12}$ alifatický amin, popřípadě substituovaný alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-; $C_2 - C_{12}$ alifatické karboxylové kyseliny, jejich estery, thioestery, amidy a jejich soli, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

nebo R_{12} a R_{13} vzaty dohromady s dusíkem R_{11} jsou aminokyselina z přírodních proteinů nebo cyklická skupina, jakou je morfolin, piperidin, piperazin nebo pyrrolidin, všechny popřípadě substituovány alespoň jednou skupinou, jakou je hydroxy-, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halo-, nitro-, amino-, thio-, alkylthio- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxy-, alkoxykarbonyl- s 2 až 5 uhlíkovými atomy a fenyl-;

R_{14} je $-OH$, alkoxy- s 1 až 4 uhlíkovými atomy, $-NH_2$ nebo $-NHNH_2$; nebo jakákoliv agronomicky přijatelná sůl z nich odvozená; s výhradou, že když n je 1 a každý z X , Y , a Z je F , Q není CH_2NH_2 nebo sůl minerální kyseliny a CH_2NH_2 .

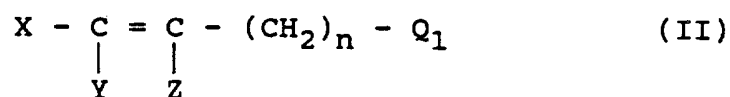
2. Sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, v y z n a č e n é t í m, že R_2 v obecném vzorci I je



3. Sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, v y z n a č e n é t í m, že n v obecném vzorci I je 1 a X a Y jsou každý F .

4. Sloučeniny podle nároku 3 obecného vzorce I, v y z n a č e - n é t í m, že Z v obecném vzorci I je H a Q je CH_2NH_2 nebo $\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{W}^-$.
5. Sloučeniny podle nároku 3 obecného vzorce I, v y z n a č e - n é t í m, že Z v obecném vzorci I je F.
6. Sloučeniny podle nároku 5 obecného vzorce I, v y z n a č e - n é t í m, že Q v obecném vzorci I je CH_2NHR_6 a R_6 je aminokyselina, vázaná na dusík amidovou vazbou.
7. Sloučeniny podle nároku 5 obecného vzorce I, v y z n a č e - n é t í m, že R_6 v obecném vzorci I je amid aminokyseliny přírodního proteinu.
8. Sloučeniny podle nároku 5 obecného vzorce I, v y z n a č e - n é t í m, že aminokyselina je methionin.
9. Sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, v y z n a č e - n é t í m, že W^- v obecném vzorci I je chlorid, iodid, bromid, oxalát, síran, fosfát, acetát, citrát nebo 3,4,4-trifluoro-3-butenóat.
10. Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, kterou je 4,4-difluoro-3-buten-1-amin a jeho agronomicky přijatelné soli.
11. Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, kterou je kyselina 3,4,4-trifluoro-3-butenová a její agronomicky přijatelné soli.
12. Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, kterou je 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amonium 3,4,4-trifluoro-3-butenát.
13. Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, kterou je 2-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenyl)hydrazid kyseliny 3,4,4-trifluoro-3-butenové.
14. Směs pro udržení stupně zamoření rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči pod kontrolou, v y z n a č e n á t í m, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu podle nároku 1 obecného vzorce I v účinném množství na agronomicky přijatelném nosiči.
15. Směs pro udržení stupně zamoření rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči pod kontrolou podle nároku 14, v y z n a č e n á t í m, že sloučeninou podle nároku 1 obecného vzorce I je 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amin nebo jeho soli s minerální kyselinou na agronomicky přijatelném nosiči.
16. Způsob udržení stupně zamoření rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči pod kontrolou, v y z n a č e n ý t í m, že se aplikuje efektivní množství sloučeniny obecného vzorce I podle nároku 1 na část rostlin.
17. Způsob udržení stupně zamoření rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči pod kontrolou podle nároku 16, v y z n a č e n ý

t í m, že se aplikuje na část rostliny účinné množství sloučeniny obecného vzorce II



kde $n = 1, 3, 5, 7, 9$, nebo 11 ;

Q_1 je CH_2HNR nebo $(\text{C}=\text{O})-\text{R}$;

každý z X , Y a Z jsou nezávisle H nebo F a alespoň jeden z X nebo Y je F , s výhradou, že když Q_1 je $(\text{C}=\text{O})-\text{R}$, každý z X , Y a Z jsou F ;

R je skupina, která byla nebo bude přetvořena po aplikaci tak, aby měla polaritu, tvořenou fluorkarboxylátovým iontem nebo fluoralkenyl amoniovým iontem, umožňující transport lýkem, aniž by byla snížena efektivita účinku proti hlísticím.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém je n rovno 1 a X a Y jsou F .
19. Způsob podle nároku 18, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém Z je F .
20. Způsob podle nároku 19, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém Q_1 je $\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{W}^-$ a W^- je agronomicky přijatelný anion.
21. Způsob podle nároku 20, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém W^- je chlorid, iodid, bromid, oxalát, síran, fosfát, acetát, citrát nebo 3,4,4-trifluoro-3-butenóát.
22. Způsob podle nároku 19, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém Q_1 je $-\text{COOH}$ nebo její sůl.
23. Způsob podle nároku 19, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém Q_1 je CH_2NHR .
24. Způsob podle nároku 23, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém je skupina R nebo bude po aplikaci transformována tak, aby vytvořila 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amin nebo jeho soli v uvedené rostlině anebo na ní.
25. Způsob podle nároku 23, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém skupina R je aminokyselina, vázaná na dusík amidovou vazbou.
26. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m, že se použije sloučenina obecného vzorce II, ve kterém skupina R je methionin.

27. Způsob udržení stupně zamoření rostlin hlísticemi, hmyzem a roztoči pod kontrolou podle nároku 16, v y z n a č e n ý t í m, že se aplikuje efektivní množství 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amonium hydrochloridu na část rostliny.
28. Způsob přípravy 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu, v y z n a č e n ý t í m, že
- a) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-buten reaguje se solí tosylátu nebo mesylátu;
 - b) výsledná sloučenina reaguje se solí ftalimidu za vzniku N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ftalimidu; a
 - c) výsledný N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ftalimid reaguje s hydrazinem za vzniku 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu.
29. Způsob přípravy 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amonium chloridu, v y z n a č e n ý t í m, že
- a) 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-buten reaguje se solí tosylátu nebo mesylátu;
 - b) výsledný produkt reaguje se solí ftalimidu za vzniku N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ftalimidu;
 - c) výsledný N-(3,4,4-trifluoro-3-butenyl)ftalimid reaguje s hydrazinem za vzniku 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminu; a
 - d) chlorovodík reaguje s 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-aminem za vzniku 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-amonium chloridu.
30. Meziprodukt pro přípravu látky obecného vzorce I podle nároku 1, kterým je 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-tosylát.
31. Meziprodukt pro přípravu látky obecného vzorce I podle nároku 1, kterým je 3,4,4-trifluoro-3-buten-1-mesylát.

Konec dokumentu
