

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802505 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802505

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.08.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.08.1980**

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

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

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

10.08.1979 US 065,485 14.04.1980 US 139,797

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Middleton, William Joseph, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Fluorattuja karbamaatti-insektisidejä.

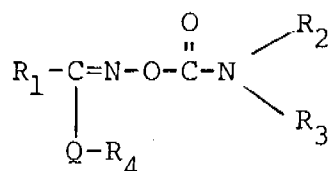
Fluoriserade karbamatinsekticider.

E.I. du Pont de Nemours and Company;
Wilmington, Delaware, Yhdysvallat

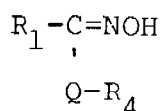
Fluorattuja karbamaatti-insektisidejä - Fluoriserade karbamat-insekticider

Tämä keksintö koskee insektisidikarbamaatteja ja niiden uusia välituotteita.

US-patenttijulkaisussa no 3 576 834 on esitetty insektisidikarbamaatteja, joilla on kaava

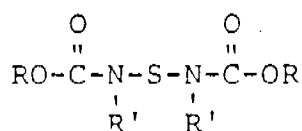


jossa R_1 , R_2 , R_3 , R_4 ja Q merkitsevät erilaisia määriteltyjä substituentteja. Näiden insektisidien valmistukseen käytetään patentin mukaan kaavan



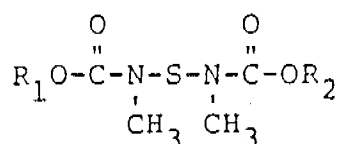
mukaisia lähtöaineita.

BE-patenttijulkaisussa 848 912 on esitetty symmetrisiä karbamoyylisulfideja, joilla on kaava



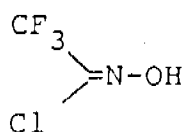
jossa R ja R' merkitsevät erilaisia substituentteja.

BE-patenttijulkaisussa 848 913 on esitetty epäsymmetrisiä karbamoyylisulfideja, joilla on kaava



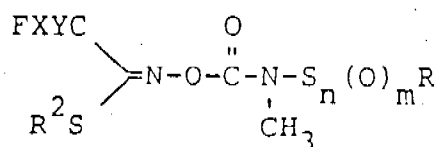
jossa R₁ ja R₂ merkitsevät erilaisia substituentteja.

L.W. Kissinger, W.E. McQuistion ja M. Swartz, Tetrahedron, 19, 137 (1963) ovat kuvanneet 2,2,2-trifluoriasetohydroksamoyylikloridin valmistuksen, jolla on kaava



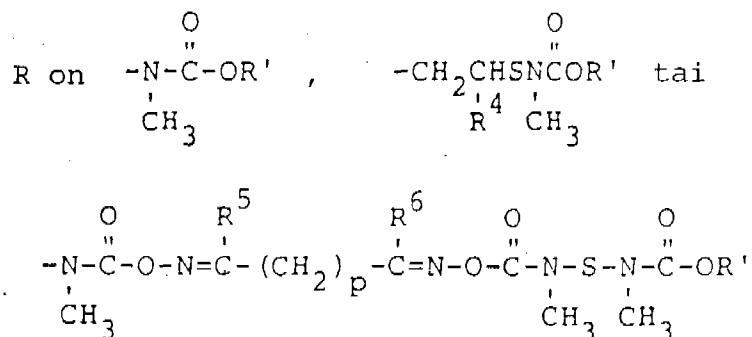
alhaisella saannolla saattamalla NOCl reagoimaan CF₃CHN₂:n kanssa.

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat uudet yhdisteet, joilla on kaava Ia

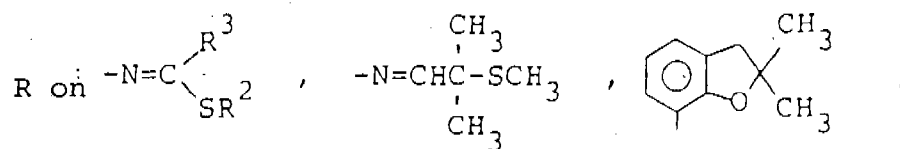


Ia

jossa X ja Y toisistaan riippumatta ovat H tai F;



jossa

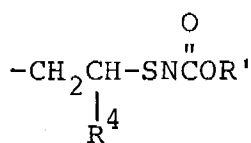


R^2 on C_1-C_6 alkyyli; C_3-C_6 alkenyyli, 

tai CH_2 -

R^3 on CFX, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, CH_2OCH_3 tai C_1-C_3 -alkyyli, R^4 on H tai CH_3 , n on 1 tai 2, m on 0 tai 1, p on 0, 1 tai 2, R^5 ja R^6 ovat toisistaan riippumatta H, C_1-C_4 -alkyyli, fenyyli tai yhdellä F-, Cl-, Br-atomilla tai CH_3 -ryhmällä substituoitu fenyyli, sillä edellytyksellä, että kun

1) R on



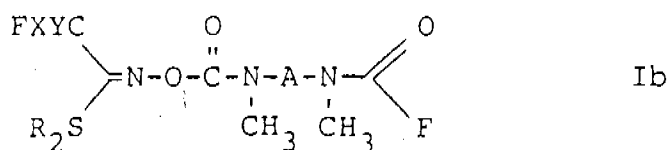
niin n on 1;

2) R^4 on CH_3 , niin R' on $-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^3 \\ \diagdown \text{SR}^2 \end{array}$ ja R^3 on CFX,

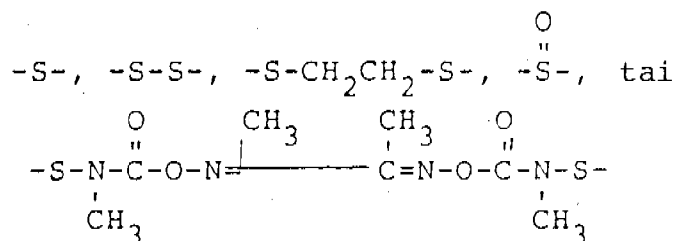
3) n on 2, niin m on 0,

sekä näitä yhdisteitä sisältävät maanviljelyssä käytettävät koostumukset ja menetelmät näiden yhdisteiden valmistamiseksi.

Tämän keksinnön kohteena ovat myös uudet yhdisteet, joilla on kaava Ib



jossa A on



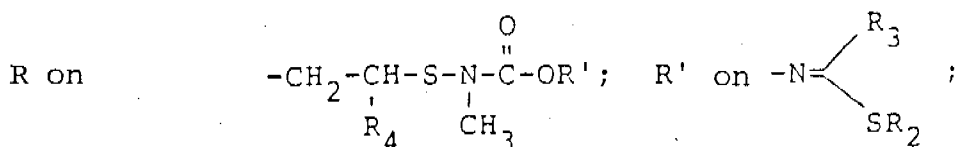
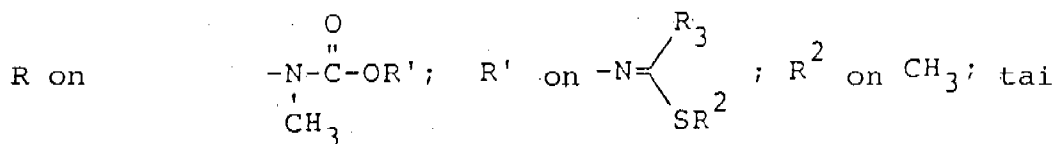
ja X , Y ja R^2 merkitsevät samaa kuin kaavassa Ia, sekä näitä yhdisteitä sisältävät maanviljelyssä käytettävät koostumukset ja menettelmät näiden yhdisteiden valmistamiseksi.

Kaavan Ib mukaiset yhdisteet ovat myös käyttökelpoisia väli-
tuotteita valmistettaessa kaavan Ia mukaisia insektisidisiä yhdis-
teitä.

On huomattava, että kaavojen Ia ja Ib mukaiset yhdisteet käsittävät C=N-sidoksen suhteen sekä E- että Z-konfiguraation omaavat isomeerit, koska kaavojen Ia ja Ib mukaisten yhdisteiden molemmat isomeerit ovat aktiivisia insektisidejä.

Synteesin helppouden vuoksi edullisia ovat sellaiset kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa n on 1, m on 0, p on 0 ja R^5 ja R^6 ovat toisistaan riippumatta H tai C_1 - C_4 -alkyyli.

Näistä edullisista yhdisteistä ovat korkean insektisidisen aktiviteettinsa vuoksi edullisia sellaiset, joissa


$$R^2 \text{ on } CH_3 \text{ ja } R^4 \text{ on H.}$$

Vielä edullisempia näistä edullisista yhdisteistä ovat korkean insektisidisen aktiviteettinsa vuoksi sellaiset, joissa

R^3 on $CFXY$, $CON(CH_3)_2$ tai CH_3 .

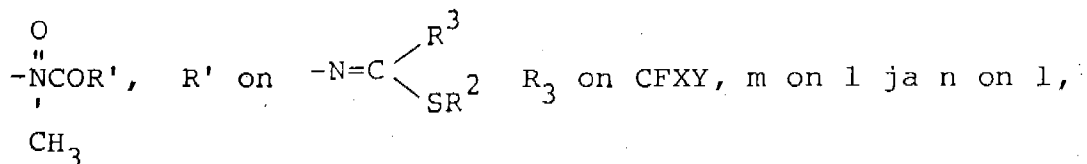
Edullisimpia näistä yhdisteistä ovat korkean insektisidisen aktiviteettinsa vuoksi sellaiset, joissa R^3 on CF_3 , $CON(CH_3)_2$ tai CH_3 , ja X ja Y ovat F.

Erikseen voidaan edullisista kaavan Ia mukaisista yhdisteistä korkean insektisidisen aktiviteettinsa vuoksi mainita N,N' -/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis-/2,2,2-trifluori-etaani-imidotiohappo/, dimetyyliesteri, Z,Z-isomeeri; N,N' -/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//-bis-/2,2,2-trifluori-etaani-imidotiohappo/, dimetyyliesteri, E,E-isomeeri; N,N' -/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//-bis-/2,2,2-trifluori-etaani-imidotiohappo/, dimetyyliesteri, E,Z-isomeeri; N -/ N -/ N -(1-metyyllitio)etylideeniamino-oksikarbonyyli)- N -metyyliaminotio/- N -metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluorietaani-imidotiohappo, metyyliesteri; ja dimetyyli- N,N' -/2,3-butaanidiylideenibis/nitrilo-oksikarbonyyli-(N -metyyli-imino)tio(N -metyyli-imino)-karbonyylioksi//bis-/2,2,2-trifluorietaani-iminotioaatti/.

Erityisesti voidaan synteessin helppouden ja/tai korkean insektisidisen aktiviteetin vuoksi mainita edullisina kaavan Ib mukaisina yhdisteinä seuraavat:

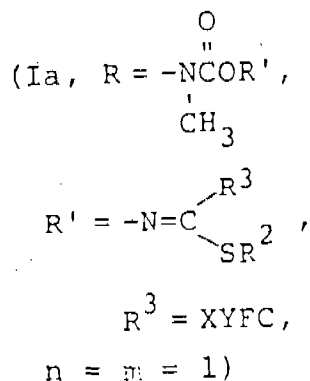
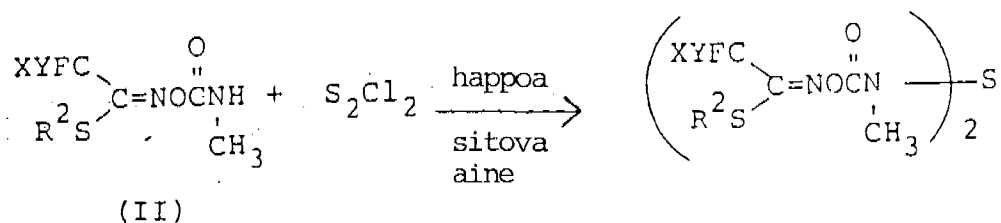
metyyli-2,2,2-trifluori- N -/ N -/ N -(fluorikarbonyyli)- N -metyyliaminotio/- N -metyyliaminokarbonyylioksi/-etaani-imidotioaatti;
metyyli-2,2,2-trifluori- N -/ N -/ N -(fluorikarbonyyli)- N -metyyliaminosulfinyyli/- N -metyyliaminokarbonyylioksi/-etaani-imidotioaatti;
metyyli-2,2,2-trifluori- N -/ N -/ N -(fluorikarbonyyli)- N -metyyliaminoditio/- N -metyyliaminokarbonyylioksi/-etaani-imidotioaatti;
metyyli-2,2,2-trifluori- N -/ N -/2-/ N -(fluorikarbonyyli)- N -metyyliaminotio/etyyllitio/- N -metyyliaminokarbonyylioksi/-etaani-imidotioaatti;
metyyli-2,2,2-trifluori- N -/ N -/ N -//2-// N -/ N -(fluorikarbonyyli)- N -metyyliaminotiol/- N -metyyliamino/-karbonyylioksi-imino/-1-metyyli-propylideeni/aminooksikarbonyyli/- N -metyyliaminotiol/- N -metyyliaminokarbonyylioksi/etaani-imidotioaatti.

Sellaisia kaavan Ia mukaisia yhdisteitä, joissa R on



voidaan sopivasti valmistaa reaktiokaavion A esittämällä tavalla saattamalla 1 mooli kaavan II mukaista happoesteriä reagoimaan rikkimonokloridin kanssa happoa sitovan aineen läsnäollessa:

Reaktiokaavio A

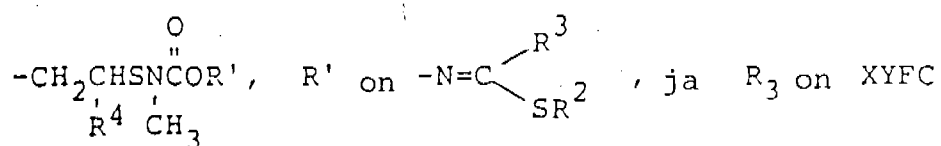


Reaktiokaavion A mukainen reaktio voidaan suorittaa inertissä orgaanisessa liuottimessa, kuten metyleenikloridissa, dioksaanissa, tetrahydrofuraanissa, kloroformissa, 1,2-dikloorietaanissa, bentseenissä, tolueenissa tai ksyleeneissä. Voidaan myös käyttää näiden liuottimien seoksia.

Reaktiossa käytetty happoa sitova aine voi olla tertiääri-nen orgaaninen amiini, kuten trimetyyliamiini, trietyyliamiini, N,N-dimetyylianiiliini tai pyridiini.

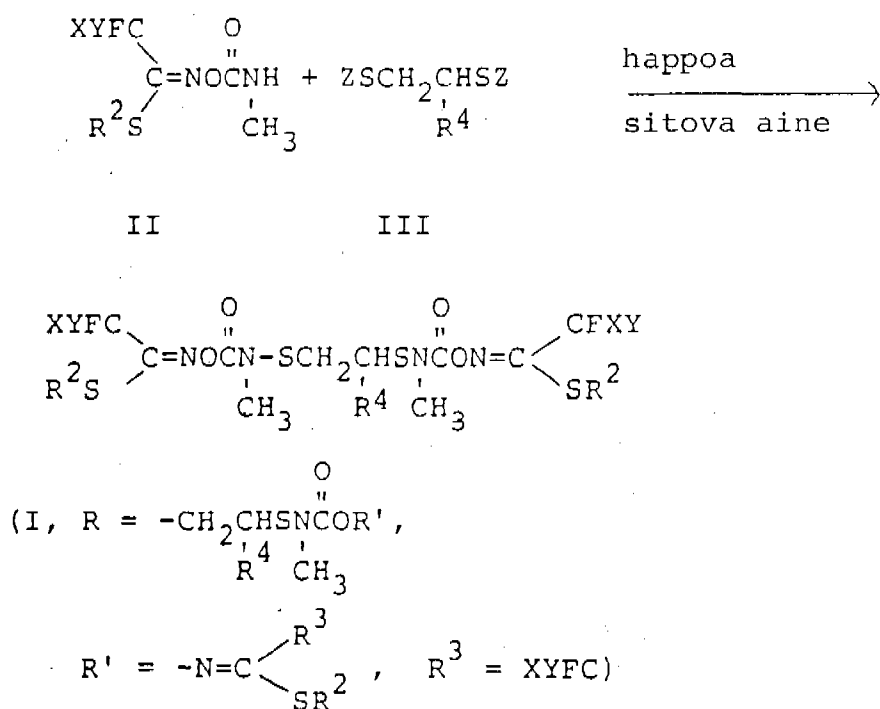
Menetelmä voidaan suorittaa lämpötiloissa noin $-20 - 60^\circ\text{C}$, edullisesti noin $-5 - 40^\circ\text{C}$. Paine ei ole kriittinen, mutta käytännöllisintä on suorittaa reaktio normaalipaineessa.

