



F100090529B

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT 90529C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 25 02 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 07C 69/635, 67/14, 67/08, 53/23, 53/50,  
233/01, 271/06, 275/18, C 07D 213/60, 279/04,  
295/18, 311/94, A 01N 53/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	885488
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.11.88
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	25.11.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.05.89
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.11.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	27.11.87 DE 3740840 P

(71) Hakija - Sökande

1. Schering Aktiengesellschaft, Berlin/Bergkamen, Müllerstrasse 170-178, 1000 Berlin 65,  
BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Wegner, Peter, Am Eichenhain 60, 1000 Berlin 28, BRD, (DE)
2. Joppien, Hartmut, Juttastrasse 18, 1000 Berlin 37, BRD, (DE)
3. Hömberger, Günter, Waldmannstrasse 21, 1000 Berlin 46, BRD, (DE)
4. Köhn, Arnim, Alt-Wittenau 63c, 1000 Berlin 26, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

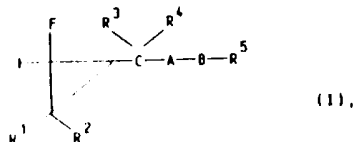
2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannaiset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö tuhoalaisten torjunta-aineina  
2,2-difluorocyklopropyletanderivat, förfarande för deras framställning och deras användning som medel för bekämpande av skadeinsekter

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 3504749 (C 07C 127/22)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee uusia 2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannaisia, joiden kaava on

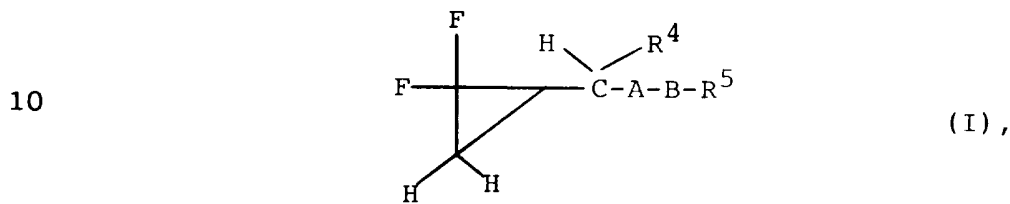


jossa  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ja  $R^4$  tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  $C_{1-6}$ -alkyyliä tai halogeenia, A on karbonyyli-, tiokarbonyyli- tai metyleeniryhmä, B on happi, rikki tai  $NR^6$  ja substituentteilla  $R^5$  ja  $R^6$  on patenttivaatimuksessa 1 esitetyt merkitykset. Keksintö koskee myös kaavan I mukaisten yhdisteiden valmistusta ja välituotteita sekä kaavan I mukaisia yhdisteitä sisältäviä torjunta-aineita. Kaavan I mukaiset yhdisteet ovat erityisen käyttökelpoisia hyönteisten ja punkkien torjunta-aineina.

Uppfinningen avser nya 2,2-difluorocyklopropyletanderivat med formeln I, vari  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  och  $R^4$  självständigt betecknar väte,  $C_{1-6}$ -alkyl eller halogen, A är en karbonyl-, tio-karbonyl- eller metylengrupp, B är syre, svavel eller  $NR^6$  och substituenterna  $R^5$  och  $R^6$  har de i patentkravet 1 angivna betydelserna. Uppfinningen avser även framställningen av föreningarna med formeln I och mellanprodukter samt bekämpningsmedel, vilka innehåller föreningarna med formeln I. Föreningarna med formeln I är speciellt lämpliga som bekämpningsmedel mot insekter och kvalster.

2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannaiset, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö tuholaisten torjunta-aineina

5                   Keksintö koskee uusia 2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannaisia, joiden kaava on



jossa  $R^4$  on vety tai metyyli,  $R^5$  on vety,  $C_{5-18}$ -alkyyli,  $C_{10-15}$ -alkenylyli,  $C_{3-9}$ -alkynylyli, bentsyyli, halogeenihek-  
 15 syyli, dekalinylyli, 9-fenantrenyylimetyyli, indanylyli, p-mentanylyli, p-mentenylyli, adamantanyylimetyyli, difluori-  
 syklopropyylietyyli, difluorisyklopropyylietyylikarbo-  
 nyylioksidekyyli, difluorisyklopropyylietyylikarbonyyli-  
 20 oksidekalinylyli, difluorisyklopropyylietyylikarbonyliok-  
 sietoksietyyli, fenyylipropenylyli, pentafluoribentsyyli,  $\alpha$ -metyyllibentsyyli, fenoksibentsyyli, 3,4-difluorimety-  
 leeni-2,2-dimetyyli-3,4-dihydro-2H-kromeeni, trifluorime-  
 tyylipyridyyli, klooritrifluorimetyylipyridyyli,  $\alpha$ -syano-  
 25 fenoksibentsyyli,  $\alpha$ -metyyllifenoksibentsyyli, etoksifenyy-  
 li-isopentylyli, etoksi-( $\alpha$ -trifluorimetyyli)-bentsyyli, halogeenifenyyli-  
 syklopropyyli-  
 30 nyylimetyyli, halogeenifenoksi-  
 isobutylyli, naftylyli- $C_{1-3}$ -alkyyli, metyyliatiatsolylyli-  
 tyli, sykloheksyyli, tri(sykloheksyyli)-stannylyli tai fe-  
 nylyli, joka voi olla mono- tai polysubstituoitu metyyli-  
 35 lillä tai halogeenillä; tai fenyyli, joka on monosubstituoi-  
 tu butyyllillä, tert.-butyyllillä, dodekyyllillä, propyny-  
 lioksilla, trifluorietoksilla, fenyyllillä, bentsyyllillä,  
 p-tolueenisulfonyyllillä, nitrolla, difluorisyklopropyyli-  
 etyylikarbonylioksilla, syanolla, metoksilla tai etoksi-  
 karbonyylimetyyllillä; tai ryhmä  $-CH_2-CH_2-NHC=CHNO_2$ , ryhmä

COR<sup>7</sup> tai ryhmä CONHR<sup>8</sup>, jolloin R<sup>7</sup> on fenyyli ja R<sup>8</sup> on kloorifenyyli tai dikloorifenyyli; A on karbonyyli tai metyleeni ja B on happi tai ryhmä NR<sup>6</sup>, jossa R<sup>6</sup> on vety, etyyli, pentyyli, sykloheksyyli tai ryhmä COR<sup>7'</sup>, jolloin  
5 R<sup>7'</sup> on kloorimetyyli, fenyyli, syklopropyyli, aminometyyli tai C<sub>1-4</sub>-alkoksi, tai R<sup>5</sup> ja R<sup>6</sup> muodostavat yhdessä ryhmän -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- tai -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- kanssa heterosyklisen renkaan.

10 Keksintö koskee myös kaavan I mukaisten yhdisteiden valmistusta sekä niiden valmistuksessa käytettäviä välituotteita ja niiden käyttöä tuholaisten torjunta-aineina, erityisesti hyönteisiä ja punkkeja vastaan.

On tunnettua, että syklopropani-yhdisteillä on punkkeja tappavia ominaisuuksia (USP 3 995 054).

15 Tunnettujen yhdisteiden haittapuolena on kuitenkin, että ne eivät tapa hyönteisiä ja punkkeja riittävän tehokkaasti.

20 Nyt on havaittu, että kaavan I mukaisilla yhdisteillä voidaan torjua hyönteisiä ja punkkeja paremmin kuin tähän tarkoitukseen käytetyillä tunnetuilla yhdisteillä.

Kaavan I mukaisen yhdisteryhmän määrittelyssä termillä "alkyyli" tarkoitetaan suoraketjuista tai haarautunutta hiiliatomiketjua.

25 Termi "alkenyyli" tarkoittaa suoraketjuista tai haarautunutta hiiliatomiketjua, joka on katkaistu yhden tai useamman kerran kaksoissidoksilla.

30 Termi "alkynyyli" tarkoittaa suoraketjuista tai haarautunutta hiiliatomiketjua, joka on yhden tai useamman kerran katkaistu kolmoissidoksilla.

Kaavan I mukaiset yhdisteet esiintyvät optisesti aktiivisten isomeerien raseemisina seoksina. Keksintö ei täten koske ainoastaan isomeeriseoksia, vaan myös keksinnön mukaisten yhdisteiden jokaista yksittäistä isomeeria.

35 Erityisen tehokkaiksi ovat osoittautuneet sellaiset kaavan I mukaiset 2,2-difluorisyklopropyylietaanijoh-

dannaisest, joissa

A on karbonyyliryhmä,

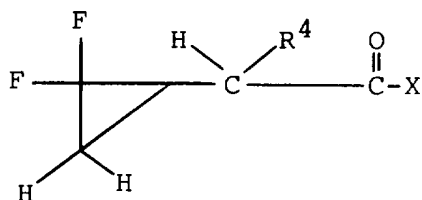
B on happi tai ryhmä NH,

R<sup>4</sup> on vety ja

5 R<sup>5</sup> on vety, C<sub>5-18</sub>-alkyyli, C<sub>10-15</sub>-alkenyyli, C<sub>3-9</sub>-alkynyyli, m-fenoksibentsyyli ja naftyyylimetyyli.

Keksintö koskee edelleen välituotteina käytettäviä yhdisteitä, joiden kaava on

10



(II),

15

jossa R<sup>4</sup> on vety tai metyyli ja

X on OH tai Cl.

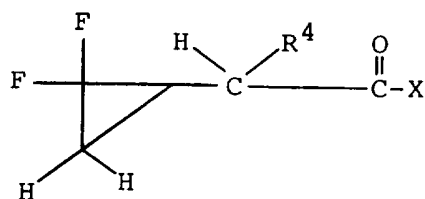
Uudet välituotteet soveltuvat erityisen hyvin sel-  
laisten kaavan I mukaisten yhdisteiden valmistukseen,  
joissa A on karbonyyliryhmä.