Sellaisia kaavan Ia mukaisia yhdisteitä, joissa R on



valmistetaan sopivimmin reaktiokaaviossa B esitetyllä tavalla saatamalla kaksi moolia kaavan II mukaista happoesteriä reagoimaan yhden moolin kanssa kaavan III mukaista alkaanidisulfenyylihalogenidia happoa sitovan aineen läsnäollessa:

Reaktiokaavio B



jossa X, Y, R^2 ja R^4 merkitsevät samaa kuin edellä, ja Z on halogeeni.

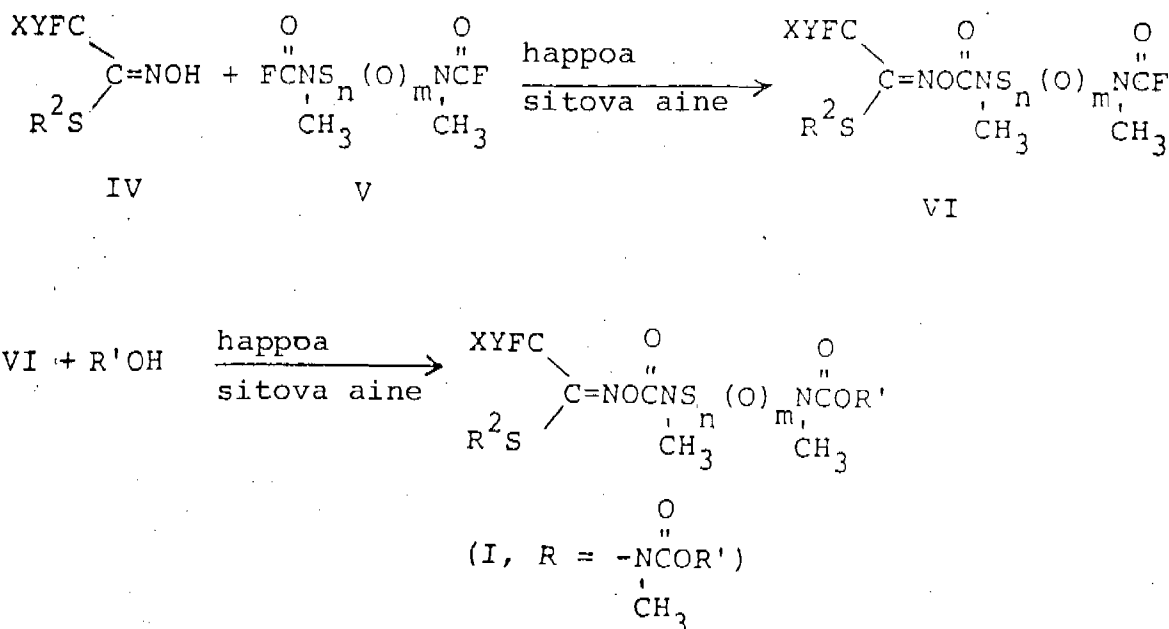
Reaktiokaavion B mukainen reaktio voidaan suorittaa inertissä orgaanisessa liuottimessa, kuten metyleenikloridissa, dioksaanissa, tetrahydrofuraanissa, kloroformissa, 1,2-dikloorietaanissa, bentseenissä, tolueenissa tai ksyleeneissä. Myös näiden liuottimien seoksia voidaan käyttää.

Reaktiokaavion B mukaisessa reaktiossa voidaan happoa sito-

vana aineena käyttää tertiääristä orgaanista amiinia, kuten tri-metyyliamiinia, trietyyliamiinia, N,N-dimetyylianiiliinia tai pyri-diiniä.

Reaktio voidaan suorittaa lämpötilavälillä noin $-20 - 60^{\circ}\text{C}$, edullisesti $-5 - 40^{\circ}\text{C}$. Paine ei ole kriittinen, mutta on käytännöl-lisintä suorittaa reaktio normaalipaineessa.

Sellaisia kaavan Ia mukaisia yhdisteitä, joissa R on $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NCOR}'$ voidaan valmistaa myös reaktiokaaviossa C esitetyllä ta-valla saattamalla yksi mooli kaavan IV mukaista oksiimia reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa yhden moolin kanssa kaavan V mukaista yhdistettä ja saattamalla saatu uusi kaavan VI mukainen karbamoyylifluoridi-välituote reagoimaan yhden moolin kanssa kaavan R'OH mukaista yhdistettä:

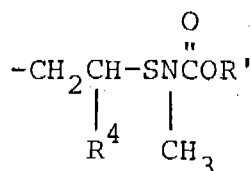


jossa X, Y, R^2 , R' , n ja m merkitsevät samaa kuin edellä.

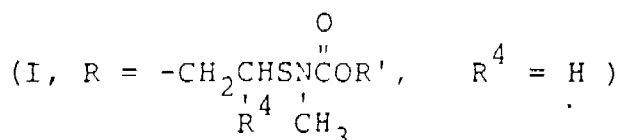
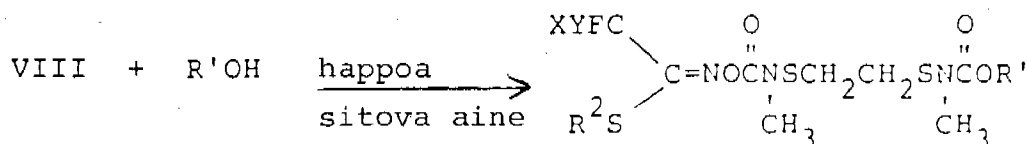
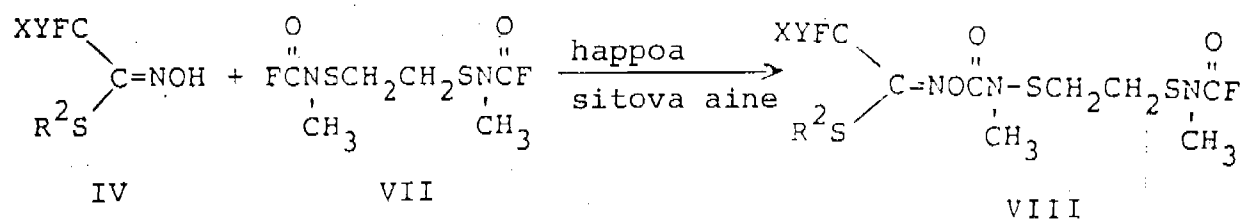
Reaktiokaavion C mukainen reaktio voidaan suorittaa inertissä orgaanisessa liuottimessa, kuten bentseenissä, tolueenissa, ksyleeneissä, metyleenikloridissa, kloroformissa, etyleenidikloridissa, asetonissa, metyylietyyliketonissa, dioksaanissa, tetrahydrofuraanissa, asetonitriilissä tai dimetyyliformamidissa. Myös näiden liuottimien seoksia voidaan käyttää. Reaktio voidaan suorittaa lämpötilavälillä 0-100°C, edullisesti 20-50°C. Paine ei ole kriittinen, sillä sekä normaalipaineen ylittäviä että alittavia paineita voidaan käyttää. Käytännöllisintä on kuitenkin suorittaa reaktio normaalipaineessa.

Reaktiossa käytetty happoa sitova aine voi olla orgaaninen tertiäärinen amiini, kuten trimetyyliamiini, trietyyliamiini, N,N-dimetyylianiiliini tai pyridiini, tai epäorgaaninen emäs, kuten alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidi, -karbonaatti, -bikarbonaatti, tai alkoksidi, kuten natriummetoksidi tai kaliumtert.-butoksidi.

Sellaisia kaavan Ia mukaisia yhdisteitä, joissa R on



ja R^4 on H, voidaan valmistaa reaktiokaaviossa D esitetyllä tavalla saattamalla yksi mooli kaavan IV mukaista yhdistettä reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa yhden moolin kanssa kaavan VII mukaista biskarbamoyylifluoridia, ja saattamalla saatu kaavan VIII mukainen uusi karbamoyylifluoridi-välituote reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa yhden moolin kanssa kaavan $\text{R}'\text{OH}$ mukaista yhdistettä:

Reaktiokaavio D

jossa X, Y, R² ja R' merkitsevät samaa kuin edellä.

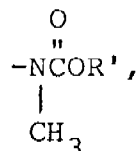
Reaktiokaavion D mukainen reaktio voidaan suorittaa inertissä orgaanisessa liuottimessa, kuten bentseenissä, toluenissa, ksyleeneissä, metyleenikloridissa, kloroformissa, etyleenidikloridissa, asetonissa, metyylietyyliketonissa, dioksaanissa, tetrahydrofuraanissa, asetonitriilissä tai dimetyyliformamidissa. Myös näiden liuottimien seoksia voidaan käyttää. Reaktio voidaan suorittaa lämpötilavälillä 0-100°C, edullisesti 20-50°C. Paine ei ole kriittinen, sillä sekä normaalipainetta alemmat että ylemmät paineet sopivat reaktion suoritukseen. Käytännöllisintä on kuitenkin suorittaa reaktio normaalipaineessa.

Reaktiokaavion D mukaisessa reaktiossa käytetty happoa sitova aine voi olla tertiäärinen orgaaninen amiini, kuten trimetyyliamiini, trietyyliamiini, N,N-dimetyylianiiliini tai pyridiini, tai epäorgaaninen emäs, kuten alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidi, -karbonaatti, -bikarbonaatti, tai alkoksidi, kuten

natriummetoksidi tai kalium-tert-butoksidi.

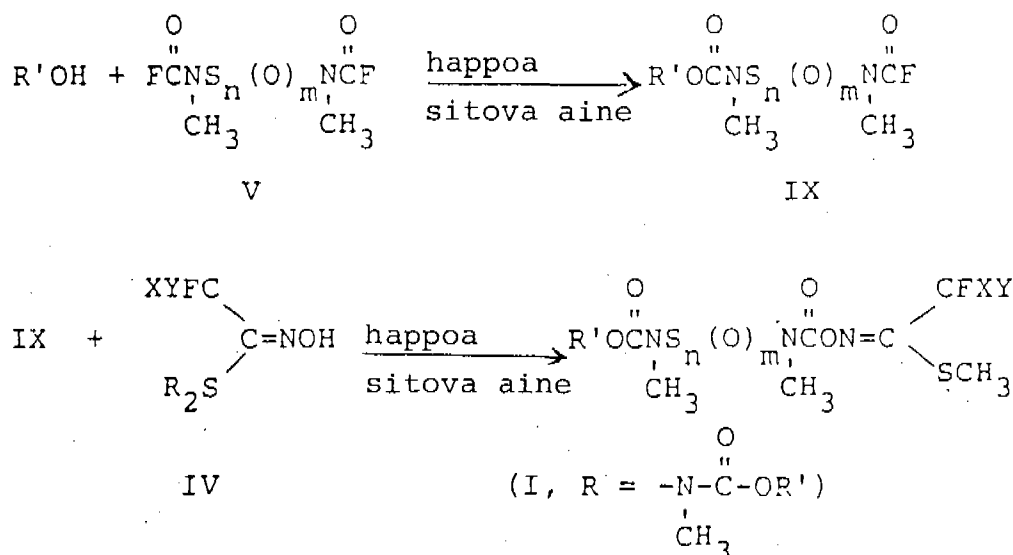
Reaktiokaavion D mukaisessa reaktiossa saadut kaavan Ia mukaiset yhdisteet voidaan puhdistaa alalla tunnetuin menetelmin, kuten kiteyttämällä, pylväskromatografialla tai muulla sopivalla menetelmällä.

Sellaisia kaavan Ia mukaisia yhdisteitä, joissa R on



voidaan valmistaa myös reaktiokaavion E mukaisesti saattamalla yksi mooli oksiimia tai fenolia ($\text{R}'\text{OH}$) reagoimaan kaavan V mukaisen biskarbamoyylifluoridin kanssa happoa sitovan aineen läsnäollessa, ja saattamalla saatu kaavan IX mukainen karbamoyylifluoridi-välituote (1 mooli) reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa yhden moolin kanssa kaavan IV mukaista oksiimia:

Reaktiokaavio E



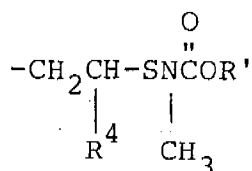
jossa X, Y, R^2 , R' , n ja m merkitsevät samaa kuin edellä.

Reaktiokaavion E esittämät reaktiot voidaan suorittaa inertissä orgaanisessa liuottimessa, kuten bentseenissä, toluenissa, ksyleeneissä, metyleenikloridissa, kloroformissa, etyleenidikloridissa, asetonissa, metyylietyyliketonissa, dioksaanissa, tetrahydrofuraanissa, asetonitriilissä tai dimetyyliformamidissa. Myös näiden liuottimien seoksia voidaan käyttää. Reaktio voidaan suorittaa lämpötilavälillä 0-100°C, edullisesti 20-50°C. Paine ei ole kriittinen, ja reaktio voidaan suorittaa joko normaalipainetta alemmassa tai korkeammassa paineessa. Käytännöllisintä on suorittaa reaktio normaalipaineessa.

Reaktiokaavion E mukaisessa reaktiossa voi happoa sitovana aineena olla tertiäärinen orgaaninen amiini, kuten trimetyyliamiini, trietyyliamiini, N,N-dimetyylianiiliini tai pyridiini, tai epäorgaaninen emäs, kuten alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidi, -karbonaatti tai -bikarbonaatti, tai alkoksidi, kuten natriummetoksidi tai kalium-tert.-butyyli.

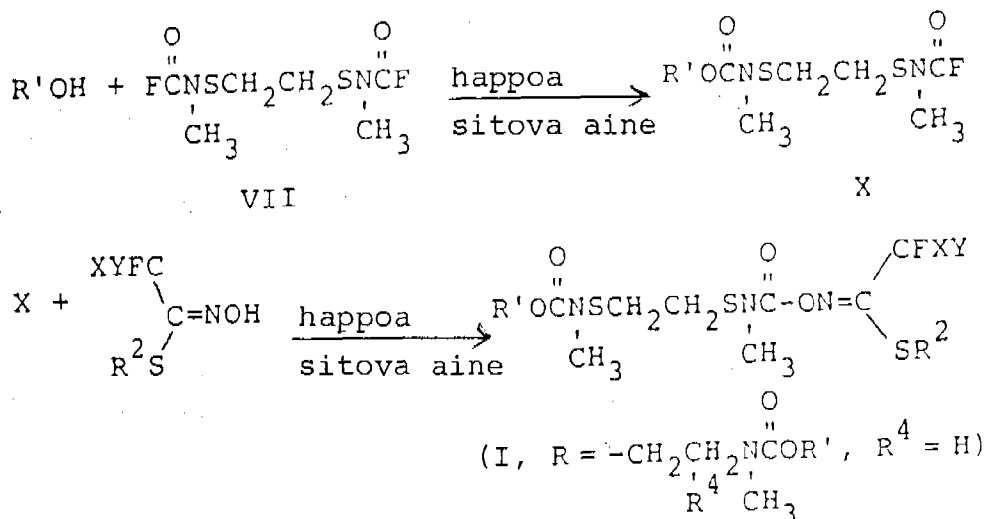
Reaktiokaavion E mukaisella reaktiolla saadut yhdisteet voidaan puhdistaa alalla tunnetuin menetelmin, kuten kiteyttämällä tai pylväskromatografialla tai muulla sopivalla menetelmällä.

Sellaisia kaavan Ia mukaisia yhdisteitä, joissa R on



ja R^4 on H, voidaan valmistaa reaktiokaaviossa F esitetyllä tavalla saattamalla yksi mooli kaavan $\text{R}'\text{OH}$ mukaista oksiimia tai fenolia reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa yhden moolin kanssa kaavan VII mukaista biskarbamoyylifluoridia, ja saattamalla sitten saatu kaavan X mukainen karbamoyylifluoridi-välituote (1 mooli) reagoimaan yhden moolin kanssa kaavan IV mukaista oksiimia happoa sitovan aineen läsnäollessa:

Reaktiokaavio F



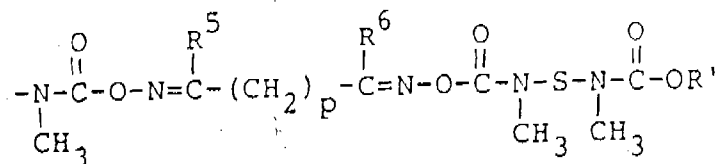
jossa X, Y, R², R', n ja m merkitsevät samaa kuin edellä.

Reaktiokaavion F esittämät reaktiot voidaan suorittaa inertissä orgaanisessa liuottimessa, kuten bentseenissä, toluenissa, ksyleeneissä, metyleenikloridissa, kloroformissa, etyleenidikloridissa, asetonissa, metyylietyyliketonissa, dioksaanissa, tetrahydrofuraanissa, asetonitriilissä tai dimetyyliformamidissa. Myös näiden liuottimien seoksia voidaan käyttää. Reaktio voidaan suorittaa lämpötilavälillä 0-100°C edullisesti 20-50°C. Paine ei ole kriittinen, ja sekä normaalipainetta alemmat että korkeammat paineet sopivat reaktion suoritukseen. Käytännöllisintä on suorittaa reaktio normaalipaineessa.

Reaktiokaavion F mukaisissa reaktioissa voi happoa sitovana aineena olla tertiäärinen orgaaninen amiini, kuten trimetyyliamiini, trietyyliamiini, N,N-dimetyylianiiliini tai pyridiini, tai epäorgaaninen emäs, kuten alkalimetalli- tai maa-alkalimetal-lihydroksidi, -karbonaatti, -bikarbonaatti tai alkoksidi, kuten natriummetoksidi tai kalium-tert-butoksidi.

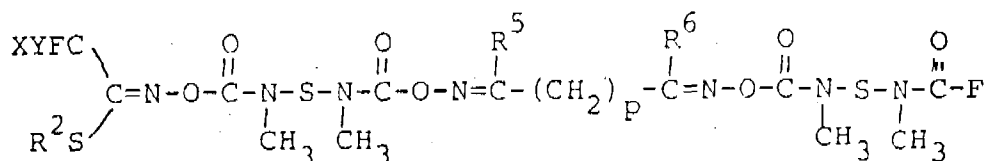
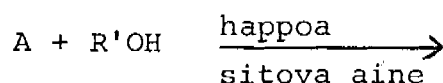
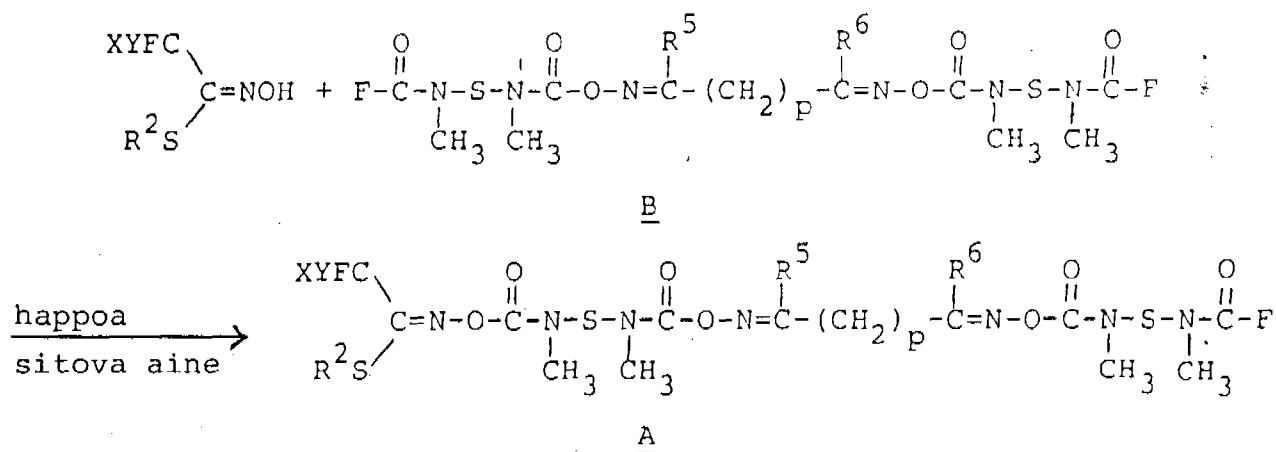
Reaktiokaavion F esittämällä reaktiolla saadut kaavan I mukaiset yhdisteet voidaan puhdistaa alalla tunnetuin menetelmin, kuten kiteyttämällä tai pylväskromatografialla tai muulla sopivalla menetelmällä.

Sellaisia kaavan Ia mukaisia yhdisteitä, joissa R on:



voidaan valmistaa reaktiokaavion G esittämällä tavalla:

Reaktiokaavio G:



Reaktiokaavion G esittämä reaktio on olennaisesti sama kuin reaktiokaavion D esittämä. Erona on vain R:n määritelmä ja käytetty kaavan B mukainen biskarbamoyylifluoridi-välituote (VII).

Kaavan II mukaisia happoestereitä voidaan valmistaa US-patenttijulkaisussa 3 576 834 kuvatulla menetelmällä saattamalla metyyli-isosyanaatti reagoimaan sopivan oksiimin kanssa.

Kaavan III mukaisissa yhdisteissä halogeeni on edullisesti kloori, koska nämä yhdisteet ovat hinnaltaan edullisimpia ja voidaan valmistaa sopivasti muuntamalla menetelmää, joka on kuvattu julkaisussa Journal of Heterocyclic Chemistry, 6, 629 (1969) etaani-1,2-disulfenyylikloridin valmistamiseksi. Kaavan III mukaiset yhdisteet, joissa Z on fluori, bromi tai jodi, ovat myös tunnettuja, ja voidaan valmistaa julkaisussa Synthesis, 11, 561-580 (1970) esitetyillä menetelmillä.

Sellaisia kaavan V mukaisia yhdisteitä, joissa n on 1 ja m on 0, voidaan valmistaa N-metyylikarbamoyylifluoridista ja rikkimonokloridista DE-patenttijulkaisussa no 2 654 249 ja BE-patenttijulkaisussa 848 914 kuvatulla tavalla.

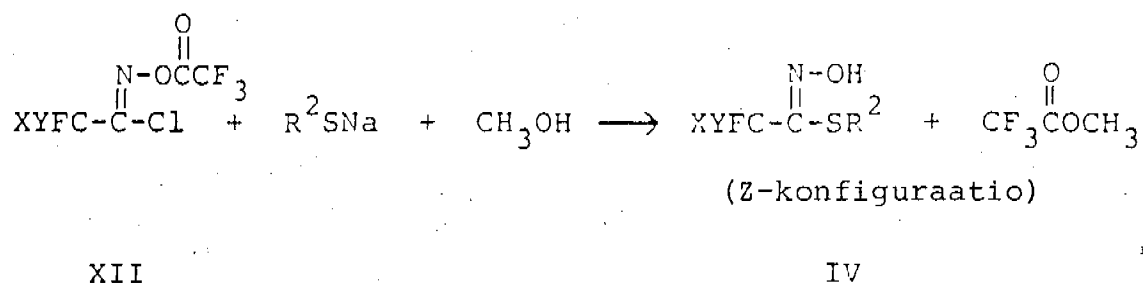
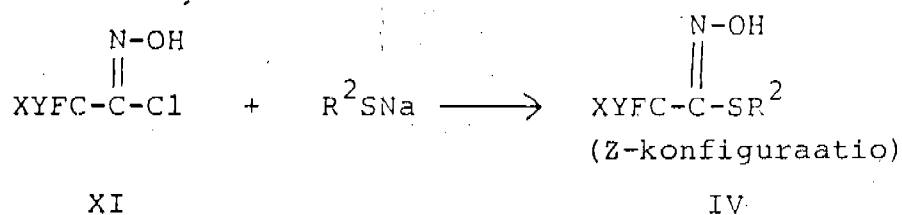
Sellaisia kaavan V mukaisia yhdisteitä, joissa n on 2 ja m on 0, voidaan valmistaa N-metyylikarbamoyylifluoridista ja rikkimonokloridista DE-patenttijulkaisussa 1 297 095 kuvatulla tavalla.

Sellaisia kaavan V mukaisia yhdisteitä, joissa n on 1 ja m on 1, voidaan valmistaa seuraavasti:

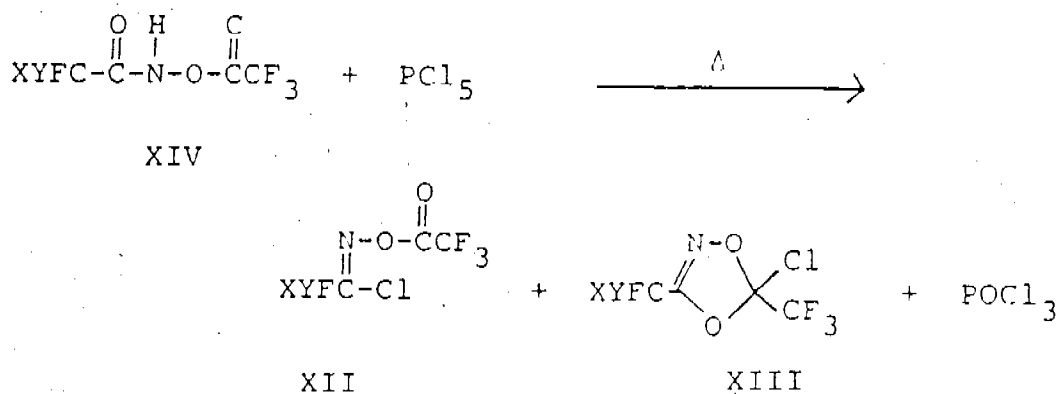
Tiobiskarbamoyylifluoridia (kuvattu BE-patenttijulkaisussa no 717 705) käsitellään vähintään yhdellä ekvivalentilla sopivaa hapetinta, kuten m-klooriperbentsoehappoa tai peretikkahappoa. Reaktio suoritetaan lämpötilavälillä $-10 - +60^{\circ}\text{C}$ sopivassa liuotimessa, kuten metyleenikloridissa tai kloroformissa. Reaktioaika on 0,5-72 tuntia.

Kaavan VII mukaisten yhdisteiden valmistus on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 127 605.

Sellaisia kaavan IV mukaisia oksiimeja, joilla on Z-konfiguraatio (S- ja O-atomit ovat toistensa suhteen cis-asennossa), valmistetaan saattamalla tiolin natriumsuola (R^2SNa) reagoimaan kaavan XI mukaisen asetohydroksamoyylikloridin tai kaavan XII mukaisen O-trifluoriasetyyli)hydroksamoyylikloridin kanssa metanolissa tai muussa sopivassa alkoholiliuottimessa.

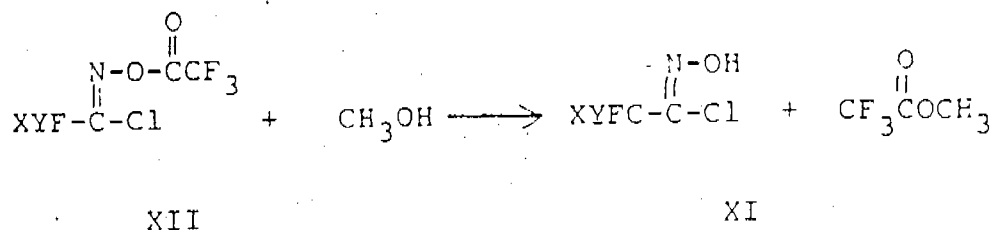


O-(trifluoriasetyyli)asetohydroksamoyyliklorideja (kaava XII) ja dioksaatsoleja (kaava XIII) valmistetaan kuumentamalla PCl_5 :n ja kaavan XIV mukaisen diasyylihydroksyyliamiinin seosta ja erottamalla tuotteet tislamalla:

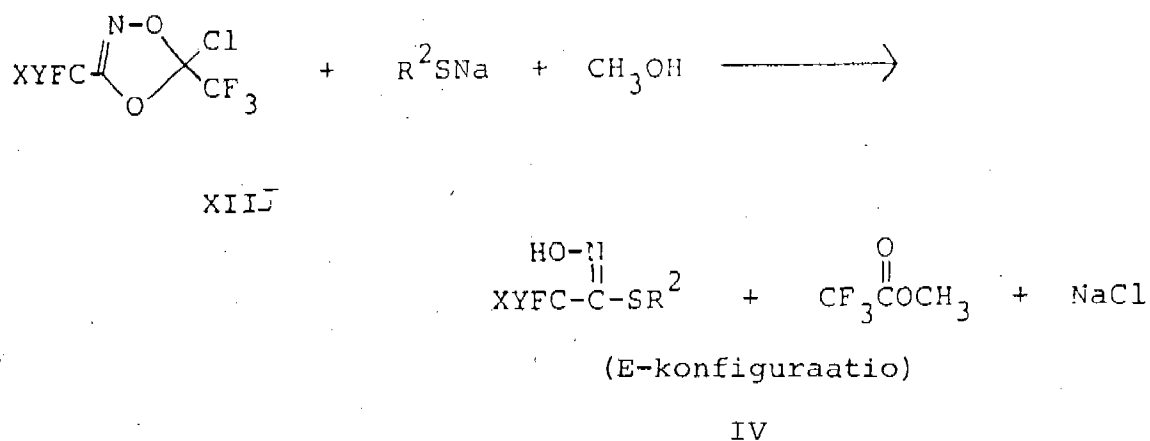


Kaavan XI mukaiset asetohydroksamoyylikloridit valmistetaan saat-

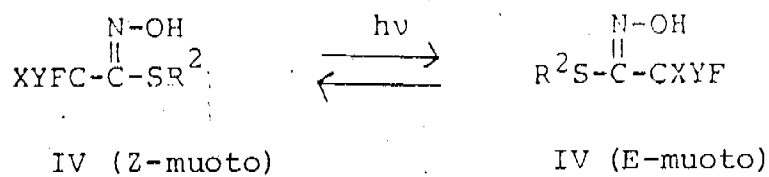
tamalla kaavan XII mukainen O-(trifluoriasetyyli)asetohydroksamoyylikloridi reagoimaan sopivan alkoholin, kuten metanolin kanssa ja erottamalla tuotteet tislaamalla:



Sellaisia kaavan IV mukaisia oksiimeja, joilla on E-konfiguraatio (S- ja O-atomit ovat toistensa suhteen cis-asennossa), valmistetaan saattamalla kaavan XII mukainen dioksatsoli reagoimaan edullisesti alhaisessa lämpötilassa (0- -100°C), kaavan R²SNa mukaisen tiolin natriumsuolan kanssa metanolissa tai muussa alkoholiliuotuksessa:



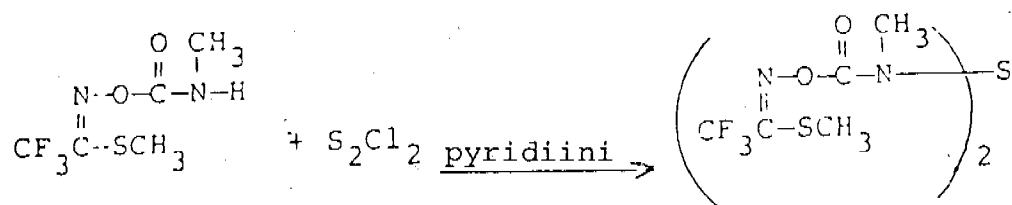
Vaihtoehtoisesti kaavan IV mukaisten yhdisteiden E- ja Z-muotojen seoksia voidaan valmistaa UV-säteilyttämällä jompaa kumpaa puhdasta isomeeriä, kunnes on saavutettu fotostationaarinen tila:



Seuraavissa esimerkeissä kaikki osat ovat paino-osia ja lämpötilat ovat Celsius-asteina, jollei muuta ilmoiteta.

Esimerkki 1

N,N-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imido-tiohappo/ dimetyyliesteri



Vastatislatus rikkimonokloridin (6,75 g, 0,05 mol) liuosta 50 ml:ssa dikloorimetaania lisättiin tipoittain ja sekoittaen S-metyyli-2,2,2-trifluori-N-(metyylikarbamoyylioksi)tioasetimiidaatin (21,62 g, 0,1 mol) ja pyridiinin (9,49 g, 0,12 mol) jäädytettyyn (0°) seokseen. Seosta sekoitettiin 3 tuntia 0°:ssa, sitten seos lämmitettiin huoneen lämpötilaan (25°) ja sitä sekoitettiin 17 tuntia. Reaktioseos kaadettiin veteen, ja vesiseos uutettiin dikloorimetaanilla. Uutteet pestiin vedellä, kuivattiin (MgSO₄) ja haihdutettiin alennetussa paineessa. Jäännös kiteytettiin heptaanista, jolloin saatiin 11,8 g (51 %) N,N'-/tiobis-/ (metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotiohapon/-dimetyyliesteriä värittöminä neulaisina, sp. 126-127°.

IR (KBr) 5,70 μm (C=O), 6,40 μm (C=N); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,62 ppm (q, J=1,4 Hz, 6H) ja 3,53 ppm (s, 6H); ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -63,8 ppm (q, J=1,4 Hz).