20

Kaavan I mukaiset 2,2-difluorisyklopropyylietaani-  
johdannaiset valmistetaan keksinnön mukaan siten, että  
kun A on karbonyyliryhmä,

a) happohalogenidi, jonka kaava on

25

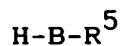


(II),

30

jossa R<sup>4</sup> merkitsee samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja  
X on kloori tai bromi, saatetaan reagoimaan amiinin tai  
alkoholin kanssa, jonka kaava on

35

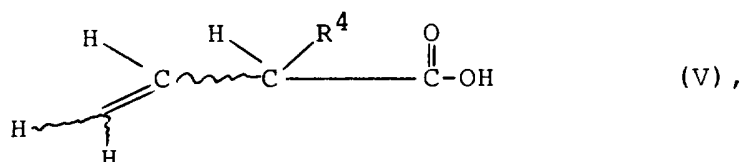


(III)

5 jossa B ja  $\text{R}^5$  merkitsevät samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, mahdollisesti liuottimessa happoakseptorin läsnäollessa, tai

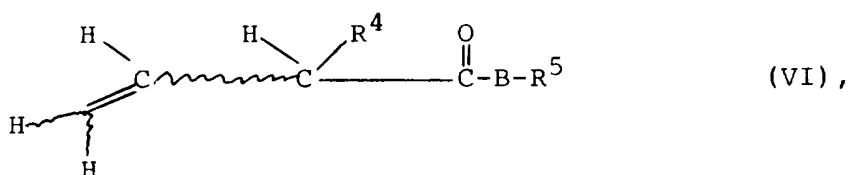
b) happo, jonka kaava on

10



15 jossa  $\text{R}^4$  merkitsee samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, saatetaan reagoimaan kaavan III mukaisen amiinin tai alkoholin kanssa, mahdollisesti liuottimessa katalysaattorin tai vettä poistavan aineen läsnäollessa, jolloin saadaan välituote, jonka kaava on

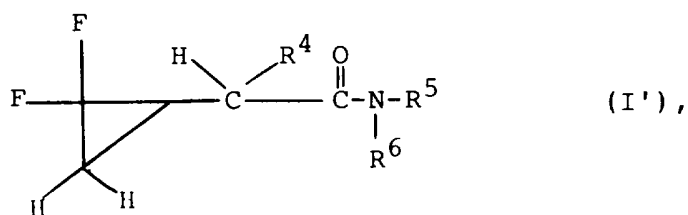
20



25 jossa B,  $\text{R}^4$  ja  $\text{R}^5$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, ja saatu välituote saatetaan reagoimaan inertin liuottimen läsnäollessa difluorikarbeenin kanssa, tai kun A on metyleeniryhmä ja B on ryhmä  $\text{NR}^6$ ,

c) amidi, jonka kaava on

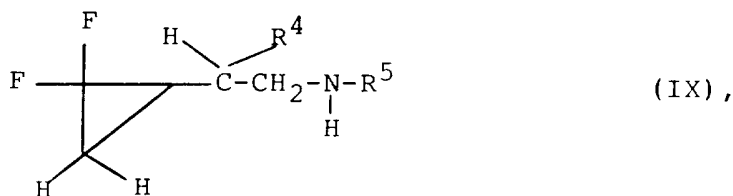
30



35

jossa  $R^4$ ,  $R^5$  ja  $R^6$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, saatetaan reagoimaan pelkistimen kanssa mahdollisesti liuottimessa katalysaattorin läsnäollessa, tai d) yhdiste, jonka kaava on

5



10

jossa  $R^4$  ja  $R^5$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, ja joka on valmistettu menetelmävaihtoehdon c) mukaan, saatetaan reagoimaan happohalogenidin kanssa, jonka kaava on

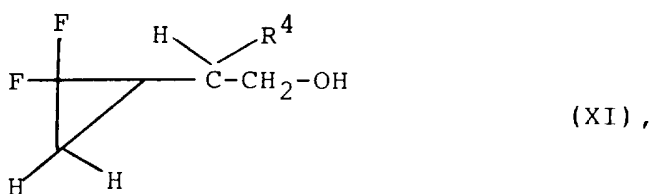
15



20

jossa  $R^8$  tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja X on kloori tai bromi, mahdollisesti käyttäen liuotinta happoakseptorin läsnäollessa, tai kun B on happi, e) alkoholi, jonka kaava on

25



30

jossa  $R^4$  tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, saatetaan reagoimaan isosyanaatin kanssa, jonka kaava on



35

jossa  $R^8$  tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, mahdollisesti käyttäen liuotinta katalysaattorin läsnäol-

lessa; ja haluttaessa saatu raseeminen seos jaetaan siinänsä tunnetulla tavalla optisesti aktiivisiksi isomeereiksi.

Menetelmävaihtoehdoissa a) ja d) happoakseptoreiksi soveltuvat tavanomaiset emäksiset aineet, erityisesti alifaattiset, aromaattiset ja heterosykliset amiinit, kuten esim. trietyyliamiini, dimetyyliamiini, piperidiini, dimetyylianiiliini, dimetyyllibentsyyliamiini, pyridiini ja dimetyyliaminopyridiini tai epäorgaaniset emäkset, kuten alkali- ja maa-alkalimetallien oksidit, hydroksidit, karbonaatit, vetykarbonaatit ja alkoholaatit, kuten kaliumhydroksidi, natriumhydroksidi, natrium- ja kaliumkarbonaatti.

Liuottimiksi soveltuvat edellämainitut happoakseptorit itse tai inertit liuottimet tai niiden seokset keskenään.

Esimerkkinä mainittakoon alifaattiset, alisykliset ja aromaattiset hiilivedyt, jotka voivat mahdollisesti olla kloorattuja, kuten heksaani, sykloheksaani, petrolieetteri, bentseeni, tolueeni, ksyloli, metyleenikloridi, kloroformi, hiilitetrakloridi, etyleenikloridi, trikloorietyleeni ja klooribentseeni; eetterit, kuten dietyylieetteri, metyylietyylieetteri, di-isopropyylieetteri, dibutyylieetteri, propyleenioksidi, dioksaani ja tetrahydrofuraani; ketonit, kuten asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isopropyliketoni ja metyyli-isobutyliketoni; nitriilit, kuten asetonitriili, propionitriili ja bentsonitriili; esterit, kuten etyyliasetatti ja amyliasetatti; happoamidit, kuten dimetyyliformamidi ja dimetyyliasetamidi sekä sulfonit ja sulfoksidit, kuten dimetyylisulfoksidi ja sulfolaani.

Reaktio voidaan suorittaa laajan lämpötila-alueen sisällä. Yleensä se suoritetaan  $-20^{\circ}\text{C}$ :een ja reaktioseoksen kiehumispisteen välisessä lämpötilassa, edullisesti  $20^{\circ}\text{C}$  -  $200^{\circ}\text{C}$ :ssa.

Reaktio suoritetaan ympäristön paineessa, joskin se voitaisiin suorittaa myös kohotetussa tai alennetussa paineessa.

Menetelmävaihtoehdossa b) soveltuvat väliyhdisteen  
5 VI valmistukseen samat happamat katalysaattorit ja inertit liuottimet kuin menetelmävaihtoehdossa a). Eriytyisen hyvin esteröintiin soveltuu veden sitominen yhdistämällä trifenyylifosfiini ja atsodikarboksylihappoesteri (Synthesis 1981, 1). Mutta tarkoitukseen soveltuvat myös  
10 klassiset vettä poistavat aineet kuten konsentroitunut rikkihappo, epäorgaanisten happojen vedettömät suolat, kuten magnesiumsulfaatti tai kalsiumkloridi, karbodiimidit, kuten disykloheksyylikarbodiimidi tai myös zeoliitit. Karbeenireaktio suoritetaan kuitenkin edullisesti eette-  
15 reissä, kuten diglyymissä, triglyymissä ja tetraglyymissä. Difluorikarbeenin tuottaminen tapahtuu kirjallisuudesta tunnettujen menetelmien mukaisesti (Burton und Hahnfeld, Fluorine Chem. Rev. 8 (1977), 119 ff).

Difluorikarbeenin luovuttajiksi soveltuvat esimer-  
20 kiksi alkalimetalliklooridifluoriasetaatit, kuten natriumklooridifluoriasetaatti; halogeenidifluorihilivedyt, kuten klooridifluorimetaani; organotina-yhdisteet, kuten trimetyyli(trifluorimetyyli)-tina; organoelohopeayhdisteet, kuten fenyylitri(trifluorimetyyli)elohopea; organofosforiyhdisteet, kuten tris(trifluorimetyyli)-difluorifosforaani ja trifenyylitri(bromidifluorimetyyli)-fosfoniumbromidi.

Menetelmävaihtoehdoissa c) voidaan suorittaa samoissa reaktio-olosuhteissa, mitä tulee lämpötilaan ja paineeseen ja samoissa liuottimissa tai niiden seoksissa, kuin  
30 mitä edellä menetelmävaihtoehdon a) kohdalla on mainittu.

Menetelmävaihtoehdossa c) reaktioaineiksi soveltuvat esim. litiumaluminiumhydridi, boraani tai natriumborihydridi kobolttidikloridin, etikkahapon tai trifluori-  
35 etikkahapon läsnäollessa.



Menetelmävaihtoehto e) voidaan suorittaa samoissa reaktio-olosuhteissa, mitä tulee lämpötilaan ja paineeseen ja samoissa liuottimissa tai niiden seoksissa, kuin mitä menetelmävaihtoehtoon a) kohdalla on kuvattu.