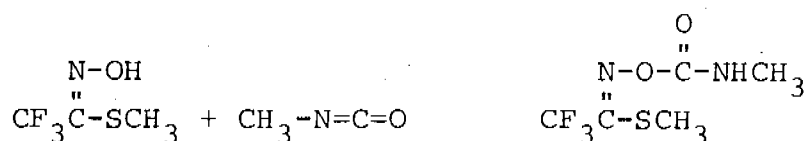
Analyysi kaavalle $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$

laskettu: C 25,97, H 2,62, F 24,65, N 12,12, S 20,80

saatu: C 26,00, H 2,54, F 24,71, N 12,11, S 21,28.

Edellä käytetyn välituotteen Z- ja E-isomeerit voidaan valmistaa seuraavasti:

A. S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-(metyylikarbamoyylioksi)tioasetimidaatti



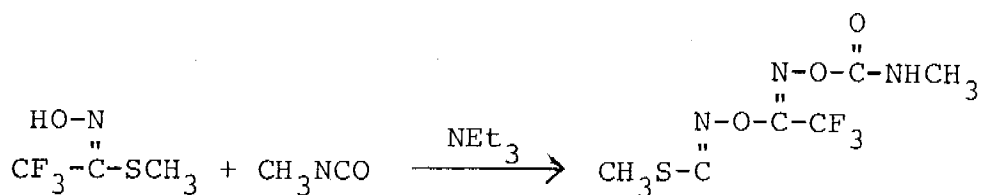
Metyyli-isosyanaatin (17,12 g, 0,3 mol) ja S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-(hydroksi)tioasetimidaatin (47,74 g, 0,3 mol) seosta kuumennettiin suljetussa lasiputkessa 100 $^\circ$:ssa höyryhauhteessa 17 tuntia. Putken sisältö tislattiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin 62,02 g (96 %) S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-(metyylikarbamoyylioksi)tioasetimidaattia värittömänä, viskoosisena nesteenä, kp 96 $^\circ$ (0,6 mm). $n_D^{25} = 1,4638$; IR (puhdas) 5,73 μm (C=O); ^{19}F NMR (CFCl_3) δ -64,6 ppm (q, J=1,2 Hz); ^1H NMR (CFCl_3) δ 2,63 ppm (q, J=1,2 Hz, 3H), 2,88 ppm (d, J=4,5 Hz, 3H) ja 6,47 ppm (NH).

Analyysi kaavalle $\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$,

laskettu: C 27,78, H 3,27, F 26,36, N 12,96, S 14,83

Saatu: C 27,69, H 3,36, F 26,52, N 12,87, S 14,82.

B. S-metyyli-(E)-2,2,2-trifluori-N-(metyylikarbamoyylioksi)tioasetimidaatti



S-metyyli-(E)-2,2,2-trifluori-N-hydroksiasetimidaatin (6,37 g, 0,04 mol) ja metyyli-isosyanaatin (2,28 g, 0,04 mol) seokseen lisät-

tiin yksi tippa trietyyliamiinia. Eksotermisen reaktion vuoksi reaktioseosta jäähdytettiin jäähauteessa. Reaktioseoksen jäähdyttyä se muuttui kiinteäksi. Kiteyttämällä kiinteä aine eetteristä saatiin 6,39 g (74 %) S-metyyli-(E)-2,2,2-trifluori-N-(metyylikarbamoyylioksi)tioasetimidaattia värittöminä kiteinä, sp. 83-85°. Vastaavalla menetelmällä valmistetun isomeerin analyysitulokset olivat seuraavat: IR (KBr) 5,77 μ m (C=O), 6,40 μ m (C=N); ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -65,9 ppm (s); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,50 ppm (s, 3H), 2,92 ppm (d, J=4 Hz, 3H) ja 5,65 ppm (NH).

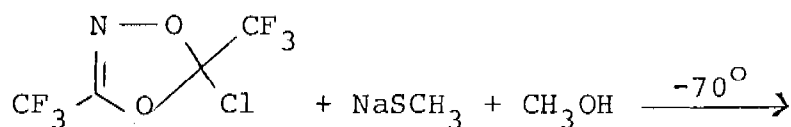
Analyysi kaavalle $\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$,

laskettu: C 27,78, H 3,27, N 12,96

saatu: C 28,06, H 3,38, N 13,01.

Kohdissa (A) ja (B) käytetyt hydroksi välituoteisomeerit saadaan seuraavasti:

C. S-metyyli-(E)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti

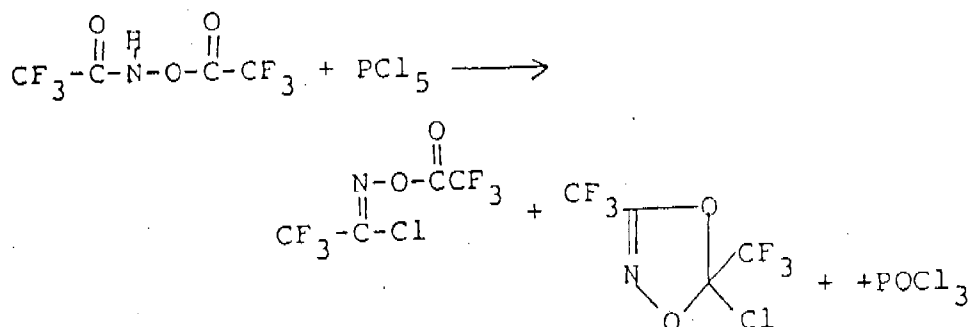


28 ml (0,56 mol) metaanitiolia tislattiin liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 9,2 g (0,4 mol) natriumia 300 ml:aan metanolia. Reaktioseos jäähdytettiin -70°:seen, ja siihen lisättiin tipoittain -70°:ssa tai sen alapuolella 97,4 g (0,4 mol) 2-kloori-2,5-bis(trifluorimetyyli)-1,3,4-dioksatsolia. Reaktioseos sai lämmetä 25°:seen ja sitä sekoitettiin 18 tuntia, sitten se suodatettiin suspendoituneen NaCl:n poistamiseksi. Suodos haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa, ja jäännös fraktiosublimoitiin 50°:ssa 5 mm paineessa. Ensimmäinen fraktio (5,21 g, 8 %) sisälsi 78 % E-isomeeria ja 22 % Z-isomeeria. Toinen fraktio (43,71 g, 69 %) sisälsi yli 99 % 2,2,2-trifluori-N-hydroksitioaset-imidaatin E-isomeeria, sp. 60-62° (analyysi ^{19}F NMR:llä).

Isomeerit voidaan erottaa tislaamalla. E-isomeerillä on alempi kiehumapiste, 112-113° (200 mm); sp. 52-55°.

^{19}F NMR (CDCl_3) δ -66,2 ppm (s); ^1H NMR δ 2,37 ppm (s). Z-isomeerilla on korkeampi kiehumapiste, 124-125 $^\circ$ (200 mm). Kuumennettaessa E-isomeeria pidemmän aikaa se muuttuu Z-isomeeriksi. Tislauksen kuluessa osa E-isomeerista isomeroitui.

2-kloori-2,5-bis(trifluorimetyyli)-1,3,4-dioksatsoli valmistettiin seuraavasti:



Epäpuhtaan N,O-bis(trifluoriasetyyli)hydroksyyliamiinin (433 g, 1,92 mol) ja fosforipentakloridin (433 g, 2,08 mol) seosta kuumennettiin varovasti kiinteän hiilidioksidin ja asetonin seoksella jäädytetyn (-78 $^\circ$) pystyjäädyttäjän alla kunnes seos muuttui nestemäiseksi ja HCl-kehitys lakkasi. Tislaamalla reaktioseos saatiin 49,28 g (11 %) 2-kloori-2,5-bis(trifluorimetyyli)-1,3,4-dioksatsolia värittömänä nesteenä, kp. 52-53 $^\circ$, $n_D^{25} = 1,3000$; IR (neste) 6,02 μm (C=N); ^{19}F NMR (CCl_3F) δ -68,0 ppm (s, 3F) ja -82,4 ppm (s, 3F); sekä 271,51 g (58 %) 2,2,2-trifluori-0-(trifluoriasetyyli)asetohydroksamoyylikloridia värittömänä nesteenä, kp. 83-84 $^\circ$; $n_D^{25} = 1,3272$; IR (neste) 6,12 μm (C=N) ja 5,4 μm (C=O); ^{19}F NMR (CCl_3F) δ 70,0 ppm (s, 3F) ja -74,1 ppm (s, 3F).

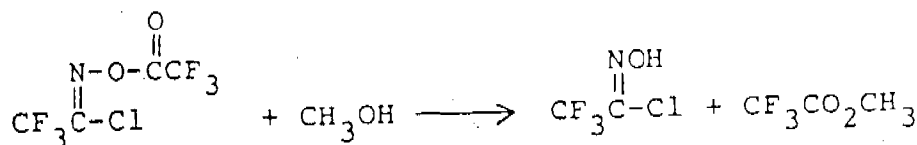
Analyysi kaavalle $\text{C}_4\text{ClF}_6\text{NO}_2$,

laskettu: C 19,73, Cl 14,56, F 46,82, N 5,75

saatu (dioksatsoli): C 19,95, Cl 14,07, F 46,57, N 5,68

saatu (hydroksamoyylikloridi): C 19,50, Cl 14,87, F 46,68, N 5,87.

Trifluoriasetohydroksamoyylikloridi valmistettiin trifluoriasetyyli johdannaisesta seuraavasti:



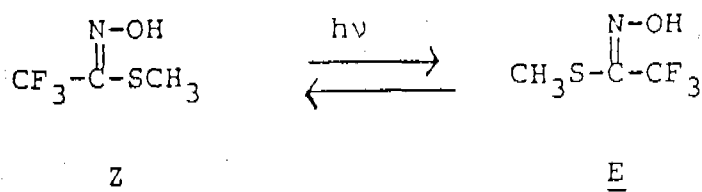
0°:seen jäädytettyyn 2,2,2-trifluori-O-(trifluoriasetyyli)-asetoksihydroksamoyylikloridiin (153 g, 0,63 mol) lisättiin tipoit-
tain 21,0 g (0,65 mol) metanolia. Reaktioseos sai lämmetä 25°:seen,
sitten siitä tislattiin metyyli-trifluoriasetaatti (kp 44°) ja
sitten 84,8 g (91 %) trifluoriasetohydroksamoyylikloridia värit-
tömänä nesteenä, kp. 90-91°. IR (neste) 6,11 μ m (C=N); ^{19}F NMR
(CFCl_3) δ -70,1 ppm (s).

Analyysi kaavalle $\text{C}_2\text{HClF}_3\text{NO}$,

laskettu: C 16,28, H 0,69, Cl 24,04, F 38,64, N 9,50

saatu: C 16,38, H 0,98, Cl 24,18, F 38,77, N 9,51.

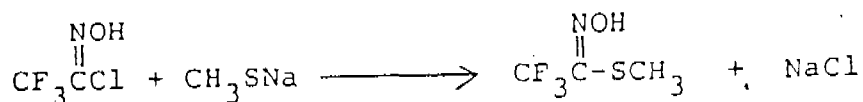
D. 2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatin isomeri-
sointi UV-säteilytyksellä



6-%:ista (Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatin
liuosta CDCl_3 :ssa säteilytettiin vesijäähdytteisen kvartsisuodat-
timen lävitse 450 W Hanovia® -elohopeakaarilampulla (keski-
paineinen). 2 tunnin säteilytyksen jälkeen saavutettiin fotosta-
tionaarinen tila, jossa oli 27 % E-isomeeria ja 73 % Z-isomeeria,
kuten ^{19}F -NMR-analyysi osoitti.

Säteilytettäessä 6-%:ista E-isomeerin liuosta CDCl_3 :ssa
samoissa olosuhteissa saavutettiin sama fotostationaarinen tila
20 minuutissa.

E. S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti



38 ml metaanitiolia (mitattu 0°C:ssa, 0,68 mol) tislattiin
liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 14,7 g (0,638 g-ato-

mia) natriumia 260 ml:aan metanolia. Saatu liuos jäähdytettiin 0° :seen, ja siihen lisättiin tipoitain alle 10° :seen lämpötilassa 94,1 g (0,638 mol) trifluoriasetohydraksamoyylikloridia. Reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 3 vrk, se suodattettiin NaCl:n poistamiseksi ja haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa. (Tällöin oli varottava sublimoinnin aiheuttamaa tuotehäviötä). Jäännös sublimoitiin $50-60^{\circ}$:ssa 0,5 mm paineessa, jolloin saatiin 84,71 g (83 %) S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaattia suurina, värittöminä kiteinä, sp. $52-54^{\circ}$. Samalla tavalla valmistettu näyte analysoitiin: IR (KBr) 3,05 μ m (OH) ja 6,22 μ m (C=N); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,53 ppm (m, 3H), 8,07 ppm (s, 1H); ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -66,6 ppm (q, J=1 Hz).

Röntgensäde kiderakennetutkimus osoitti kiteillä olevan Z-konfiguraatio, jossa S- ja O-atomit olivat cis-asennossa toistensa suhteen.

Analyysi kaavalle $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{NOS}$,

laskettu: C 22,64, H 2,53, F 35,82, N 8,80, S 20,15

saatu: C 22,65, H 2,40, F 35,73, N 8,85, S 20,47.

Saattamalla N,N'-tiobis/N-metyylikarbamoyylifluoridi/ (11,97 g) ja S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti (19,13 g) reagoimaan trietyyliamiinin (13,15 g) kanssa 175 ml:ssa tetrahydrofuraania 25° :ssa 2,5 tunnin ajan saatiin 21,36 g dimetyyli-N,N'-/tiobis(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatin/ Z,Z-isomeeria värittöminä kiteinä, sp. $126-127^{\circ}$.

Samanlaista reaktiota, jossa reaktanttina oli 72 % E-isomeeria ja 28 % Z-isomeeria sisältävä trifluorihydroksitioasetimidaatti, seurattiin ohutlevykromatografiolla. Reaktio oli päätynyt 30 minuutin kuluttua, ja siinä saatiin kolme uutta tuotetta. Reaktioseos haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa, ja kiinteä jäännös pestiin vedellä. Saatiin 12,56 g (95 %) valkeata kiteistä ainetta. Korkeapainestekromatografia-analyysi silikageelillä (eluointi 2,5 % etyyliasetaatia sisältävällä butyylikloridilla) osoitti tuotteen sisältävän 9 % Z,Z-isomeeria, 42 % E,Z-isomeeria ja 49 % E,E-isomeeria. Seos jaettiin komponentteikseen korkeapainestekromatografiolla silikageelillä eluoimalla

EtOAc/BuCl-seoksella, Z,Z-isomeeri eluoitui ensin, E,E-isomeeri sitten ja lopuksi W,Z-isomeeri.

E,E-isomeeri saatiin värittömänä kiteisenä aineena, sp. 99-101^o (kiteytys butyylikloridista); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -66,0 ppm (s); ¹H NMR (CDCl₃) δ 2,57 ppm (s, 6H), 3,49 ppm (s, 6H); IR (KBr) 5,65 μm (C=O), 6,38 (C=N).

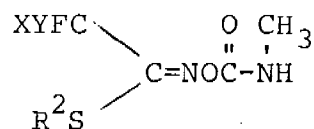
Analyysi kaavalle C₁₀H₁₂F₆N₄O₄S₃
laskettu: C 25,97, H 2,62, N 12,12
saatu: C 26,08, H 2,83, N 12,06.

E,Z-isomeeri saatiin värittömänä kiteisenä aineena, sp. 106-108^o (kiteytys heptaanista).

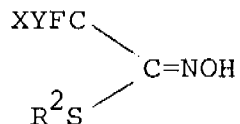
¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -63,7 ppm (q, J=1,4 Hz, 3F), -66,0 ppm (s, 3F); ¹H NMR (CDCl₃) δ 2,55 ppm (s, 3H), 2,61 ppm (q, J=1,4 Hz, 3H), 3,51 ppm (s, 6H); IR (KBr) 5,69 ja 5,76 μm (C=O), 6,41 μm (C=N).

Analyysi kaavalle C₁₀H₁₂F₆N₄O₄S₃,
laskettu: C 25,97, H 2,62, N 12,12,
saatu: C 26,33, H 2,68, N 12,13.