5           Keksinnön mukaisten yhdisteiden optisten isomeerien valmistus voidaan suorittaa sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti, esimerkiksi antamalla yleisen kaavan II mukaisten yhdisteiden reagoida kiraalisen apureagenssin, kuten esim. optisesti aktiivisen amiinin tai optisesti aktiivisen alkoholin kanssa ja lopuksi erottamalla näin saadut diastereomeerit fysikaalisten menetelmien avulla (Tetrahedron 33, 2725 (1977)), kuten esimerkiksi kiteyttämällä, tislamalla tai kiinteä-nestekromatografian avulla.

15           Suorittamalla lopuksi hydrolyyttinen lohkaus, joko hapolla tai emäksellä katalysoiden, saadaan yleisen kaavan I mukaisten vapaiden happojen optiset isomeerit, joiden voidaan antaa reagoida keksinnön mukaisiksi yhdisteiksi.

20           Edelleen synteessissä muodostuneet yleisen kaavan I mukaisten optisten isomeerien seokset voidaan erottaa enantiomeereiksi kromatografoimalla käyttäen kiraalisia stationääri-faaseja, kuten esim. syklodekstriinejä, tarkkelystä tai polymeereihin sitoutuneita optisesti aktiivisia amino-happojohdannaisia (Angew. Chem. 92, 14 (1980)).

25           Edellä mainittujen menetelmien mukaan valmistetut keksinnön mukaiset yhdisteet eristetään reaktioseoksesta tavanomaisten menetelmien mukaisesti, esimerkiksi tislamalla käytetty liuotin normaalipaineessa tai alennetussa paineessa, saostamalla vedellä tai uuttamalla.

30           Parempi puhtausaste voidaan yleensä saavuttaa puhdistamalla pylväskromatografisesti sekä jakotislamalla tai kiteyttämällä.

35           Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat yleensä melkein värittömiä ja hajuttomia nesteitä sekä kiteitä, jotka liukenevat huonosti veteen, ainoastaan rajoitetusti ali-

faattisiin hiilivetyihin, kuten petrolieetteriin, heksaaniin, pentaaniin ja sykloheksaaniin, kun taas halogenoituihin hiilivetyihin, kuten kloroformiin, metyleenikloridiin ja hiilitetrakloridiin, aromaattisiin hiilivetyihin, 5 kuten bentseeniin, tolueniin ja ksyloliin, eettereihin, kuten dietyylieetteriin, tetrahydrofuraaniin ja dioksaaniin, karboksyylihapponitriileihin, kuten asetonitriiliin, alkoholeihin, kuten metanoliin ja etanoliin, karboksyylihapoamideihin, kuten dimetyyliformamidiin ja 10 sulfoksidiin, kuten dimetyylisulfoksidiin ne liukenevat hyvin.

Lähtöaineena käytettävä kaavan X mukainen happohalogenidi, kaavan V mukainen happo, kaavan III mukainen alkoholi ja amiini sekä kaavan XII mukainen isosyanaatti 15 ovat tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti.

Kaavan II mukaista happohalogenidia sekä kaavan XI mukaista alkoholia voidaan valmistaa sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti.

20 Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on hyvä tuhoeläimiä, erityisesti punkkeja tappava vaikutus ja ne ovat arvokkaana lisänä tämänhetkiselletekniikan tasolle. Lukuihin imeviin niveljalkaisiin kohdistuvan vaikutuksensa johdosta keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää ei 25 ainoastaan viljelykasveissa esiintyviä tuholaisia vastaan vaan myös ihmisellä ja hyötyeläimillä esiintyvien loisten torjuntaan. Erityinen merkitys on keksinnön mukaisten yhdisteiden vaikutuksella sellaisiin loisiin, jotka ovat kehittäneet resistenssiä muita aineita kohtaan. Koska 30 kasvit ottavat vastaan keksinnön mukaiset yhdisteet ja kuljettavat ne lehtisuonistoon, voidaan ne annostella myös maaperään ja sieltä ne pääsevät myös sellaisiin kasvien osiin, joihin ne tuskin suoraan voisivat päästä.

35 Keksinnön mukaisesti torjuttaviin hyönteisiin ja punkkeihin, - mukaanlukien eläinkunnasta peräisin olevat ulkoloiset -, kuuluvat esimerkiksi perhoset (Lepidoptera),

kuten *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis*, *Heliothis armigera* ja *Pieris brassicae*; kaksisiipiäiset (Diptera), kuten *Musca domestica*, *Ceratitis Capitata*, *Erioeschia brassicae*, *Lucilia sericata* ja *Aedes aegypti*; yhtäläissiipiäiset (Homoptera) mukaanlukien lehtikirvat kuten *Megoura viciae* ja *Nilaparvata lugens*; kova-kuoriaiset (Coleoptera), kuten *Phaedon cochleariae*, *Anthonomus grandis* ja maissin juurimato (*Diabrotica* spp., esim. *Diabrotica undecimpunctata*); suorasiipiäiset (Orthoptera), kuten *Blattella germanica*; punkit, kuten *Boophilus microplus* ja täit, kuten *Damalinia bovis* ja *Linognathus vituli* sekä kehrääjäpunkit, kuten *Tetranychus urticae* ja *Panoychus ulmi*.

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

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksinään, seoksena keskenään tai muiden insektisidisten vaikuttavien aineiden kanssa. Mahdollisesti voidaan lisätä muita kasviensuojelu- tai tuholaisentorjunta-aineita kuten esimerkiksi tuhohyönteisten torjunta-aineita eli insektisidejä, punkkientorjunta-aineita eli akarisidejä tai kasvitautilien torjunta-aineita eli fungisidejä - kulloinkin aina halutun käyttötarkoituksen mukaisesti.

Vaikutuksen voimakkuutta ja vaikutusnopeutta voidaan lisätä esimerkiksi käyttämällä vaikutusta kohottavia lisäaineita, kuten orgaanisia liuottimia, kostutusaineita ja öljyjä. Tällaisia lisäaineita käytettäessä voidaan mahdollisesti vähentää vaikuttavan aineen annostusta.

Sekoituspartnereina voidaan käyttää tämän lisäksi fosfolipidejä, esimerkiksi sellaisia, jotka kuuluvat ryhmään fosfatidyylikoliini, hydratatut fosfatidyylikoliinit, fosfatidyylietanoliamiini, N-asyylifosfatidyylietanoliamiinit, fosfatidyyli-inosiitti, fosfatidyyliiseriini, lysolesitiini ja fosfatidyyli glyseroli.

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

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

Kiinteiksi kantaja-aineiksi soveltuvat kivennäisaineet, esimerkiksi tonsil, silikageeli, talkki, kaoliini, attapulgiitti, kalkkikivi ja kasvistuotteet, esimerkiksi jauhot.

Pinta-aktiivisista aineista mainittakoon esimerkiksi kalsiumligniinisulfonaatti, polyetyleenialkyylifenyyleetteri, naftaliinisulfonihapot ja niiden suolat, fenolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehydikondensaatit, rasva-alkoholisulfaatit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

Valmisteiden valmistukseen käytetään esimerkiksi seuraavia aineosia.

25

#### A. Ruiskutejauhe

20 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta

35 painoprosenttia valkosavea

8 painoprosenttia ligniinisulfonihapon kalsiumsuolaa

2 painoprosenttia N-metyyli-N-oleyyli-tauriinin natriumsuolaa

30

35 painoprosenttia piihappoa

#### B. Tahna

45 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta

5 painoprosenttia natriumaluminiumsilikaattia

35

15 painoprosenttia cetyylipolyglykolieetteriä liittyneenä 8 mooliin etyleenioksia

2 painoprosenttia väärttinäöljyä  
 10 painoprosenttia polyetyleeniglykolia  
 23 osaa vettä

C. Emulsiokonsentraatti

5 20 painoprosenttia vaikuttavaa ainetta  
 75 painoprosenttia isoforonia  
 5 painoprosenttia seosta, jonka perustana on N-metyyli-  
 N-oleyyliitauriinin natriumsuola ja ligniinisulfonihapon  
 kalsiumsuola.

10 Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisten  
 yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki 1

2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-etikkahappobents-  
 yyliesteri

15 80 g (454 mmol) 3-buteenihappobentsyyliesteriä  
 liuotetaan 250 ml:aan dietyleeniglykolidimetyylieette-  
 riä (diglyymiä) ja 165°C:ssa lisätään 4 tunnin sisällä  
 liuos, jossa on 138 g (908 mmol) natriumklooridifluori-  
 asetaattia, liuotettuna 250 ml:aan diglyymiä. Sekoite-  
 20 taan edelleen tunnin ajan 165°C:ssa ja lopuksi jäähdy-  
 tetään. Saostunut natriumkloridi imusuodatetaan ja pes-  
 tään edelleen 100 ml:lla diglyymiä. Haihdutetaan vakuu-  
 missa (35°C, öljypumppu) ja lopuksi liuotetaan 500 ml:aan  
 eetteriä, pestään kaksi kertaa kulloinkin 100 ml:lla  
 25 vettä ja kuivataan magnesiumsulfaatilla. Haihduttamisen  
 jälkeen fraktioidaan öljypumppuvakuuissa tappi-kolonnia  
 käyttäen ja näyte analysoidaan ohutkerroskromatografi-  
 sestä (heksaani:etikkaesteri = 1:1) ( $R_f = 0,64$ ).  
 Saanto: 82,4 g (80 % teoreettisesta määrästä).  
 30  $Kp_{0,05}$ : 90°C

$n_D^{20}$  : 1,4783

Lähtöaineen valmistus:

3-buteenihappobentsyyliesteri

35 46 g:aan (535 mmol) 3-buteenihappoa, - liuotettuna  
 500 ml:aan dietyylieetteriä, - ja 87 ml:aan (535 mmol)

atsodikarboksyylihappodietyyliesteriä tiputetaan 138 g (535 mmol) trifenyylifosfiinia ja 84 ml (812 mmol) bentsyylialkoholia, - liuotettuna 500 ml:aan dietyyli-  
 5 eetteriä ja sekoitetaan 7 tuntia huoneenlämpötilassa ja annetaan seistä yön ajan. Liuottimen haihduttamisen jälkeen puhdistetaan pylväskromatografisesti (silikagee-  
 lillä; käyttäen heksaania:etikkaesteriä = 95:5) ja näyte analysoidaan ohutkerroskromatografisesti (heksaani:  
 10 etikkaesteri = 1:1) ( $R_f = 0,61$ ). Saanto: 83,5 g (88 % teoreettisesta määrästä).  $n_D^{20}$ : 1,5084