Esimerkin 1 mukaisella menetelmällä valmistettiin muista N-(metyylikarbamoyylioksi)tioasetimidaateista vastaavia tiobis-yhdisteitä reaktiokaavion A osoittamalla tavalla. Kaavan

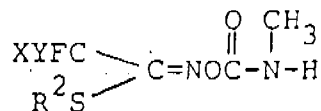


mukaisia tioasetimidaatteja saadaan metyyli-isosyanaatin reaktiossa ekvivalenttisen määrän kanssa S-substituoitua fluorattua N-hydrioksitioasetimidaattia, jolla on kaava



jossa X, Y ja R² merkitsevät samaa kuin edellä, ja isomeerilla on Z- ja/tai E-konfiguraatio. Reaktio suoritetaan inertissä orgaanisessa liuottimessa, kuten metanolissa, noin huoneen lämpötilassa. Seuraavassa taulukossa on tällä menetelmällä saatuja yhdisteitä.

Taulukko 1



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R²</u>	sp tai kp °C	Analyysi (saatu)		
				<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
H	H	CH ₃	sp 53-56	33,21	4,87	15,69
F	F	C ₂ H ₅	kp 116-8/0.3 mm	31,63	4,10	-----
F	F	C ₃ H _{7n}	kp 115-7/0.2 mm	34,70	4,82	11,44
F	F	C ₃ H ₇ (iso)	sp 75-7	34,19	4,45	11,31
F	F	C ₄ H ₉ (t)	kp 113-5/0.2 mm	37,37	5,21	10,58
F	F	CH ₂ CH=CH ₂	kp 117-9/0.2 mm	34,41	3,91	11,75
F	F	C ₆ H ₅	sp 88-90	42,99	3,19	9,95

Esimerkki 2

Metyyli-2,2,2-trifluori-N-/N-/N-(fluorikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/etaani-imidotioaatti

N,N'-tiobis(N-metyylikarbamoyylifluoridin) (3,86 g, 0,21 mol) ja metyyli-2,2,2-trifluori-N-hydroksietaani-imidotioaatin (2,94 g, 0,20 mol) liuokseen 25 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin tipoittain ja sekoittaen 25^o:ssa trietyyliamiinia (2,22 g, 0,22 mol). Lisäyksen päätyttyä reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Liuotin haihdutettiin tyhjössä ja jäännöksenä saatu beigenvärinen jauhe liuotettiin 30 ml:aan metyleenikloridia. Liuos pestiin vedellä, orgaaninen faasi kuivattiin MgSO₄:llä, suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin 5,49 g beigenväristä jauhetta. Saatu jauhe kiteytettiin 35 ml:sta klooributaania. Kiinteä aine suodatettiin ja suodos haih-

dutettiin, jolloin saatiin siirappimaista metyyli-2,2,2-trifluori-N-/N-/N-(fluorikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/etaani-imidotioaattia.

Tämä yhdiste on sellainen kaavan VI mukainen (reaktiokaa-
vio C) yhdiste, jossa $X=Y=F$, $R^2=CH_3$, $n=1$ ja $m=0$. Saattamalla
tämä yhdiste reagoimaan $R'OH$:n kanssa saadaan kaavan I mukainen
yhdiste, jossa R on



Esimerkki 3

N-/N-/N-(1-(metyylitio)etylideeniamino-oksikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluori-etaani-imidotiohappo, metyyliesteri

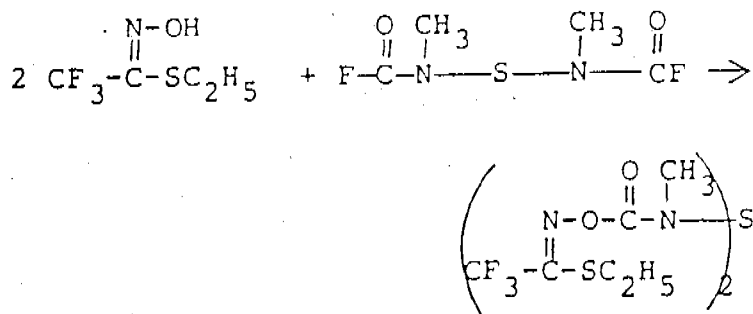
S-metyyli-2,2,2-trifluori-N-(hydroksi)tioasetimidaatin (1,47 g, 10 mmol) ja N-/N-/N-metyyli-N-(fluorikarbonyyli)amino-
tio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/etaani-imiditiohapon metyyli-
esterin (2,63 g, 9,9 mmol) liuokseen 25 ml:ssa tetrahydrofuraania
lisättiin tipoitain 1,11 g (1,53 mol, 11 mmol) trietyyliamiinia,
ja seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Liuotin
haihdutettiin alennetussa paineessa. Jäännöksenä saatu valkea
jauhe liuotettiin 20 ml:aan metyleenikloridia, ja liuos pestiin
20 ml:lla vettä. Orgaaninen faasi erotettiin, kuivattiin magne-
siumsulfaatilla ja haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa,
jolloin saatiin 3,02 g (75 %) raakatuotetta valkeana jauheena.
Kiteyttämällä uudelleen 27 ml:sta klooributaania saatiin 2,43 g
(61 %) N-/N-/N-(2-dimetyyliamino)-1-(metyylitio)-2-oksoetylidee-
niamino-oksikarbonyyli/-N-metyyliaminotio/-N-metyyliaminokarbonyy-
lioksi/-2,2,2-trifluorietaani-imidotiohapon metyyliesteriä, sp.
111-112°. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 3,53 ppm (s, N- CH_3), 3,50 (s, N- CH_3),
 δ 2,62 (q, $J=1,5$ Hz, S- CH_3 C- CF_3 :ssa), δ 2,42 (s, S- CH_3 C- CH_3 :
ssa), δ 2,32 (s, C- CH_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$) δ -63,74 ppm (s, $J_{F-H} \approx$
1,5 Hz).

Analyysi kaavalle $C_{10}H_{15}N_4O_4S_3F_3$,

laskettu: C 29,40, H 3,70, N 13,72

saatu: C 29,26, H 3,69, N 13,54.

Esimerkeissä kuvatuilla ja reaktiokaavioilla A-F esitetyillä menetelmillä voidaan valmistaa taulukoissa I-III olevat yhdisteet. Dietyyli-N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti/, Z,Z-isomeeri



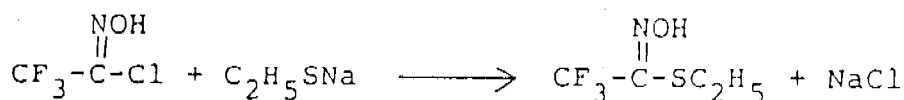
Trietyyliamiinin (3,0 g, 0,0296 mol) liuos 5 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin tipoittain ja sekoittaen N,N'-tiobis/N-metyylikarbamoyylifluoridin/ (2,5 g, 0,0136 mol) ja S-etyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatin (5,09 g, 0,0296 mol) O^o:seen jäähdytettyyn liuokseen 25 ml:ssa tetrahydrofuraania. Reaktioseos sai lämmetä 25^o:seen, sitä sekoitettiin 18 tuntia, sitten se haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa. Jäännös murskattiin, pestiin perusteellisesti vedellä (5,67 g, 85 %:n raakatuotesaanto) ja kiteytettiin heptaanista, jolloin saatiin 3,46 g (52 %) dietyyli-N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaattia/ värittöminä kiteinä, sp. 94-96^o. ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -64,0 ppm (s); ¹H NMR (CDCl₃) δ 1,38 ppm (t, J=7 Hz, 6H), 3,23 ppm (q, J=7 Hz, 4H), 3,56 ppm (s, 6H).

Analyysi kaavalle C₁₂H₁₆F₆N₄O₄S₃,

laskettu: C 29,38, H 3,29, F 23,24, N 11,42

saatu: C 29,30, H 3,18, F 23,88, N 11,60.

Edellä käytetty S-etyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti valmistettiin seuraavasti:



Etaanitiolia (26 ml, 0,35 mol) lisättiin tipoittain liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 6,9 g (0,3 mol) natriumia 100 ml:aan metanolia. Reaktioseos jäähdytettiin 0°:seen ja siihen lisättiin tipoittain 44,25 g (0,3 mol) trifluoriasetohydroksamoyylikloridia. Reaktioseos lämmitettiin 25°:seen, sitä sekoitettiin 16 tuntia, NaCl suodatettiin pois ja suodos tislattiin, jolloin saatiin 40,62 g (87,8 %) (Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaattia värittömänä nesteenä, kp. 64° (4 mm), joka muuttui värittömäksi kiinteäksi aineeksi, sp. 29-30°. IR (sula) 6,26 μ m (C=N); ^{19}F NMR (CCl_3F) δ -66,0 ppm (s); ^1H NMR (CCl_3F) δ 1,33 ppm (t, J=7 Hz, 3H), 3,17 ppm (q, J=7 Hz, 2H), 10,0 ppm (OH).

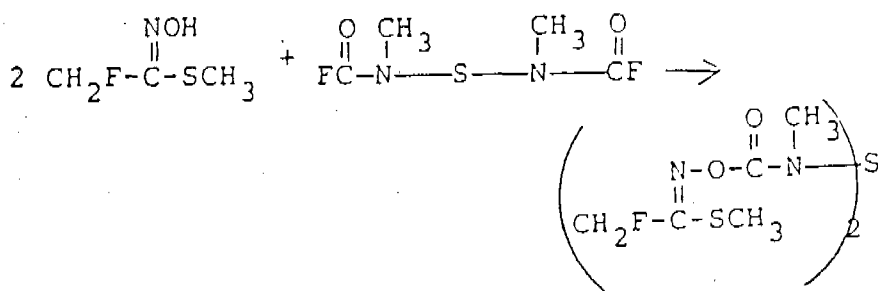
Analyysi kaavalle $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{NOS}$,

laskettu: C 27,74, H 3,49, F 32,92, N 8,09

saatu: C 27,83, H 3,64, F 32,96, N 8,23.

Esimerkki 5

Dimetyyli-N,N'-tiobis(metyyli-imino)karbonyylioksi bis-2-fluorietaani-imidotioaatti



Trietyyliamiinin (3,37 g, 0,0185 mol) liuos 10 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin tipoittain ja sekoittaen N,N'-tiobis-/N-metyylikarbamoyylyfluoridin/ (3,41 g, 0,0185 mol) ja S-metyyli-2-fluori-N-hydroksitioasetimidaatin (4,14 g, 0,034 mol) 25°:iseen liuokseen 40 ml:ssa tetrahydrofuraania. Seosta sekoitettiin 16 tuntia, jolloin siihen muodostui sakka. Sakka suodatettiin ja pestiin tetrahydrofuraanilla, jolloin saatiin 3,44 g valkeita kiteitä. Lisää tuotetta (1,36 g) saatiin haihduttamalla suodos kuiviin ja pesemällä jäännös vedellä ja eetterillä (raakatuotesaanto 72 %). Kiteyttämällä raakatuote klooributaanista saatiin 2,68 g dimetyyli-N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2-fluorietaani-imidotioaattia/ värittöminä kiteinä, sp. 144-146°.

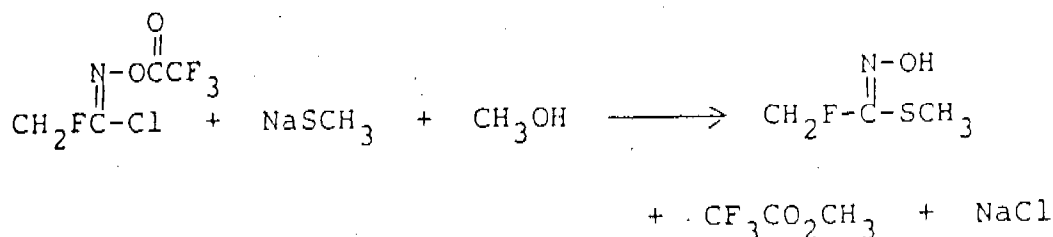
IR (KBr) 5,74 μm (C=O), 6,36 μm (C=N); ^{19}F NMR (DMSO_{d6}) δ -217,4 ppm (t, J=46 Hz); ^1H NMR (DMSO_{d6}) δ 2,60 ppm (s, 6H), 3,41 ppm (s, 6H), 5,41 ppm (d, J=46 Hz, 4H).

Analyysi kaavalle $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$,

laskettu: C 30,76, H 4,13, N 14,35

saatu: C 30,96, H 4,20, N 14,17.

Edellä olevassa reaktiossa käytetty S-metyyli-2-fluori-N-hydroksitioasetimidaatti valmistettiin seuraavasti:



Metaanitiolia (10 ml, 0,2 mol) tislattiin liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 1,68 g (0,073 mol) natriumia 50 ml:aan metanolia. Reaktioseos jäähdytettiin -10° :seen, ja siihen lisättiin tiptoittain 15,15 g (0,073 mol) 2-fluori-0-trifluori-asetyyliasetohydroksamoyylikloridia. Reaktioseos sai lämmetä 25° :seen, saostuneet suolat suodatettiin ja suodos tislattiin, jolloin saatiin 5,75 g (64 %) S-metyyli-2-fluori-N-hydroksitioasetimidaattia viskoosisena liuoksena, kp. $70-73^\circ$ (0,6 mm), joka muuttui värittömäksi kiinteäksi aineeksi, sp. $52-55^\circ$. ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -214,5 ppm (t, J=47 Hz); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,48 ppm (s, 3H), 5,13 ppm (d, J=47 Hz, 2H) ja 9,20 ppm (OH).

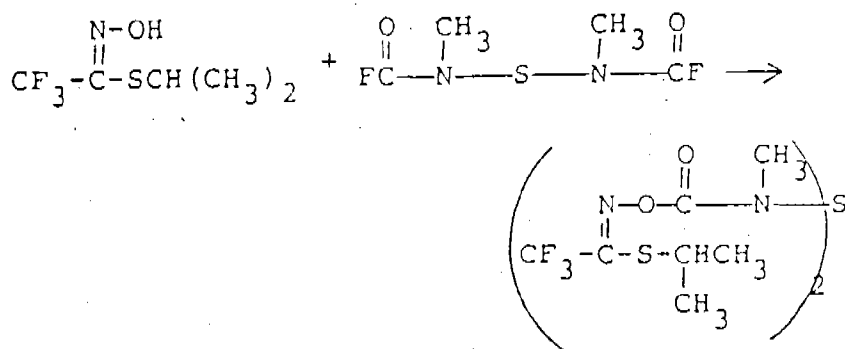
Analyysi kaavalle $\text{C}_3\text{H}_6\text{FNOS}$,

laskettu: C 36,03, H 4,91, F 15,43, N 11,38, S 26,04

saatu: C 35,97, H 5,01, F 15,37, N 11,47, S 25,89.

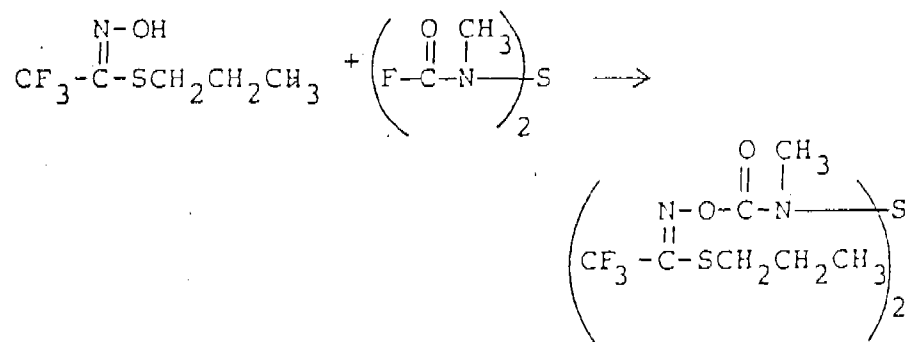
Esimerkki 6

Di-(1-metyylietyyli)-N,N'-tiobis(metyyli-imino)karbonyylioksi bis-2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti



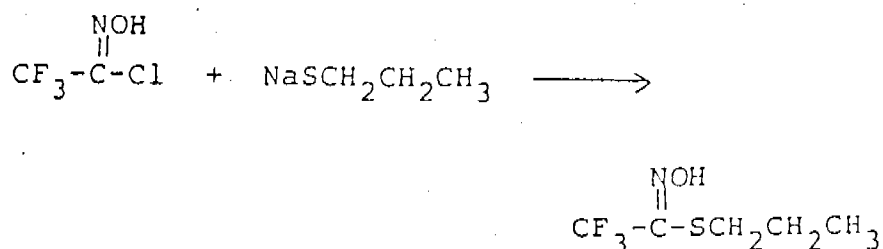
Esimerkki 7

Dipropyyli-N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis-
2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti/



Trietyyliamiinia (6,12 ml, 0,04 mol) lisättiin tipoittain S-propyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatin (7,48 g, 0,04 mol) ja N,N'-tiobis/N-metyylikarbamoyylifluoridin/ (3,68 g, 0,02 mol) liuokseen tetrahydrofuraanissa. Reaktioseosta sekoitettiin 2,5 tuntia, se haihdutettiin kuiviin ja jäännös liuotettiin CH_2Cl_2 :een. Liuos pestiin vedellä, kuivattiin (MgSO_4) ja haihdutettiin kuiviin. Saatiin 8,5 g dipropyyli-N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaattia/viskoosisena keltaisena siirappina, $n_D^{25} = 1,4880$; ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -63,9 ppm (s); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1,08 ppm (t, 6H), 1,68 (m, 4H), 3,17 ppm (t, 2H), 3,55 ppm (s, 6H).