#### Esimerkki 2

##### 2,2-difluorisyklopropyylietikkahappo

Liuokseen, jossa on 35,2 g (630 mmol) kaliumhydroksidia 360 ml:ssa metanolia, tiputetaan jäällä jäähdyt-  
 15 täen 142,3 g (630 mmol) 2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-etikkahappobentsyyliesteriä ja sekoitetaan 3 tuntia huoneenlämpötilassa. Lopuksi haihdutetaan rotaatiohaihduttimessa, lisätään 500 ml eetteriä, saostunut kaliumsuola imusuodatetaan ja pestään kolme kertaa eetterillä.  
 20 Suola liuotetaan 150 ml:aan vettä, liuos saatetaan happameksi 54 ml:lla konsentroitua suolahappoa ja uutetaan kolme kertaa kulloinkin 200 ml:lla etikkaesteriä. Etikkaesterifaasit pestään kaksi kertaa vedellä, kuivataan magnesiumsulfaatilla ja haihdutetaan 40°C:ssa normaalipaineessa. Lopuksi fraktioidaan vakuuissa (17 mbar) ja analysoidaan ohutkerroskromatografisesti (dikloorimetaani:metanoli = 95:5) ( $R_f = 0,20$ ). Saanto: 82 g (96 %  
 25 teoreettisesta määrästä).  $Kp_{17}$ : 99-100°C.

#### Esimerkki 3

30 2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-etikkahappotetra-dekyliesteri

Liuokseen, jossa on 2,08 g (9,7 mmol) 1-tetradekanolia 20 ml:ssa tetrahydrofuraania (THF) lisätään 200 mg 4-dimetyyliaminopyridiiniä (DMAP) ja 1,35 ml (9,7 mmol) trietyyliamiinia ja jäähdytetään 0°C:seen. 0°C:ssa - 5°C:ssa tiputetaan liuos, jossa on 1,5 g (9,7 mmol) 2-(2,2-

difluorisyklopropyyli)-etikkahappokloridia 10 ml:ssa THF:ää. Lopuksi sekoitetaan edelleen 2 tuntia huoneenlämpötilassa. Saostunut trietyyliamiinihydrokloridi imusuodatetaan, liuos haihdutetaan alennetussa paineessa ja jäännös liuotetaan 50 ml:aan dietyylieetteriä. Sen jälkeen kun on pesty kulloinkin 10 ml:lla vettä. 10 %:sella natronlipeällä ja vedellä, kunnes reaktio on neutraali, eetteriliuos kuivataan magnesiumsulfaatilla ja haihdutetaan vakuumissa (200 mbar). Jäännös tislataan öljypumppuvakuumissa. Saanto: 2,2 g (68 % teoreettisesta määrästä). Kp (200 mbar): 110°C.

Lähtöaineen valmistus:

2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-etikkahappokloridi  
Seosta, jossa on 39,8 g (0,29 mmol) 2,2-difluorisyklopropyylietikkahappoa ja 38,5 ml (0,53 mmol) tionyylikloridia keitetään 5 tuntia paluujäähdyttäen. Tämän jälkeen ylimäärä tionyylikloridia tislataan erilleen ja jäännös tislataan vakuumissa (200 mbar). Saanto: 43 g (95 % teoreettisesta määrästä). Kp. (200 mbar); 94°C.

#### Esimerkki 4

2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-etikkahappo-4-kloorianilidi

15,3 g:aan (120 mmol) 4-kloorianiliinia, 18,4 ml:aan (132 mmol) trietyyliamiinia ja 50 mg:aan dimetyyliaminopyridiiniä, - liuotettuna 150 ml:aan tetrahydrofuraania-, lisätään jäällä jäähdyttäen 35°C:ssa 18,6 g (120 mmol) 2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-etikkahappokloridia. Sekoitetaan edelleen 2 tuntia huoneenlämpötilassa ja kaadetaan 1000 ml:aan vettä. Saostuneet kiteet imusuodatetaan, pestään edelleen pienellä määrällä laimennettua suolahappoa ja kuivataan vakuumissa (200 mbar). Lopuksi näyte analysoidaan ohutkerroskromatografisesti (dikloorimetaani: metanoli = 95:5). (Rf = 0,62). Saanto: 25,8 g (87 % teoreettisesta määrästä). Jp: 111-112°C.

Esimerkki 5

4-kloori-N- $\sqrt{2}$ -(2,2-difluorisyklopropyyli)-etyyli]-  
aniliini

4,9 g (20 mmol) 2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-  
5 etikkahappo-4-kloorianilidia liuotetaan 75 ml:aan tetra-  
hydrofuraania (THF) ja lisätään 60 ml (60 mmol) yksimolaa-  
rista boraani-liuosta THF:ssä. 7 tunnin kuluttua hajote-  
taan vesipitoisessa kaliumkarbonaattiliuoksessa ja uute-  
taan dietyylieetterillä. Vakuuissa haihduttamisen jäl-  
10 keen kuivataan öljypumpulla (200 mbar) ja puhdistetaan  
pylväskromatografisesti (silikageelillä; käyttäen heksaa-  
ni:etikkaesteriä = 95:5). Näyte analysoidaan ohutkerros-  
kromatografisesti (heksaani:etikkaesteri = 8:2) ( $R_f = 0,40$ ).  
Saanto: 4,6 g (100 % teoreettisesta määrästä).  $n_D^{20}$ : 1,5307

15 Esimerkki 6

Kloorietikkahappo-4-kloori-N- $\sqrt{2}$ -(2,2-difluori-  
syklopropyyli)-etyyli]-anilidi

Liukseen, jossa on 4,5 g (19 mmol) N-2-(2,2-  
difluorisyklopropyyli)-etyyli-4-kloorianiliinia, 2,9 ml  
20 (21 mmol) trietyyliamiinia ja 400 mg dimetyyliaminopyri-  
diiniä 100 ml:ssa tetrahydrofuraania (THF) tiputetaan 0°C:  
ssa 2,4 g (21 mmol) klooriasetyylikloridia, - liuotettuna  
5 ml:aan THF:ää, - ja sekoitetaan 2 tuntia huoneenlämpö-  
tilassa. Sakka imusuodatetaan ja liuos haihdutetaan vakuu-  
25 missä (noin 200 mbar). Lopuksi puhdistetaan pylväskromato-  
grafiaa käyttäen (silikageeli; heksaani/etikkaesteri =  
95:5), näyte analysoidaan ohutkerroskromatografisesti  
(heksaani:etikkaesteri = 9:1).  $R_f = 0,14$ ). Saanto: 4,1 g  
(70 % teoreettisesta määrästä).  $n_D^{20}$  : 1,5310

30 Esimerkki 7

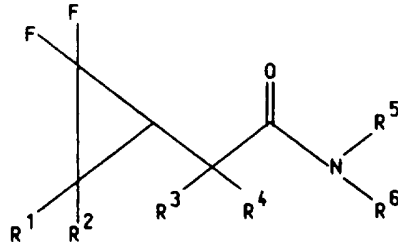
3,4-dikloorifenyylikarbamiinihappo- $\sqrt{2}$ -(2,2-di-  
fluorisyklopropyyli)-etyyli]-esteri

2 g:aan (16 mmol) 2-(2,2-difluorisyklopropyyli)-  
etyylialkoholia, - liuotettuna 5 ml:aan tetrahydrofuraania  
35 (THF) - lisätään 5°C:ssa liuos, jossa on 3 g (16 mmol)



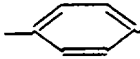
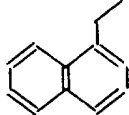
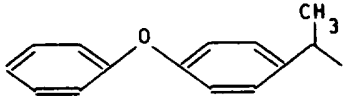
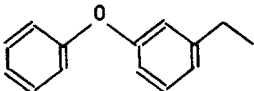
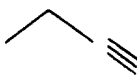

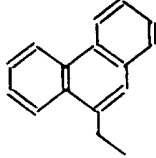
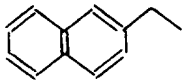
3,4-dikloorifenyli-isosyanaattia 5 ml:ssa THF:ää. Sen jälkeen kun on annettu reagoida huoneenlämpötilassa 6 tuntia, haihdutetaan vakuuissa ja kiteytetään uudelleen sykloheksaanista. Näyte analysoidaan lopuksi ohutkerroskromatografisesti (heksaani:etikkaesteri = 1:1). ( $R_f = 0,54$ ).  
5 Saanto: 3,2 g (63 % teoreettisesta määrästä). Jp. 89-90°C.  
Vastaavalla tavalla valmistetaan seuraavia yhdisteitä:

Yleinen  
kaava

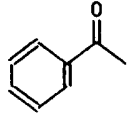
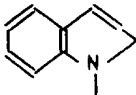
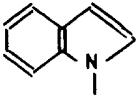
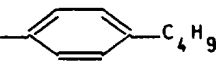
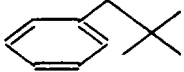
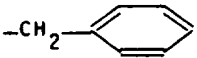
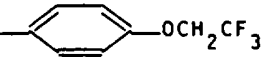
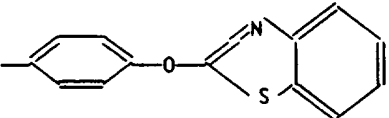


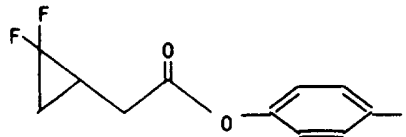
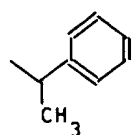
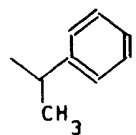
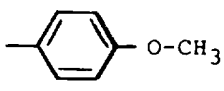
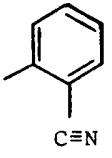
$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

Esim. nro	$R^5$	$R^6$	Fysikaaliset vakiot		
			$n_D^{20}$	Jp	Kp
8		$-C_2H_5$	1,5067		
9		$-C_2H_5$	1,5116		
10		$-C_2H_5$	1,5134		
38		H		79-80	
39		H		95-96	
47		$-(CH_2)_5-$	1,4634		
48		$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	1,4659		

Esim. nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Fysikaaliset vakiot		
			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Jp.	Kp
49		C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	; H	1,5029	
50	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>		; H		68-69 °C
51	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>		; H		73-75 °C
52			; H		100-102 °C
53			; H	1,5289	
54			; H	1,5498	
55			; H		56-57 °C
56		OBzl	; H		157-158 °C
57			; H		172-173 °C
58			; H		122-123 °C

Esim. nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Fysikaaliset vakiot		
			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Jp	Kp
59					
60					
61					96-97 °C
62					138-139 °C
63					85 °C
64					
65					1,48786
66	- H				121-123 °C

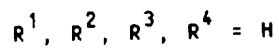
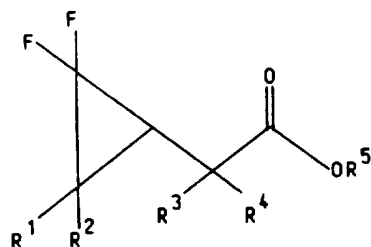
Esim. nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Fysikaaliset vakiot		
			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Jp	Kp
67		; H			124-126 °C
68		; 			
69		; H			50 °C
70		; H			84-85 °C
71	1-adamantyyli	; H			
72	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	; -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1,44190		
73		; H			58-59 °C
74		; H			
75		; H			

Esim. nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Fysikaaliset vakiot		
			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Jp	Kp
76		; H			97-98 °C
90	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)=\text{CHNO}_2$				173,2 °C
108			R <sub>F</sub> = 0,40	(Hex/EE = 1/1)	
109			R <sub>F</sub> = 0,33	(Hex/EE = 1/1)	
120		; H			96-97 °C
121		; H			108-109 °C

Hex = heksaani

EE = dietyylietyyli

Yleinen  
kaava



Esim.  
nro

R<sup>5</sup>

Fysikaaliset vakiot

$n_D^{20}$

Jp

Kp

11	$-C_{16}H_{33}$			131/0,02 mbar
12		1,5198		120/0,02 mbar
13	$-CH_2CH_2CH(CF_2)CH_2$	1,4053		
14				135/0,02 mbar
15		1,5331		
16		1,5457		

Esim. nro	R <sup>5</sup>	Fysikaaliset vakiot		
		$n_D^{20}$	Jp	Kp
17				93 °C
18		1,4350		
77				73,6 °C
78		1,5331		
79		1,5125		
80		1,5017		
81		1,4866		



Esim.  
nroR<sup>5</sup>

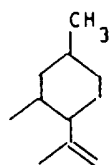
Fysikaaliset vakiot

n<sub>D</sub><sup>20</sup>

Jp

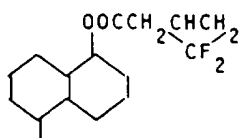
Kp

82



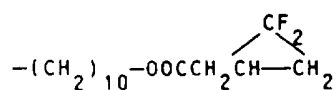
1,4488

83



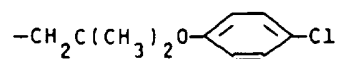
1,4597

84



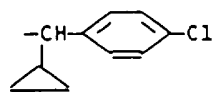
34 °C

85



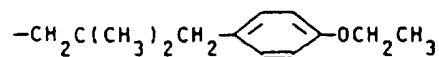
1,4890

86



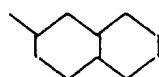
1,5028

87

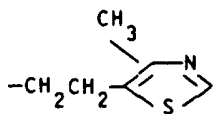
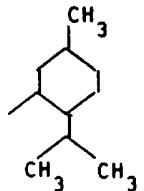
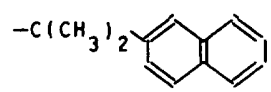
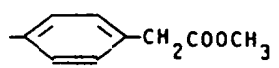


1,4847

88



1,4647

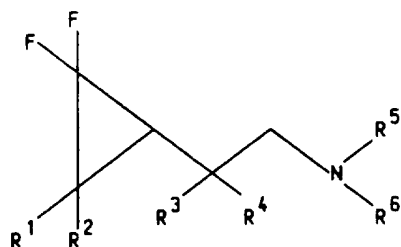
Esim. nro	R <sup>5</sup>	Fysikaaliset vakiot		
		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Jp	Kp
89		1,4858		
91		1,4413		
92	adamantanyylimetyyli	1,4776		
93		1,5389		
94	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1,4549		
95	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1,4686		
96	$-(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$	1,4390		
97		1,4873		
98	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	1,4396		

Esim. nro	Fysikaaliset vakiot			
	R <sup>5</sup>	n <sub>0</sub> <sup>20</sup>	J <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>
99		1,4264		
100		(diastereomeeri- seos)	R <sub>F</sub> = 0,41 (Hex/EE = 8/2)	
101		(+)	+ 24,9 <sup>o</sup>	
102		(-)	+ 23,6 <sup>o</sup>	
103		(+)	R <sub>T</sub> = 18,5 min *)	
104		(-)	R <sub>T</sub> = 15,6 min *)	
105		(diastereomeeri 1)	R <sub>T</sub> = 11,5 min **)	
106		(diastereomeeri 2)	R <sub>T</sub> = 12 min **)	
107	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$		1,4249	
110	H	(+)	+ 30,0 <sup>o</sup>	
111	H	(-)	- 29,9 <sup>o</sup>	

Hex = heksaani  
EE = etikkahappoetyyliesteri

\*) Viipymisaika kiraalisessa HPLC-pylväässä, pituus 25 cm,  
täyte Chiralcel OD, eluointiaine heksaani/etanoli = 17/3  
\*\*) Viipymisaika HPLC-pylväässä, täyte Nucleosil 50, eluointiaine  
heksaani/etikkahappoetyyliesteri = 95/5

Yleinen  
kaava



$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

Esim.  
nro

$R^5$

$R^6$

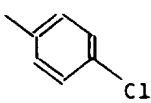
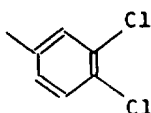
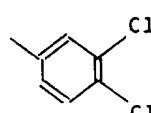
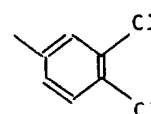
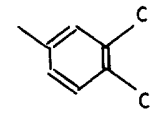
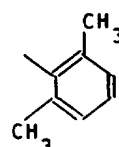
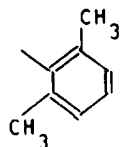
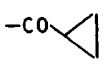
Fysikaaliset vakiot

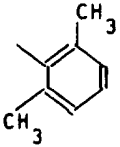
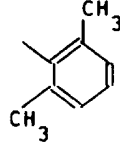
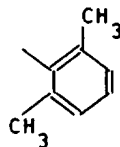
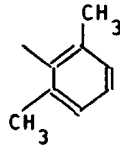
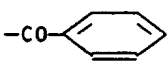
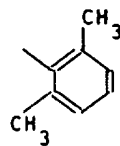
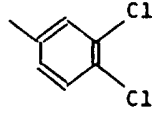
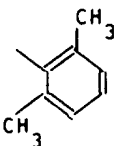
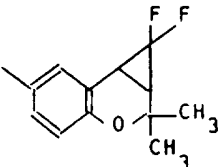
$n_D^{20}$

$T_D$

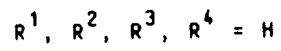
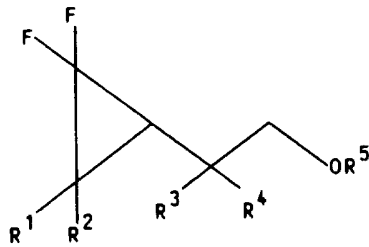
Kp

19			1,5628		
20			1,5236		
21			1,5378		
22			1,5676		
23			1,5437		
24		-CONHCH <sub>3</sub>		92-93 °C	
25		-COOCH <sub>3</sub>	1,5075		

Esim. nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Fysikaaliset vakiot		
			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Jp	Kp
26		-COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4944		
27		-CONHCH <sub>3</sub>	1,5236	72-73 °C	
28		-COOCH <sub>3</sub>	1,5220		
29		-COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5063		
30		-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,5080		
31		-COCH <sub>2</sub> Cl	1,5337		
32		-CO 	1,5278		

Esim. nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Fysikaaliset vakiot		
			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Jp	Kp
33		-COOCH <sub>3</sub>	1,5120		
34		-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,5965		
35		-COOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4963		
36		-CO- 	1,5470		
37		-CONHCH <sub>3</sub>		80-81 °C	
40		H	1,5439		
41		H	1,5014		
42		H	1,5110		

Yleinen  
kaava



Esim.  
nro

R<sup>5</sup>

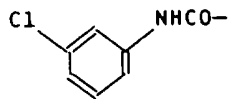
Fysikaaliset vakiot

$n_D^{20}$

Jp

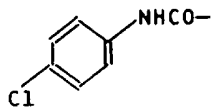
Kp

43



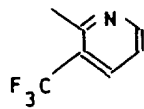
54-55 °C

44



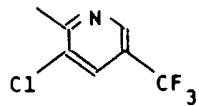
64-65 °C

45



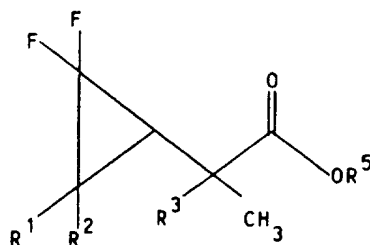
1,4376

46

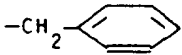
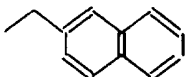
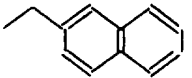
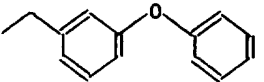
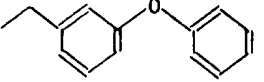
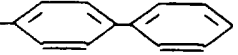



1,4546

Yleinen  
kaava



$R^1, R^2, R^3 = H$

Esim. nro	$R^5$	Fysikaaliset vakiot		
		$n_D^{20}$	Jp	Kp
112		(diastereomeeriseos)	1,4726	
113	$-C_{16}H_{33}$	(diastereomeeriseos)	1,4369	
114		(diastereomeeri 1)	1,5417	
115		(diastereomeeri 2)	1,5451	
116		(diastereomeeri 1)	1,5276	
117		(diastereomeeri 2)	1,5283	
118		(diastereomeeri 1)	70,1 °C	
119		(diastereomeeri 2)	31-32 °C	



Käyttöesimerkki A

Pensasjavun (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers)

parantavan lehtikäsitteilyn vaikutus yleisen pavun keh-  
rääjäpunkin (*Tetranychus urticae* Koch) liikkuviin kehitys-  
5 vaiheisiin.