Edellä käytetty S-propyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti valmistettiin seuraavasti:



1-propaanitiolia (15,23 g, 0,2 mol) lisättiin tipoittain liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 4,14 g (0,18 mol)

natriumia 60 ml:aan metanolia. Reaktioseos jäähdytettiin 0°:seen, ja siihen lisättiin tipoittain 26,55 g (0,18 mol) trifluoriaseto-hydroksamoyylikloridia. Reaktioseos sai lämmetä 25°:seen, ja sitä sekoitettiin 18 tuntia, se suodatettiin NaCl:n poistamiseksi ja suodos tislattiin, jolloin saatiin 28,93 g (86 %) S-propyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaattia värittömänä liuoksena, kp. 61° (1,4 mm). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -65,7 ppm (s); ^1H NMR (CDCl_3) δ 1,02 ppm (t, J=7 Hz, 3H), 1,62 ppm (m, 2H), 3,10 ppm (t, J=7 Hz, 2H) ja 9,82 ppm (OH).

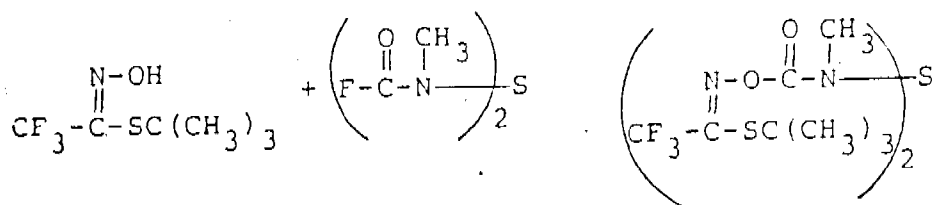
Analyysi kaavalle $\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_3\text{NOS}$,

laskettu: C 32,08, H 4,31, F 30,45, N 7,48, S 17,13

saatu: C 32,04, H 4,42, F 30,58, N 7,71, S 17,32.

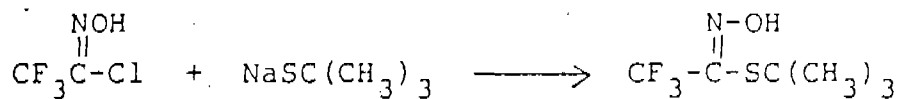
Esimerkki 8

Bis(1,1-dimetyylietyyli)-N,N'-/tiobis/(metyyli)imino)karbo-
nyylioksi//-bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti/



Trietyyliamiinia (6,12 ml, 0,04 mol) lisättiin tipoittain S-(1,1-dimetyylietyyli)-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatin (8,05 g, 0,04 mol) ja N,N'-tiobis/N-metyylikarbamoyyli-fluoridin/ (3,68 g, 0,02 mol) liuokseen 50 ml:ssa tetrahydrofu-raania. Reaktioseosta sekoitettiin 2,5 tuntia, se haihdutettiin kuiviin ja jäännös liuotettiin CH_2Cl_2 :een, liuos pestiin vedellä, kuivattiin (MgSO_4) ja haihdutettiin kuiviin. Saatiin 8,0 g bis-(1,1-dimetyylietyyli)-N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//-bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaattia/ viskoosisena siirappina, $n_D^{25} = 1,473$.

Edellä käytetty S-(1,1-dimetyylietyyli)-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti valmistettiin seuraavasti:



2-metyyli-2-propaanitiolia (18,04 g, 0,2 mol) lisättiin tipoittain liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 4,14 g (0,18 mol) natriumia 60 ml:aan metanolia. Reaktioseos jäähdytettiin 0^o:seen, ja siihen lisättiin tipoittain 26,55 g (0,18 mol) trifluoriasetohydroksamoyylikloridia. Reaktioseos sai lämmetä 25^o:seen ja sitä sekoitettiin 18 tuntia, se suodatettiin NaCl:n poistamiseksi, ja suodos tislattiin, jolloin saatiin 29,19 g (81 %) S-(1,1-dimetyylietyyli)-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaattia värittömänä nesteenä, kp. 55^o (1,7 mm). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -67,6 ppm (s); ¹H NMR δ 1,51 ppm (s, 9H) ja 9,70 ppm (OH).

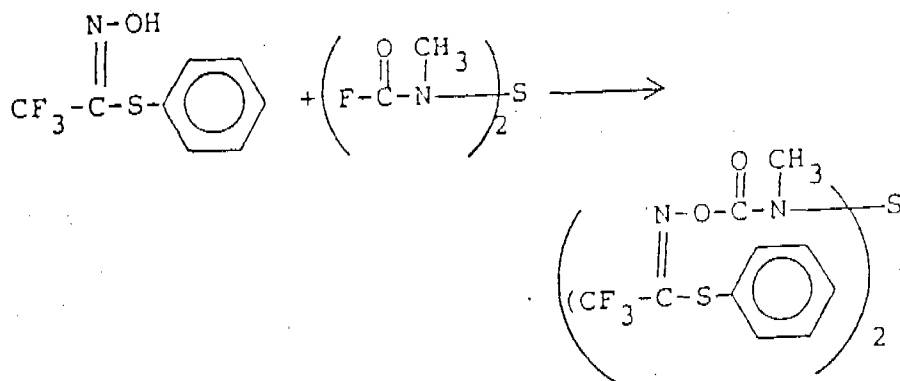
Analyysi kaavalle C₆H₁₀F₃NOS,

laskettu: C 35,81, H 5,01, F 28,33, N 6,96, S 15,94

saatu: C 35,80, H 5,16, F 28,23, N 6,65, S 15,87.

Esimerkki 9

Difenyyli-N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis-/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti/, Z,Z-isomeeri

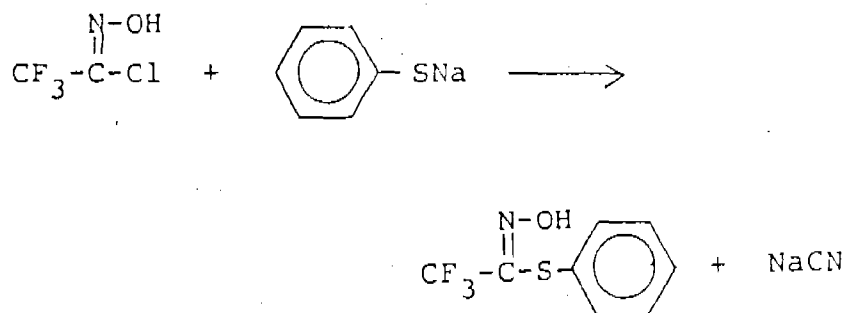


Trietyyliamiinia (4,05 g, 0,04 mol) lisättiin tipoittain N,N'-tiobis/N-metyylikarbamoyylifluoridin/ (3,69 g, 0,02 mol) ja S-fenyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatin (8,85 g, 0,02 mol) O^o:iseen liuokseen 50 ml:ssa tetrahydrofuraania. Reaktio-

seosta sekoitettiin 25^o:ssa 2 tuntia, sitten se haihdutettiin kuiviin. Jäännös murskattiin, pestiin vedellä ja kiteytettiin heptaanista, jolloin saatiin 9,19 g (78 %) difenyyli-N,N'-/tiobis-/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imido-tioaattia/ värittöminä kiteinä, sp. 98-100^o. IR (KBr) 5,56 μ m (C=O), 6,38 μ m (C=N); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -62,4 ppm (s); ¹H NMR (CDCl₃) δ 3,55 ppm (s, 3H) ja 7,3-7,9 ppm (m, 5H).

Analyysi kaavalle C₂₀H₁₆F₆N₄O₄S₃,
laskettu: C 40,95, H 2,75, N 9,55
saatu: C 40,88, H 2,80, N 9,57.

S-fenyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti valmistettiin seuraavasti:

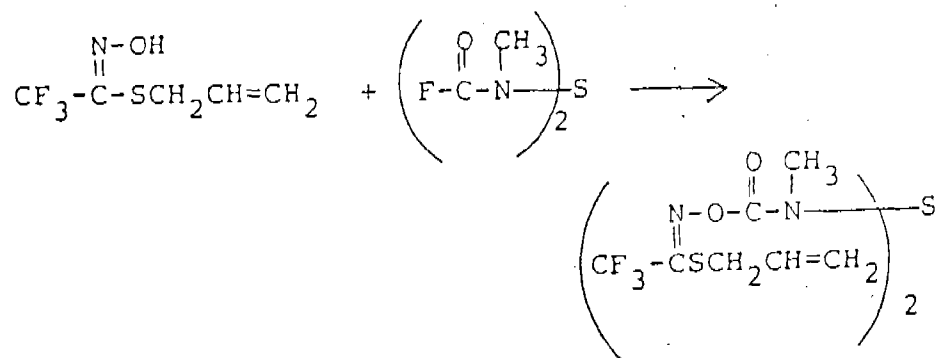


Tiofenolia (11,02 g, 0,1 mol) lisättiin liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla 2,3 g (0,1 mol) natriumia 50 ml:aan metanolia. Reaktioseos jäähdytettiin 0^o:seen, ja siihen lisättiin tiipoittain 14,75 g (0,1 mol) trifluoriasetohydroksamoyylikloridia. Reaktioseos sai lämmetä 25^o:seen, ja sitä sekoitettiin 18 tuntia, sitten se suodatettiin. Suodos haihdutettiin kuiviin ja jäännös kiteytettiin heksaanista, jolloin saatiin 16,3 g (74 %) S-fenyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaattia värittöminä kiteinä, sp. 64-66^o. IR (KBr) 3,07 μ m (OH) ja 6,23 μ m (C=N); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -63,9 ppm (s); ¹H NMR (CDCl₃) δ 7,2-7,8 ppm (m, 5H) ja 9,9 ppm (OH).

Analyysi kaavalle C₈H₆F₃NOS,
laskettu: C 43,43, H 2,73, N 6,33
saatu: C 43,04, H 2,82, N 6,12.

Esimerkki 10

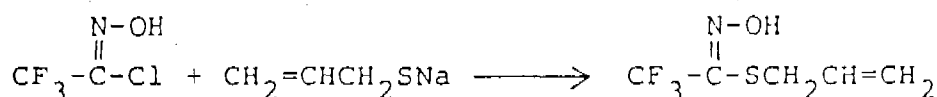
Di (2-propenylyli) -N,N'-/tiobis/ (metyyli-imino) karbonyyli-
oksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti/, Z,Z-isomeeri



Trietyyliamiinia (2,03 g, 0,02 mol) lisättiin tipoittein S-(2-propenylyli)-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatin (3,7 g, 0,02 mol) ja N,N'-tiobis/N-metyylikarbamoyylifluoridin/ (1,85 g, 0,01 mol) O⁰:iseen liuokseen 25 ml:ssa tetrahydrofuraania. Reaktioseosta sekoitettiin 25⁰:ssa 2 tuntia, sitten se haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa. Jäännös murskattiin, pestiin vedellä ja kiteytettiin heptaanista, jolloin saatiin 2,70 g (53 %) di-(2-propenylyli)-N,N'-/tiobis-/ (metyyli-imino)-karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaattia/, Z,Z-isomeeri, värittöminä kiteinä, sp. 103-105⁰. ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -64,0 ppm (s); ¹H NMR (CDCl₃) δ 3,56 ppm (s, 3H), 3,87 ppm (d, J=6 Hz, 2H) ja 5,1-6,2 ppm (m, 3H).

Analyysi kaavalle C₁₄H₁₆F₆N₄O₄S₃,
 laskettu: C 32,68, H 3,14, N 10,89
 saatu: C 32,89, H 3,18, N 11,00.

Edellä käytetty S-(2-propenylyli)-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaatti valmistettiin seuraavasti:



Allyylimerkaptaania (13 ml 70-%:isen puhdasta, 0,11 mol) lisättiin tipoittein liuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla

2,3 g (0,1 mol) natriumia 50 ml:aan metanolia. Reaktioseos jäähdytettiin 0^o:seen, ja siihen lisättiin tipoittain 14,75 g (0,1 mol) trifluoriasetohydroksamoyylikloridia. Reaktioseosta sekoitettiin 25^o:ssa 18 tuntia, siitä suodatettiin pois NaCl. Suodos tislattiin, jolloin saatiin 7,5 g väritöntä öljyä, kp. 62-68^o (1,6 mm). Seisotettaessa öljystä erottui geelimäisiä hiukkasia, jotka erotettiin linkoamalla, jolloin päällä olevana nesteenä saatiin 6,8 g S-(2-propenyyl)-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksitioasetimidaattia. ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -66,5 ppm (s); ¹H NMR (CDCl₃) δ 2,91 ppm (d, J=5 Hz, 3H), 3,13 ppm (s, 6H) ja 6,57 ppm (NH).

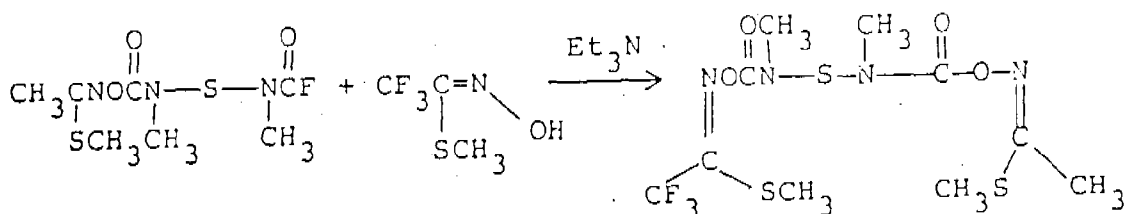
Analyysi kaavalle C₅H₁₀F₃N₃O₂,

laskettu: C 32,43, H 3,27, N 7,57

saatu: C 32,32, H 3,37, N 7,77

Esimerkki 11

N-/N-/N-(1-(metyylitio)etylideniamino-oksikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluorietaani-imidotiohappo, metyyliesteri



Metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksietaani-imidotioaatin (1,47 g, 10 mmol) ja N-/N-/N-metyyli-N-(fluorikarbonyyli)-amino-tio/-N-metyyliaminokarbonyylioksietaani-imidotiohapon metyyliesterin (2,63 g, 9,8 mmol) liuokseen 25 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin tipoittain 1,11 g (1,53 ml, 11 mmol) trietyyliamiinia, ja seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 18 tuntia. Liuotin haihdutettiin alennetussa paineessa, jäännöksenä saatu valkea jauhe liuotettiin 20 ml:aan metyleenikloridia, ja liuos pestiin 20 ml:lla vettä. Orgaaninen faasi erotettiin, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa, jolloin saatiin 3,02 g (75 %) valkeata jauhemaista raakatuotetta. Kiteyttämällä 27 ml:sta klooributaania saatiin 2,43 g (61 %)

metyyli-N-/N-/N-(1-(metyyilitio)etylideeniamino-oksikarbonyyli)-N-metyyliamino/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluori-etaani-imidotioaattia värittäminä kiteinä, sp. 111-112°. ^1H NMR (CDCl_3) δ 3,53 ppm (s, N-CH₃), δ 3,53 ppm (s, N-CH₃), δ 3,50 (s, N-CH₃), δ 2,62 (q, J=1,5 Hz, SCH₃ C-CF₃:ssa), δ 2,42 (s, S-CH₃:ssa) δ 2,32 (s, C-CH₃). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -63,74 ppm (q, J_{F,H}=15 Hz)

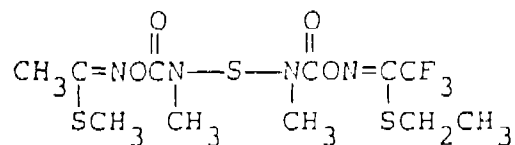
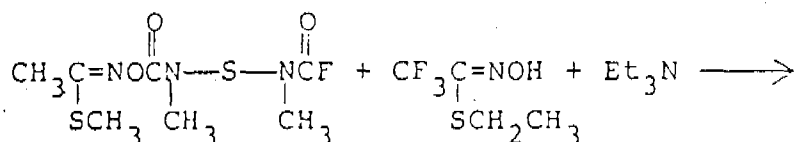
Analyysi kaavalle C₁₀H₁₅N₄O₄S₃F₃,

laskettu: C 29,40, H 3,70, N 13,72

saatu: C 29,26, H 3,69, N 13,54.