Pensasjavun taimia kasvatetaan lämpimässä kasvi-  
huoneessa, kunnes primäärilehdet ovat täydellisesti kehiti-  
tyneet ja sitten peitetään lehden kappaleilla, joihin on  
tartutettu *Tetranychus urticae*-kehrääjäpunteja. Päivää  
10 myöhemmin poistetaan lehden kappaleet ja kasvit ruisku-  
tetaan 0,1 % vaikuttavaa ainetta sisältävällä vesipitoi-  
sella valmisteella tippuvan märäksi. Sen jälkeen kun nii-  
tä on pidetty 7 päivän ajan 22-24°C:ssa määritetään käsitel-  
lyissä ja käsittelemättömissä kasveissa olevien kehrääjä-  
15 punkkien liikkuvien kehitysvaiheiden kuolleisuus. Tästä  
lasketaan Abbott'in menetelmän mukaisesti käsittelyn  
vaikutus.

Esimerkkien nro: 1-5, 20-22, 24, 25, 27, 28, 34,  
38, 40, 43, 44 ja 46 yhdisteillä havaittiin 80-100 %:nen  
20 vaikutus.

Käyttöesimerkki B

Pensasjavun (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers)

parantavan lehtikäsitteilyn vaikutus yleisen pavun keh-  
rääjäpunkin (*Tetranychus urticae* Koch) muniin.

Pensasjavun taimia kasvatetaan lämpimässä kasvihuo-  
neessa, kunnes primäärilehdet ovat täydellisesti kehitty-  
neet ja sitten niihin tartutetaan *Tetranychus urticae*-  
kehrääjäpunkin naaras-aikuisia. Päivää myöhemmin kasvit,  
joihin naaraat ovat tällä välin munineet munia, ruisku-  
30 tetaan 0,1 % vaikuttavaa ainetta sisältävällä vesipitoi-  
sella valmisteella tippuvan märäksi. Sen jälkeen kun kas-  
veja on pidetty 7 päivän ajan 22-24°C:ssa määritetään kuol-  
leiden munien osuus käsitellyissä ja käsittelemättömissä  
kasveissa. Tästä lasketaan Abbott'in menetelmän mukaan kä-  
35 sittelyn vaikutus.

Esimerkkien 1-4, 7-22, 24, 25, 27, 28, 34, 40-44

ja 46 mukaisilla yhdisteillä havaittiin 80-100 %:nen vaikutus.

Käyttöesimerkki C

5 Ennaltaehkäisevän lehtikäsittelyn vaikutus ruskeisiin riisikaskaisiin (Nilaparvata lugens Stål).

Lämpimässä kasvihuoneessa kasvatetaan riisintaimia (noin 15 kutakin ruukkua kohti) kolmannen lehden muodostumiseen saakka ja sitten ruiskutetaan tippuvan märiksi 0,1 % vaikuttavaa ainetta sisältävällä vesipitoisella valmisteella. Ruiskutuskerroksen kuivuttua jokaisen ruukun päälle pannaan läpinäkyvä sylinteri. Jokaiseen ruukkuun asetetaan sitten noin 30 yksilöä ruskeita riisikaskaita (Nilaparvata lugens). Sen jälkeen kun niitä on pidetty 2 päivän ajan kasvihuoneessa 26°C:ssa todetaan kuolleiden kaskaiden osuus. Ottaen huomioon muutamat käsittelemättä jääneet kontrolliruukut lasketaan vaikutus tämän perusteella Abbott'in menetelmän mukaan.

15 Esimerkkien 4, 5, 9, 17, 21, 26, 28, 29, 32, 34-36, 40 ja 41, mukaisilla yhdisteillä todettiin 80-100 %:nen vaikutus.

Käyttöesimerkki D

Härkäpavun (Vicia faba L) parantavan käsittelyn vaikutus mustaan papukirvaan Aphis fabae Scop).

25 Lämpimässä kasvihuoneessa kasvatetaan härkäpavun (Vicia faba) taimia, - yksi kasvi kutakin ruukkua kohti, - kunnes ne ovat noin 6 cm:n korkuisia. Sitten kasvit peitetään mustan papukirvan (Aphis Fabae) kehitysvaiheilla. Sen jälkeen kun kasveihin on tartutettu kulloinkin 100-200 yksilöä, ruiskutetaan ne 0,1 % kulloistakin vaikuttavaa ainetta sisältävällä vesipitoisella valmisteella tippuvan märiksi ja asetetaan kasvihuoneeseen noin 24°C:seen. 2 päivän kuluttua määritetään kuolleiden lehtikirvojen osuus. Vaikutus lasketaan Abbott'in menetelmän mukaan verraten käsittelemättömiin kontrolliruukkuihin.

35 Esimerkkien 1, 4 ja 18 mukaisilla yhdisteillä todettiin 80-100 %:nen vaikutus.

Käyttöesimerkki E

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

5 Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytetään vesipi-  
toisina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa  
0,1 %. Näillä vaikutusainevalmisteilla ruiskutetaan kyssä-  
kaalin (*Brassica oleracea* var. *gongyloides*) pienet leh-  
det polystyreeni-petrimaljoissa annostellen 4 mg ruisku-  
teliuosta/cm<sup>2</sup>. Ruiskutuskerrosten kuivuttua lasketaan jo-  
10 kaiseen petrimaljaan 10 kaalikoin (*Plutella xylostella*)  
nuorta toukkaa ja pidetään 2 päivän ajan suljetuissa pet-  
rimaljoissa, jolloin ne saavat käsiteltyä ravintoa. Kri-  
teerinä vaikutuksen arvioinnille on toukkien kuolleisuus  
%:ssa kahden päivän kuluttua.

15 Esimerkkien 17 ja 28 mukaisilla yhdisteillä todet-  
tiin 80-100 %:nen vaikutus.

Käyttöesimerkki F

Maissin juurimadon (*Diabrotica undecimpunctata*)  
muniin/toukkiin kohdistuva tappava vaikutus.

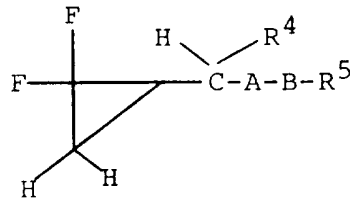
20 Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytetään vesipitoi-  
sina emulsioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,1 %.  
Näillä vaikutusainevalmisteilla ruiskutetaan polystyreeni-  
petrimaljojen pohjat sekä niissä olevat maissintaimet  
(1 maissintaimi/malja) ja kulloinkin noin 50 maissin juu-  
rimadon (*Diabrotica undecimpunctata*) munaa annostellen  
25 4 mg ruiskuteliuosta/cm<sup>2</sup>. Suljetut maljat asetetaan 25°C:  
seen pitkän päivän olosuhteisiin 4 päivän ajaksi. Kritee-  
rinä vaikutuksen arvioinnille on munien tai juuri kuoriu-  
tuvien toukkien kuolleisuus kokeen päättyessä.

30 Esimerkkien 35, 40 ja 45 mukaisilla yhdisteillä  
todettiin 100 %:nen vaikutus.

## Patenttivaatimukset

1. 2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannainen,  
t u n n e t t u siitä, että sen kaava on