Esimerkki 12

N-/N-/N-(1-(metyyilitio)etylideeniamino-oksikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluori-etaani-imidotiohappo, etyyliesteri



N-/N-/N-metyyli-N-(fluorikarbonyyli)aminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/etaani-imidotiohapon metyyliesterin (0,94 g, 3,5 mmol) ja etyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksietaani-imidotioaatin (0,54 g, 3,33 mmol) liuokseen 10 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin tipoittein 0,5 ml (3,6 mmol) trietyyliamiinia. Liuosta sekoitettiin tunnin ajan, sitten se haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa, jäännöksenä saatu öljy liuotettiin CH₂Cl₂:een, liuos pestiin vedellä, kuivattiin ja haihdutettiin. Saatu viskoosinen aine kiteytyi seisotettaessa lähes valkeana kiteisenä aineena. Se kiteytettiin uudelleen 20 ml:sta heptaania, jolloin saatiin 0,52 g (40 %) valkeata kiteistä etyyli-N-/N-/N-(1-metyyyilitio)etylideeniamino-oksikarbonyyli)-N-metyyliaminokarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluori-etaani-imidotioaattia, sp. 97-98°. ^1H NMR (CDCl_3) δ 1,37 ppm (t, 3H), δ 2,32 (s, 3H, CCH₃), δ 2,43 (s, 3H, SCH₃), δ 2,43 (s, 3H, SCH₃),

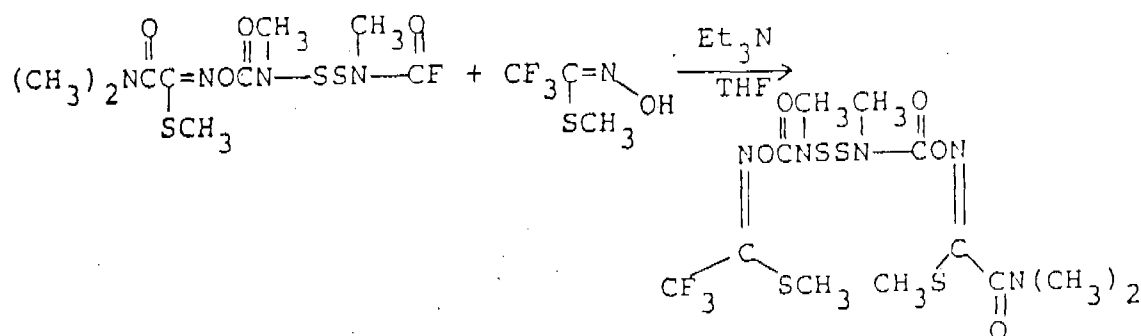
δ 3,22 (q, 2H), δ 3,5 (s) ja δ 3,53 (s) yhdessä 6H, SNCH_3 :t.
 ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -64,06 ppm.

Analyysi kaavalle $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$,

laskettu: C 31,27, H 4,06, N 13,26

saatu: C 31,56, H 4,13, N 13,33.

N-/N-/N-/2-(dimetyyliamino)-1-metyylitio-2-oksoetylideni-
 amino-oksikarbonyyli/-N-metyyliaminotidio/-N-metyyliaminokarbo-
 nylioksi/-2,2,2-trifluorietaani-imidotiohappo, metyyliesteri



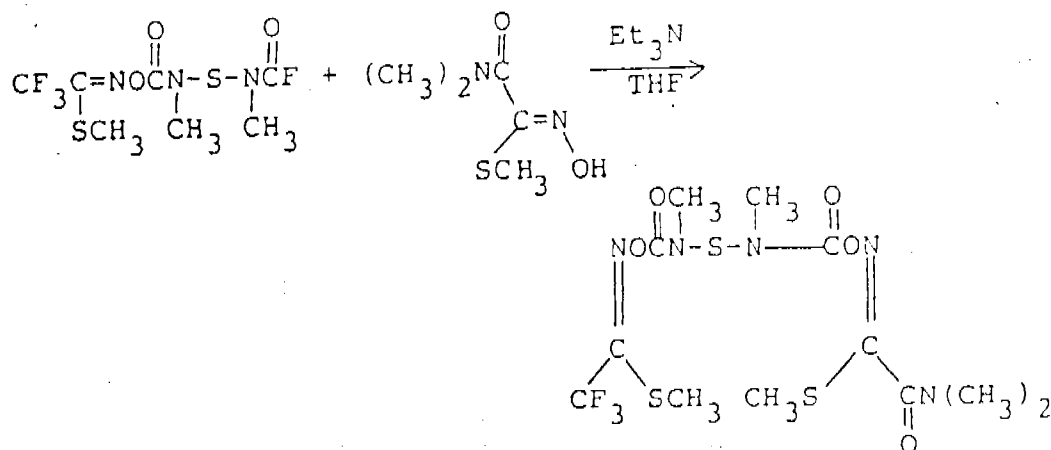
Metyyli-N-/N-/N-metyyli-N-(fluorikarbonyyli)aminoditio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2-(dimetyyliamino)-2-oksoetaani-imidotioaatin (3,76 g, 10,5 mmol) ja S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksietaani-imidotioaatin (1,47 g, 10 mmol) hienoon suspensioon 50 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin tipoitain 1,11 g (11 mmol, 1,53 ml) trietyyliamiinia, ja seosta sekoitettiin 18 tuntia, jolloin suurin osa kiinteistä aineista oli liuennut. Liuos haihdutettiin kuiviin. Vaaleankeltaiseen haihdutusjäännökseen lisättiin klooributaania, ja liukenematta jääneet sivutuotteen kiteet suodatettiin pois. Suodos haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin 3,42 g metyyli-N-/N-/N-/2-(dimetyyliamino)-1-metyylitio-2-oksoetylideeniamino-oksikarbonyyli/-N-metyyliaminoditio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluorietaani-imidotioaattia vaaleankeltaisena läpikuultavana kumina. ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,34 ppm (s, 3H), 2,70 ppm (q, $J=1,5$ Hz, 3H), 3,05 ppm (s, 3H), 3,12 ppm (s, 3H), 3,40 ppm (s, 3H) ja 3,40 ppm (s, 3H).

Analyysi kaavalle $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_4$, laskettu m/e: 278,9743

mitattu m/e: 278,9531.

Esimerkki 14

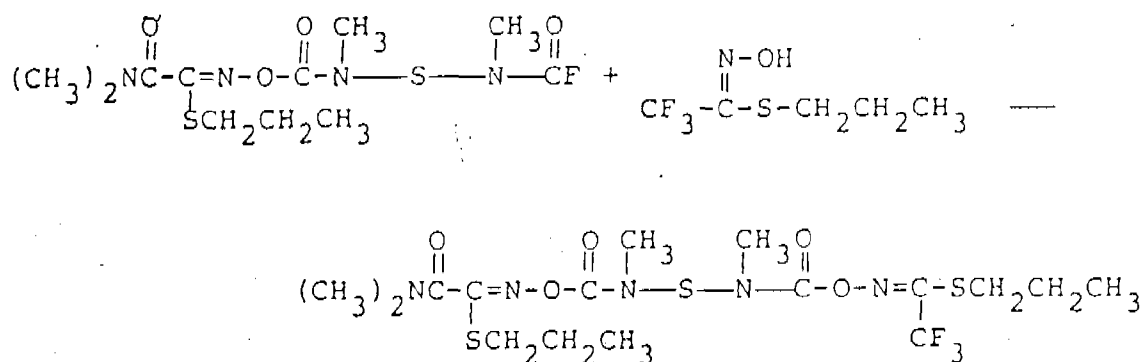
N-/N-/N-(2-dimetyyliamino-1-(metyylitio)-2-oksietylideeni-
amino-oksikarbonyyli/-N-metyyliaminotio/-N-metyyliamino-
karbonyylioksi/-2,2,2-trifluorietaani-imidotiohappo,
metyyliesteri



Metyyli-N-/N-/N-metyyli-N-(fluorikarbonyyli) aminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2-trifluorietaani-imiditioaatin (0,15 g, 0,5 mmol) ja metyyli-2-(N-dimetyyliaminokarbonyylioksi)-N-hydroksimetaani-imidotiohapon (0,08 g) liuokseen 2 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin tipoittein 0,076 ml trietyyliamiinia, ja seoksen annettiin seistä yön yli. Tetrahydrofuraani haihdutettiin, ja jäännös liuotettiin metyleenikloridiin, liuos pestiin vedellä, kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin värittömänä lasina 0,23 g metyyli-N-/N-/N-(2-dimetyyliamino)-1-(metyylitio)-2-oksoetylideeniamino-oksikarbonyyli/-N-metyyliaminotio/-2,2,2-trifluorietaani-imidotioaattia. ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -63,74 ppm (q).

Esimerkki 15

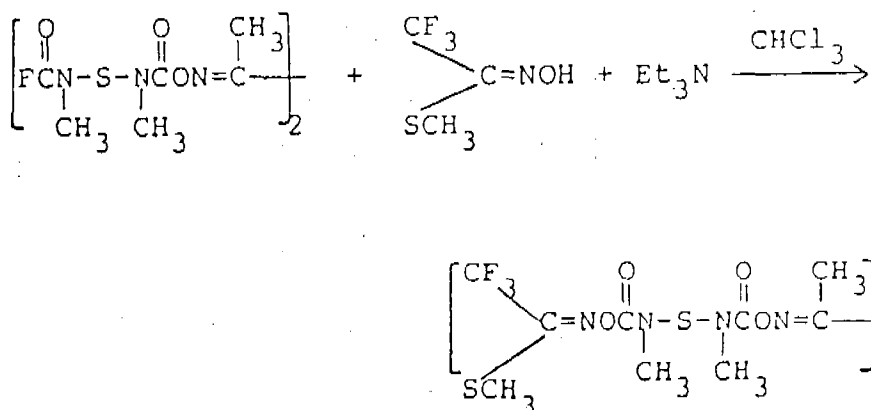
Propyyli-2-(dimetyyliamino)-N-/N-metyyli-N-/N-metyyli-N-
//2,2,2-trifluori-1-(propyylitio)etylideni/amino-oksikarbo-
nyyli/aminotio/aminokarbonyylioksi/-2-oksoetaani-imidotio-
aatti



Propyyli-2-(dimetyyliamino)-N-/N-/N-metyyli-N-(fluorikarbonyyli)-aminotio/-N-metyyliaminokarbonyylioksi/-2-oksoetaani-imidotioaatin (2,90 g, 0,008 mol) ja S-propyyli-(Z)-N-hydroksitioasetimiidaatin (1,49 g, 0,008 mol) liuokseen 10 ml:ssa tetrahydrofuraania lisättiin 1,53 ml (0,008 mol) trietyyliamiinia, ja reaktioseosta sekoitettiin 24 tuntia, sitten se haihdutettiin kuiviin. Jäännös liuotettiin CH_2Cl_2 :een, liuos pestiin vedellä, kuivattiin (MgSO_4) ja haihdutettiin, jolloin saatiin hunajanväristä öljyä. Preparatiivisella korkeapainenestekromatografialla saatiin 1,4 g tuotetta värittömänä öljynä. ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -63,94 ppm (s).

Esimerkki 16

Dimetyyli-N,N'-/2,3-butaanidiylideenibis/nitrilo-oksi-
karbonyyli-(N-metyyli-imino)tio-(N-metyyli-imino)karbonyy-
lioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti/

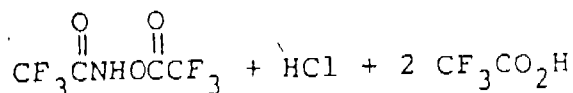
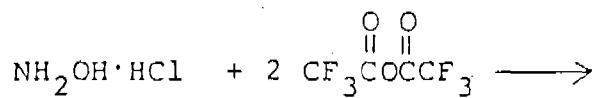


Yllä olevan difluoridin (2,22 g, 5 mmol) kloroformisuspension (50 ml kloroformia) ja S-metyyli-(Z)-2,2,2-trifluori-N-hydroksietaani-imidotioaatin (1,47 g, 10 mmol) seokseen lisättiin ti-

poittain 1,53 ml (1,11 g, 0,011 mmol) trietyyliamiinia, ja seosta sekoitettiin 20 minuuttia. Liuotin haihdutettiin, beigenvärinen jauhemainen jäännös liuotettiin CH_2Cl_2 :een, liuos pestiin vedellä, uutettiin, kuivattiin ja haihdutettiin kuiviin. Saatu vaaleanbeigenvärinen jauhe kiteytettiin 30 ml:sta klooributaania, jolloin saatiin otsikon yhdistettä valkeana jauheena, sp. 167-169°, 189 g (1. erä) ja 0,29 g (toinen erä), sp. 160-162°. ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,38 (s, 6H, C- CH_3 :t), δ 2,63 (q, 6H, S- CH_3 :t), δ 2,61 (s) ja δ 2,65 (s) (yhdessä 12H, N- CH_3 :t). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -63,72, CF_3 liittyneenä SCH_3 :een.

Analyysi kaavalle $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$,
laskettu: C 29,91, H 3,35, N 15,50
saatu: C 31,30, H 3,58, N 15,32

Uusien keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistuksessa väli-
tuotteina esimerkeissä 11-16 käytettyjä yhdisteitä:

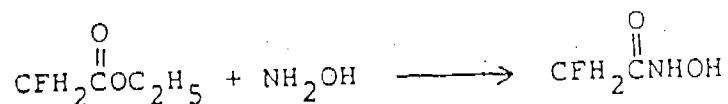


Trifluorietikkahappoanhydridiä (928 g, 4,4 mol) lisättiin tipoittain jauhemaiseen hydroksyyliamiinihydrokloridiin (140 g, 2 mol) sellaisella nopeudella, ettei HCl-kehitys tapahtunut liian kiivaasti. Reaktioastia oli varustettu -78°:seen jäädytetyllä (hiilihappolumiasetoni) pystyjäädyttäjällä, jotta kehittynyt HCl ei veisi mukanaan trifluorietikkahappoanhydridiä. Reaktio-seosta sekoitettiin yön yli, sitten se haihdutettiin kuiviin alen-
netussa paineessa. Valkea haihdutusjäännös murskattiin ja kuivat-
tiin tyhjöeksikkaattorissa P_2O_5 :n yllä, jolloin saatiin 373,73 g
(83 %) epäpuhdasta N,O-bis(trifluoriasetyyli)hydroksyyliamiinia.
Kiteytettäessä näyt metyleenikloridista saatiin värittömiä ki-
teitä, sp. 40-50°. IR (nujol) 5,41 ja 5,86 μm ; ^{19}F NMR (eetteri)
 δ -73,7 ppm (s) ja -74,5 ppm (s).

Analyysi kaavalle $C_4HF_6NO_3$,

laskettu: C 21,35, H 0,44, F 50,56, N 6,22

saatu: C 21,38, H 0,87, F 50,81, N 6,76.



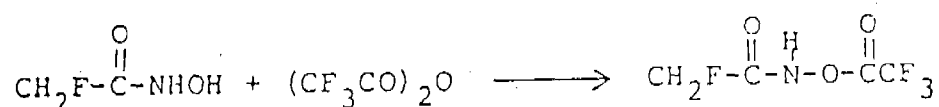
Natriummetoksidin (1 mol) liuos 600 ml:ssa metanolia lisättiin tipoittain ja sekoittaen hydroksyyliamiinihydrokloridin (69,5 g, 1 mol) suspensioon 200 ml:ssa metanolia, joka aiheutti punaisen värin häviämisen. Saostunut NaCl suodatettiin eroon, ja suodokseen lisättiin tipoittain 106,1 g (1 mol) etyylifluori-asetaatia. Reaktioseosta sekoitettiin 5 vrk 25^o:ssa, sitten se haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa, jolloin saatiin 90,29 g (97 %) raakatuotetta. Kiteyttämällä raakatuote isopropanolista saatiin 52,4 g (56 %) 2-fluorihydroksaamihappoa, värittöminä hygrooskooppisina kiteinä, sp. 92-94^o. ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 4,83 ppm (d, J=47 Hz, 2H) ja 9,87 ppm (leveä, 2H) ¹⁹F NMR (DMSO-d₆) δ -229,4 ppm (t, J=47 Hz, 90 %) ja -236,5 ppm (t, J=47 Hz, 10 %).

Analyysi kaavalle $C_2H_4FNO_2$

laskettu: C 25,81, H 4,33, F 20,42, N 15,05

saatu: C 26,15, H 4,55, F 20,57, N 15,32.