5



(I),

10

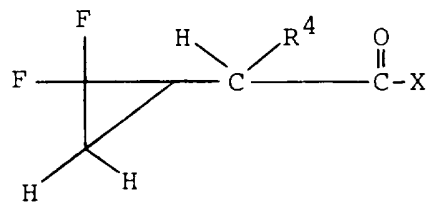
jossa R<sup>4</sup> on vety tai metyyli, R<sup>5</sup> on vety, C<sub>5-18</sub>-alkyyli, C<sub>10-15</sub>-alkenylyli, C<sub>3-9</sub>-alkynylyli, bentsyyli, halogeenihek-  
syyli, dekalinylyli, 9-fenantrenyylimetyyli, indanylyli, p-  
mentanylyli, p-mentenylyli, adamantanyylimetyyli, difluori-  
syklopropyylietyyli, difluorisyklopropyylietyylikarbonyy-  
lioksidekyyli, difluorisyklopropyylietyylikarbonyyliok-  
sidekalinylyli, difluorisyklopropyylietyylikarbonyylioksi-  
etoksietyyli, fenyylipropenylyli, pentafluoribentsyyli, α-  
metyyllibentsyyli, fenoksibentsyyli, 3,4-difluorimetylee-  
ni-2,2-dimetyyli-3,4-dihydro-2H-kromeeni, trifluorimetyy-  
lipyridyyli, klooritrifluorimetyyllipyridyyli, α-syanofe-  
noksibentsyyli, α-metyyllifenoksibentsyyli, etoksifenyyli-  
isopentylyli, etoksi-(α-trifluorimetyyli)-bentsyyli, halo-  
geenifenyyliisoyklopropyylimetyyli, halogeenifenoksi-isobu-  
tyyli, naftyyli-C<sub>1-3</sub>-alkyyli, metyylitiatsolylietyyli,  
sykloheksyyli, tri(sykloheksyyli)-stannylyli tai fenyyli,  
joka voi olla mono- tai polysubstituoitu metyylillä tai  
halogeenillä; tai fenyyli, joka on monosubstituoitu bu-  
tyylillä, tert.-butyyllillä, dodekyyllillä, propynyliok-  
silla, trifluorietoksilla, fenyyllillä, bentsyyllillä, p-  
tolueenisulfonyyllillä, nitrolla, difluorisyklopropyyli-  
etyylikarbonyylioksilla, syanolla, metoksilla tai etoksi-  
karbonyylimetyyllillä; tai ryhmä -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHC=CHNO<sub>2</sub>, ryhmä  
COR<sup>7</sup> tai ryhmä CONHR<sup>8</sup>, jolloin R<sup>7</sup> on fenyyli ja R<sup>8</sup> on  
kloorifenyyli tai dikloorifenyyli; A on karbonyyli tai

35

metyleeni ja B on happi tai ryhmä  $NR^6$ , jossa  $R^6$  on vety, etyyli, pentyyli, sykloheksyyli tai ryhmä  $COR^{7'}$ , jolloin  $R^{7'}$  on kloorimetyyli, fenyyl, syklopropyyli, aminometyyli tai  $C_{1-4}$ -alkoksi, tai  $R^5$  ja  $R^6$  muodostavat yhdessä ryhmän  $-(CH_2)_5-$  tai  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  kanssa heterosyklisen renkaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen 2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannainen, t u n n e t t u siitä, että A on karbonyyli, B on happi,  $R^4$  on vety ja  $R^5$  on vety,  $C_{5-18}$ -alkyyli,  $C_{10-15}$ -alkenyyl,  $C_{3-9}$ -alkynyyli, fenoksibent-syyli tai naftyylimetyyli.

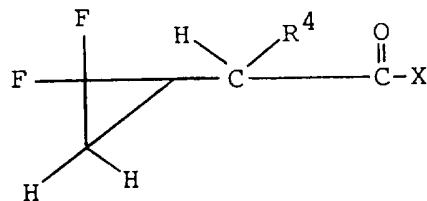
3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen 2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannaisen valmistuksessa käytettävä välituote, t u n n e t t u siitä, että sen kaava on



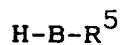
jossa  $R^4$  on vety tai metyyli ja X on OH tai Cl.

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen 2,2-difluorisyklopropyylietaanijohdannaisen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kun A on karbonyyliryhmä,

a) happohalogenidi, jonka kaava on



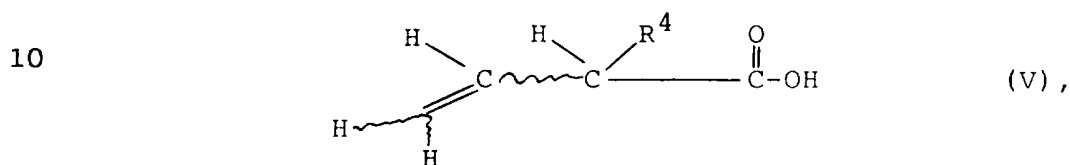
jossa  $R^4$  merkitsee samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja X on kloori tai bromi, saatetaan reagoimaan amiinin tai alkoholin kanssa, jonka kaava on



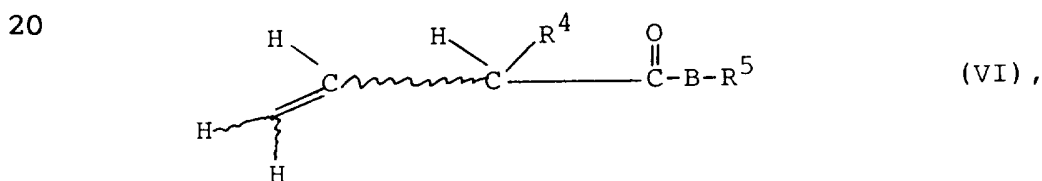
(III)

5 jossa B ja  $R^5$  merkitsevät samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, mahdollisesti liuottimessa happoakseptorin läsnäollessa, tai

b) happo, jonka kaava on

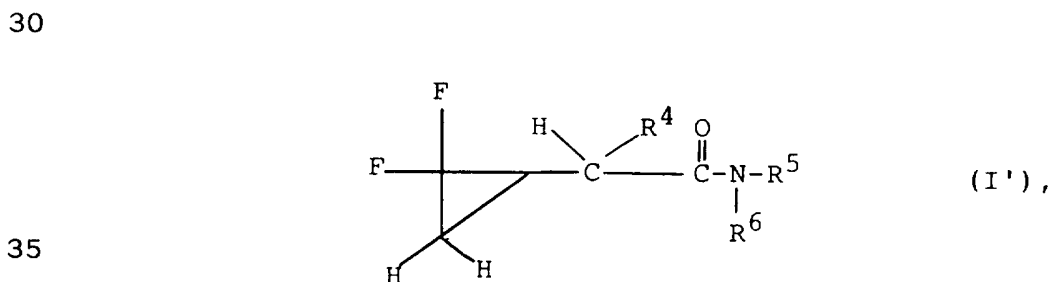


15 jossa  $R^4$  merkitsee samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, saatetaan reagoimaan kaavan III mukaisen amiinin tai alkoholin kanssa, mahdollisesti liuottimessa katalysaattorin tai vettä poistavan aineen läsnäollessa, jolloin saadaan välituote, jonka kaava on



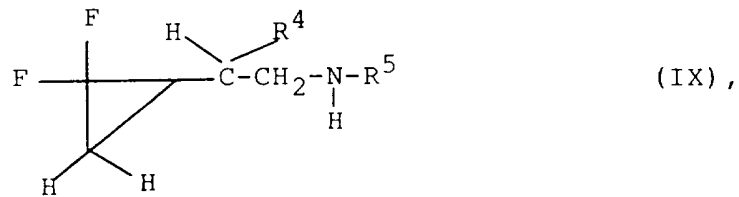
25 jossa B,  $R^4$  ja  $R^5$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, ja saatu välituote saatetaan reagoimaan inertin liuottimen läsnäollessa difluorikarbeenin kanssa, tai kun A on metyleeniryhmä ja B on ryhmä  $\text{NR}^6$ ,

c) amidi, jonka kaava on



jossa  $R^4$ ,  $R^5$  ja  $R^6$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, saatetaan reagoimaan pelkistimen kanssa mahdollisesti liuottimessa katalyysaattorin läsnäollessa, tai  
d) yhdiste, jonka kaava on

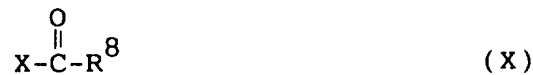
5



10

jossa  $R^4$  ja  $R^5$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, ja joka on valmistettu menetelmävaihtoehdon c) mukaan, saatetaan reagoimaan happohalogenidin kanssa, jonka kaava on

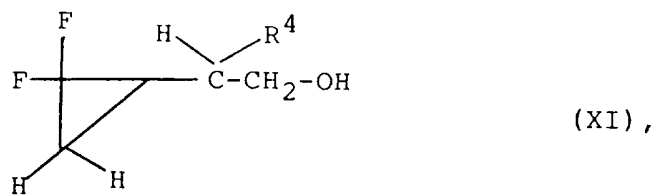
15



20

jossa  $R^8$  tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja X on kloori tai bromi, mahdollisesti käyttäen liuotinta happoakseptorin läsnäollessa, tai kun B on happi,  
e) alkoholi, jonka kaava on

25



30

jossa  $R^4$  tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, saatetaan reagoimaan isosyanaatin kanssa, jonka kaava on



35

jossa  $R^8$  tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, mahdollisesti käyttäen liuotinta katalyysaattorin läsnäol-

lessa; ja haluttaessa saatu raseeminen seos jaetaan siinänsä tunnetulla tavalla optisesti aktiivisiksi isomeereiksi.

5 5. Tuholaisten torjunta-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään yhtä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista yhdistettä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen tuholaisten torjunta-aine, t u n n e t t u siitä, että se on seoksena kantaja- ja/tai apuaineiden kanssa.

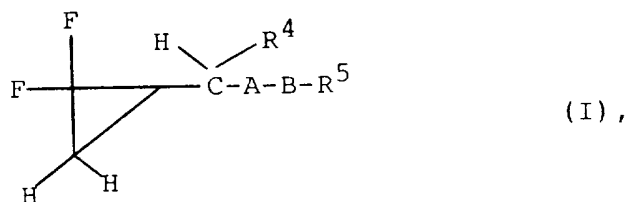
10 7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen yhdisteen käyttö hyönteisten ja punkkien torjumiseksi.



## Patentkrav

1. 2,2-difluorcyklopropyletanderivat, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att det har formeln

5



10

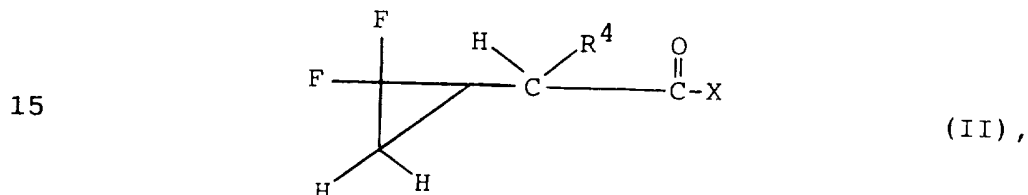
där R<sup>4</sup> är väte eller metyl, R<sup>5</sup> är väte, C<sub>5-18</sub>-alkyl, C<sub>10-15</sub>-  
alkenyl, C<sub>3-9</sub>-alkynyl, bensyl, halogenhexyl, dekalinyl, 9-  
fenantrenylmetyl, indanyl, p-mentanyl, p-mentenyl, ada-  
mantylmetyl, difluorcyklopropyletyl, difluorcyklopropyl-  
etylkarbonyloxidekyl, difluorcyklopropyletylkarbonyloxi-  
dekalinyl, difluorcyklopropyletylkarbonyloxi-  
etoxietyl, fenylpropenyl, pentafluorbensyl, α-metylbensyl, fenoxi-  
bensyl, 3,4-difluormetylen-2,2-dimetyl-3,4-dihydro-2H-  
kromen, trifluormetylpyridyl, klortrifluormetylpyridyl,  
α-cyanofenoxibensyl, α-metylfenoxibensyl, etoxifenyliso-  
pentyl, etoxi-(α-trifluormetyl)-bensyl, halogenfenylcyk-  
lopropylmetyl, halogenfenoxiisobutyl, naftyl-C<sub>1-3</sub>-alkyl,  
metyltiazolyetyl, cyklohexyl, tri(cyklohexyl)-stannyl  
eller fenyl, som kan vara mono- eller polysubstituerad  
med metyl eller halogen; eller fenyl, som är monosubsti-  
tuerad med butyl, tert.-butyl, dodekyl, propynyloxi, tri-  
fluoretoxi, fenyl, bensyl, p-toluensulfonyl, nitro, di-  
fluorcyklopropyletylkarbonyloxi, cyano, metoxi eller eto-  
xikarbonylmetyl; eller en grupp -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHC=CHNO<sub>2</sub>, en  
grupp COR<sup>7</sup> eller en grupp CONHR<sup>8</sup>, varvid R<sup>7</sup> är fenyl och  
R<sup>8</sup> är klorfenyl eller diklorfenyl; A är karbonyl eller  
metylen och B är syre eller en grupp NR<sup>6</sup>, där R<sup>6</sup> är väte,  
etyl, pentyl, cyklohexyl eller en grupp COR<sup>7'</sup>, varvid R<sup>7'</sup>  
är klormetyl, fenyl, cyklopropyl, aminometyl eller C<sub>1-4</sub>-

35

alkoxi, eller  $R^5$  och  $R^6$  bildar tillsammans med gruppen  $-(CH_2)_5-$  eller  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  en heterocyklisk ring.

2. 2,2-difluorcyklopropyletanderivat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att A är  
5 karbonyl, B är syre,  $R^4$  är väte och  $R^5$  är väte,  $C_{5-18}$ -alkyl,  $C_{10-15}$ -alkenyl,  $C_{3-9}$ -alkynyl, fenoxibensyl eller naf-tylmetyl.

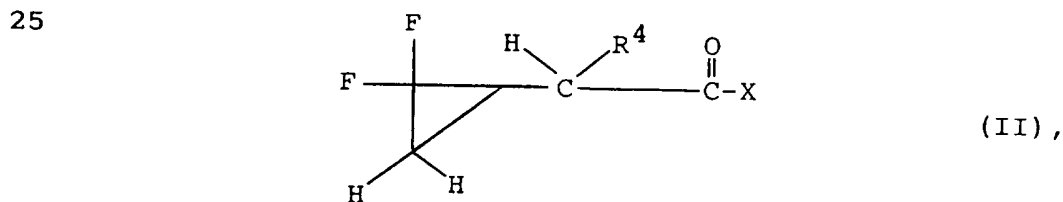
3. Mellanprodukt för användning vid framställning av ett 2,2-difluorcyklopropyletanderivat enligt patent-  
10 kravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har formeln



där  $R^4$  är väte eller metyl och X är OH eller Cl.

4. Förfarande för framställning av ett 2,2-di-  
20 fluorcyklopropyletanderivat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att då A är en karbonylgrupp,

a) omsätts en syrahalogenid med formeln



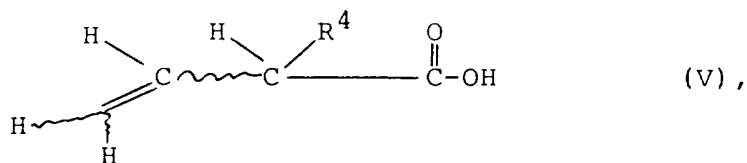
30 där  $R^4$  betecknar samma som i patentkravet 1 och X är klor eller brom, med en amin eller alkohol med formeln



där B och R<sup>5</sup> betecknar samma som i patentkravet 1, eventuellt i ett lösningsmedel i närvaro av en syraacceptor, eller

b) omsätts en syra med formeln

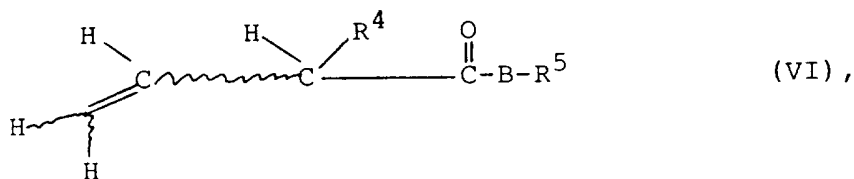
5



10

där R<sup>4</sup> betecknar samma som i patentkravet 1, med en amin eller alkohol med formeln III, eventuellt i ett lösningsmedel i närvaro av en katalysator eller ett vattenavlägsnande medel, varvid erhålls en mellanprodukt med formeln

15



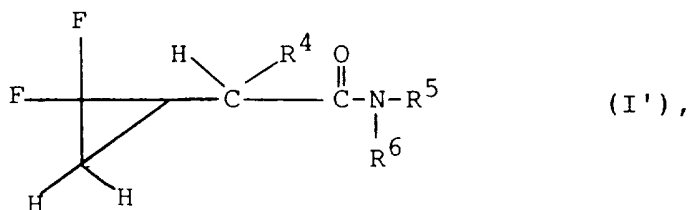
20

där B, R<sup>4</sup> och R<sup>5</sup> betecknar samma som i patentkravet 1, och den erhållna mellanprodukten omsätts i närvaro av ett inert lösningsmedel med difluorkarben, eller då A är en metylengrupp och B är en grupp NR<sup>6</sup>,

25

c) omsätts en amid med formeln

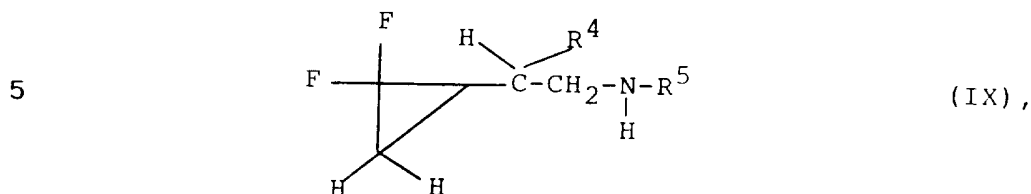
30



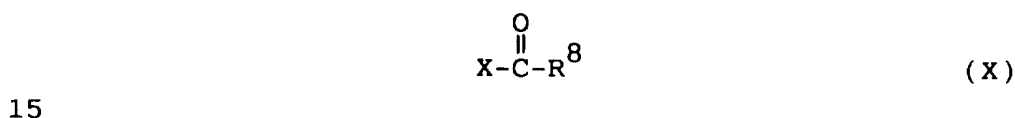
där R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> och R<sup>6</sup> betecknar samma som i patentkravet 1, med ett reduktionsmedel eventuellt i ett lösningsmedel i närvaro av en katalysator, eller

35

d) omsätts en förening med formeln

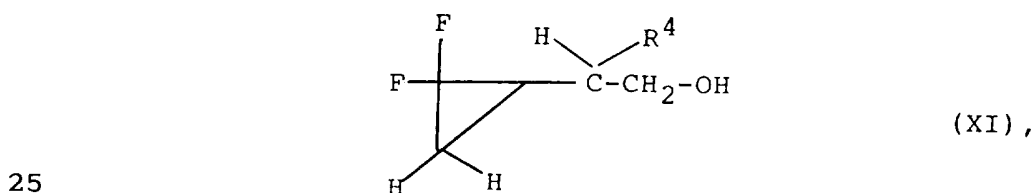


10 där R<sup>4</sup> och R<sup>5</sup> betecknar samma som i patentkravet 1, och som framställts enligt förfarandalternativet c), med en syrahalogenid med formeln

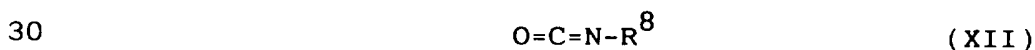


där R<sup>8</sup> betecknar samma som i patentkravet 1 och X är klor eller brom, eventuellt under användning av ett lösningsmedel i närvaro av en syraacceptor, eller då B är syre,

20 e) omsätts en alkohol med formeln



där R<sup>4</sup> betecknar samma som i patentkravet 1, med en isocyanat med formeln



35 där R<sup>8</sup> betecknar samma som i patentkravet 1, eventuellt under användning av ett lösningsmedel i närvaro av en katalysator; och, om så önskas, uppdelas en erhållen racemisk blandning på i och för sig känt sätt i optiskt aktiva isomerer.

5. Bekämpningsmedel mot skadedjur, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att det innehåller minst en före-  
ning enligt patentkravet 1 eller 2.

5 6. Bekämpningsmedel mot skadedjur enligt patent-  
kravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det före-  
ligger i form av en blandning bärar- och/eller hjälpme-  
del.

7. Användning av en förening enligt patentkravet 1  
eller 2 för bekämpning av insekter och kvalster.