N-(fluoriasetyyli)-O-(trifluoriasetyyli)hydroksyyliamiini



Trifluorietikkahappoanhydridiä (71 ml, 0,5 mol) lisättiin tipoittain jauhettuun 2-fluoriasetohydroksaamihappoon (37,22 g, 0,4 mol). Reaktioseos muuttui nestemäiseksi ja kuumeni itsestään 60^o:seen. Reaktioseoksen jäähtyttyä se haihdutettiin kuiviin alennetussa paineessa, jolloin saatiin 70,3 g (93 %) N-(fluoriasetyyli)-O-(trifluoriasetyyli)hydroksyyliamiinia värittöminä kiteinä, sp. 56-59^o.

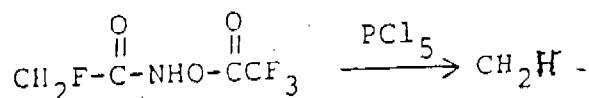
^1H NMR (CDCl_3) δ 5,50 ppm (d, $J=47$ Hz, 2H) ja 9,8 ppm (NH),
 ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -233,8 ppm (t, $J=47$ Hz, 1F) ja 73,8 ppm (s, 3F).

Analyysi kaavalle $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3\text{NO}_3$,

laskettu: C 25,41, H 1,60, F 40,20, N 7,41

saatu: C 25,01, H 2,00, F 40,59, N 7,18.

2-fluori-O-(trifluoriasetyyli)asetohydroksamoyylikloridi



Epäpuhtaana N-(fluoriasetyyli)-O-(trifluoriasetyyli)hydroksiamiinin 66,2 g (0,35 mol) ja fosforipentakloridin (94 g, 0,45 mol) seosta kuumennettiin tavallisessa tislaukskolvissa. Alle 130° :ssa saatu tisle tislattiin uudelleen kiertonauhatislauslaitteessa, jolloin saatiin 60,42 g fosforioksikloridia, kp. $100-108^\circ$ ja 35,33 g (49 %) 2-fluori-O-(trifluoriasetyyli)asetohydroksamoyylikloridia värittömänä nesteenä, kp. $126-127^\circ$.

^{19}F NMR (CCl_3F) δ -74,2 ppm (s, 3F) ja -223,2 ppm (t, $J=46$ Hz, 1F);

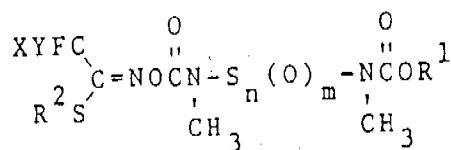
^1H NMR (CCl_3F) δ 5,15 ppm (d, $J=46$ Hz; IR (neste) $5,47\text{ }\mu\text{m}$ (C=O) ja $6,16\text{ }\mu\text{m}$ (C=N).

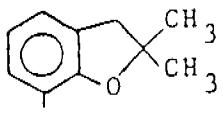
Analyysi kaavalle $\text{C}_4\text{H}_2\text{ClF}_4\text{NO}_2$

laskettu: C 23,15, H 0,97, F 36,62, N 6,75

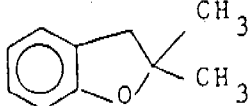
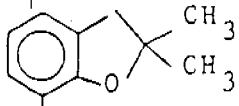
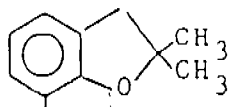
saatu: C 22,95, H 1,11, F 37,01, N 6,69.

Taulukko I

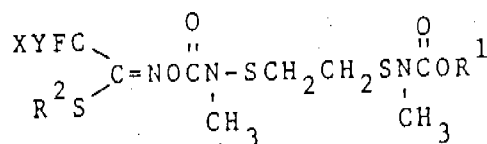


<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>n</u>	<u>m</u>	<u>R</u> ²	<u>R</u> ¹
F	F	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CF}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	F	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CF}_2\text{H} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	H	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CFH}_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	F	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	H	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	F	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	H	1	0	CH ₃	-N=C $\begin{array}{l} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	1	0	CH ₃	-N=CH $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
H	F	1	0	CH ₃	-N=CH $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
H	H	1	0	CH ₃	-N=CH $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
F	F	1	0	CH ₃	

Taulukko I (jatkoa)

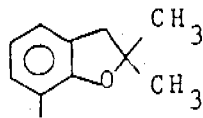
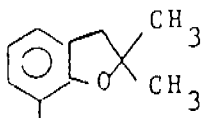
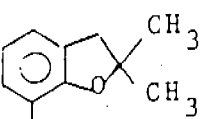
<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>n</u>	<u>m</u>	<u>R²</u>	<u>R¹</u>
H	F	1	0	CH ₃	
H	H	1	0	CH ₃	
F	F	1	0	CH ₃ -	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	1	0	CH ₃ -	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	1	0	CH ₃ CH ₂ -	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CF}_3 \\ \text{SCH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$
F	F	1	0	CH ₃ CH ₂ -	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	1	0	CH ₃ -	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	1	0	(CH ₃) ₂ CH-	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CF}_3 \\ \text{SCH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$
F	F	1	0	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CF}_3 \\ \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$
F	F	2	0	CH ₃	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CF}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	2	0	CH ₃	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	2	0	CH ₃	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	2	0	CH ₃	$\text{-N=CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
F	F	2	0	CH ₃	
F	F	1	1	CH ₃	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CF}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$
F	F	1	1	CH ₃	$\text{-N=C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{cases}$

Taulukko III



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R²</u>	<u>R¹</u>
F	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CF}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CF}_2\text{H} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	H	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CFH}_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CF}_2\text{H} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CFH}_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	H	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	F	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
H	H	CH ₃	-N=C< $\begin{array}{l} \text{CON}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
F	F	CH ₃	-N=CHC< $\begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
H	F	CH ₃	-N=CHC< $\begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Taulukko III (jatkoa)

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R²</u>	<u>R¹</u>
H	H	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{CHC}-\text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
F	F	CH ₃	
H	F	CH ₃	
H	H	CH ₃	
F	F	CH ₃ CH ₂ -	$ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{SCH}_2\text{CH}_3 \end{array} $
F	F	(CH ₃) ₂ CH	$ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{SCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $
F	F	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	$ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $
F	F	CH ₃ CH ₂ -	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{SCH}_3 \end{array} $

Formulointi

Kaavojen Ia ja Ib mukaisista yhdisteistä voidaan valmistaa käyttökelpoisia koostumuksia tavallisella tavalla. Ne voivat olla pölytteitä, rakeita, pellettejä, liuoksia, suspensioita, emulsioita, kostutettavia jauheita, emulgoituvia konsentraatteja ym. Monia niistä voidaan käyttää suoraan kasveille. Suihkutettavia koostumuksia voidaan laimentaa sopivilla laimentimilla ja käyttää suihkutusmäärinä joistakin litroista useampaan sataan litraan hehtaaria kohti. Suuren konsentraation omaavia koostumuksia käytetään pääasiassa välituotteina laimeampien valmistuksessa. Laajasti ottaen koostumukset sisältävät noin 1-99 paino-% aktiiviainetta (tai -aineita) ja ainakin yhtä

a) pinta-aktiivista ainetta noin 0,1-20 paino-% ja

b) nestemäistä laimenninta noin 1-99 paino-%.

Lähemmin määriteltynä ne sisältävät näitä aineosia suunnilleen seuraavissa suhteissa:

	Aktiivi- aine	Laimennin	Pinta-akt. aine
Kostutettavat jauheet	20-90	0,74	1-10
Öljysuspensiot, emulsiot, liuokset (käsitteää myös emulgoitavat konsentraatit)	5,50	40-95	0-15
Vesisuspensiot	10-50	40-84	1-20
Pölytteet	1-25	70-99	0-5
Rakeet	1-95	5-99	0-15
Suuren konsentraation omaavat koostumukset	90-99	0-10	0-2

Aktiivista ainetta voi tietenkin olla koostumuksessa alle tai yli esitetyn määrän riippuen kulloinkin aiotusta käytöstä ja yhdisteen fysikaalisista ominaisuuksista. Joissakin tapauksissa on edullista, että pinta-aktiivisen aineen ja aktiivisen aineen suhde on korkeampi, ja tällaisia koostumuksia saadaan lisäämällä pinta-aktiivista ainetta koostumukseen enemmän tai sekoittamalla sitä tankkisekoituksessa mukaan.

Tyypillisiä kiinteitä laimennusaineita on esitetty teoksessa Watkins, et al., "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. painos, Dorland Books, Caldwell, N.J. Kostutettaviin jauheisiin käytetään edullisesti hyvän absorptiokyvyn omaavia jauheita ja pölytteisiin painavia jauheita. Tyypillisiä nestemäisiä laimentimia ja liuottimia on esitetty teoksessa Marsden, "Solvents Guide", 2. painos, Interscience, New York, 1950. Suspensiokonsentraattien ollessa kyseessä liukoisuus on edullisesti alle 0,1 %; suspensiokonsentraattien faasit eivät mielellään saisi erottua 0°C:ssa. Pinta-aktiivisia aineita ja niiden sopivia käyttöaloja on esitetty teoksissa McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Co., Ridgewood, New Jersey, sekä Sisely ja Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964. Kaikissa koostumuksissa saattaa olla vähäisiä määriä lisäaineita, joiden tehtävänä on vähentää vaahtoamista, kokkaroitumista, korroosiota, mikrobikasvustoa jne. Käytettyjen aineosien tulisi edullisesti olla sellaisia, jotka US. Environmental Protection Agency on hyväksynyt aiottuun käyttöön.

Tällaisten koostumusten valmistusmenetelmät ovat tunnettuja. Liuoksia voidaan yksinkertaisesti valmistaa sekoittamalla aineosat. Hienonnettuja kiinteitä aineita sisältävät koostumukset voidaan valmistaa sekoittamalla aineosat ja tavallisesti jauhamalla esimerkiksi vasaramyllyssä tai neste-energiämyllyssä. Suspensiota voidaan valmistaa jauhamalla märkänä. Rakeita ja pellettejä voidaan valmistaa suihkuttamalla aktiivista ainetta etukäteen valmistetulle raemaiselle kantaja-aineelle tai tunnetulla tavalla agglomeroimalla.

Esimerkki A

Kostutettava jauhe

N,N-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotiohappo/dimetyyliesteri		30 %
Dioktyylinatriumsulfosukkinaatti		1,5 %
Natriumligniinisulfonaatti		3 %
Metyyliselluloosa (alhainen viskositeetti)		1,5 %
Attapulgiitti		64 %

Aineosat sekoitetaan perusteellisesti toistensa kanssa, viedään sitten ilmamyyllyn lävitse, jossa saadaan keskimääräinen hiukkaskoko alle 15 μ m. Jauhe sekoitetaan uudelleen ja seulotaan sitten US-standardiseulalla no 50 (0,3 mm silmäkoko) ennen pakkaamista.

Kaikki keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan formuloida samalla tavalla.

Esimerkki B

Kostutettava jauhe

N-/N-/N-(1-metyylitio)etylideeniamino- oksikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N- metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2- trifluorietaani-imiditiohappo, metyyliesteri	50 %
Natriumalkyyliinaftaleenisulfonaatti	2 %
Metyyliselluloosa (alhainen viskositeetti)	2 %
Diatomiitti	46 %

Ainekset sekoitetaan, esijauhetaan vasaramyyllyssä ja sitten hienojauhetaan ilmamyyllyssä niin, että aktiivisen aineen hiukkaset ovat käytännöllisesti katsoen kaikki läpimitaltaan alle 10 μ m. Ennen pakkaamista tuote sekoitetaan uudelleen.

Esimerkki C

Pölyte

Esimerkin B kostutettava jauhe	10 %
Pyrofylliitti (jauhe)	90 %

Kostutettava jauhe ja pyrofylliitti-laimennusaine sekoitetaan toistensa kanssa perusteellisesti ja pakataan. Tuotetta voidaan käyttää pölytteenä.

Esimerkki D

Liuos

N-/N-/N-(1-metyylitio)etylideeniamino- oksikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N- metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2- trifluorietaani-imidotiohappo, metyyliesteri	30 %
Dimetyyliformamidi	70 %

Ainekset yhdistetään ja sekoitetaan, kunnes saadaan liuos, joka sopii alhaistilavuuskäyttöön.

Esimerkki EEmulgoituva konsentraatti

N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imidotiohappo/, dimetyyli- esteri	20 %
Öljyliukoisten sulfonaattien ja polyoksietyleen- niesterien seos	4 %
Ksyleeni	76 %

Aineosat sekoitetaan yhteen samalla heikosti lämmittäen liukenemisen nopeuttamiseksi. Pakattaessa käytetään hienosilmäistä suodatusverkkoa, jolla estetään liukenemattoman aineen joutuminen pakattuun tuotteeseen.

Esimerkki FRakeet

Esimerkin A kostutettava jauhe	15 %
Kipsi	69 %
Kaliumsulfaatti	16 %

Ainekset sekoitetaan kiertosekoittimessa ja mukaan suihkutetaan vettä rakeistuksen aikaansaamiseksi. Kun suurin osa materiaalista on saavuttanut halutun raekoon 1,0-0,42 mm (US-standardiseulat 18-40), rakeet poistetaan, kuivataan ja seulotaan. Ylisuuri materiaali murskataan, jolloin saadaan lisää halutun raeon omaavaa tuotetta. Rakeet sisältävät 4,5 % aktiivista ainetta.

Esimerkki GVesisuspensio

N-/N-/N-(1-metyylitio)etylideeniamino- oksikarbonyyli)-N-metyyliaminotio/-N- metyyliaminokarbonyylioksi/-2,2,2- trifluorietaani-iminotiohappo, metyyliesteri	25 %
Hydratoitu attapulgiitti	3 %
Raaka kalsiumligniinisulfonaatti	10 %
Natriumvetyfosfaatti	0,5 %
Vesi	61,5 %

Ainekset jauhetaan yhdessä kuulamylllyssä tai rullamylllyssä, kunnes kiinteillä hiukkasilla on hiukkaskoko alle 10 µm.

Käyttö

Kaavojen Ia ja Ib mukaisilla yhdisteillä on insektisidistä aktiivisuutta, ja niitä voidaan käyttää maanviljelyssä, yleisessä terveydenhoidossa ja kotisyöpäläisiä vastaan. Edullisimpia parhaan aktiivisuutensa vuoksi ovat kaavan I mukaiset yhdisteet.

Esimerkeissä on osoitettu näiden yhdisteiden insektisidien teho.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on laajaspektrinen insektisidivaikutus, ja niiden avulla voidaan taloudellisesti torjua merkittäviä tuholaislajeja laikoissa Lepidoptera, Homoptera, Diptera ja Coleoptera. Yhdisteillä voidaan lähemmin määriteltynä torjua seuraavia hyönteisiä (yhdisteiden teho ei kuitenkaan rajoitu näihin): etelän armeijatoukka (*Spodoptera eridania*), juurikas armeijatoukka (*Spodoptera exigea*), pavun lehtitai (*Aphis fabae*), huonekärpänen (*Musca domestica*), puuvillakärsäkäs (*Anthonomus grandis*), tupakan silmutoukka (*Heliothis virescens*), maissin juuritoukka (*Diabrotica*-lajit) ja maissin lankatoukka (*Melanotus Cribulosus*).

Torjunta voidaan suorittaa levittämällä yhtä tai useampaa kaavojen Ia ja Ib mukaisista yhdisteistä alueella, jossa torjunta halutaan suorittaa, itse tuhohyönteisille ja/tai tartuntapaikalle. Tavalliset maanviljelyssä sadon suojelemiseksi käytetyt menetelmät ovat yhdisteiden levittäminen lehdille, maaperään tai niille kasvosille, jotka halutaan suojata. Käyttötapa ei kuitenkaan rajoitu näihin esitettyihin. Käyttömäärä, jolla saadaan tarvittava tehokas kontrolli, on riippuvainen sekä biologisista tekijöistä, kuten tuholaislajeista, niiden kehitysvaiheesta, koosta ja paikasta, että ei-biologisista tekijöistä, kuten sääolosuhteista (lämpötila, sade, kosteus jne), vuodenajasta, käyttötavasta, kasvusta (kasvin kasvutapa ja ominaisuudet) ja maanviljelyyn liittyvistä tekijöistä (kasvutiheys, maaperän laatu jne). Maanviljelytarkoituksiin tuhoeläintorjuntaan tuhoeläintorjuntaan tarvitaan yleensä käyttömääriä 0,07-8 kg/ha, jolloin käyttömäärät riippuvat edellä luetelluista biologisista ja ei-biologisista tekijöistä. Normaaliolosuhteissa käyttömäärillä 0,14-2 kg/ha saadaan tehokas torjunta.

Suurialaisessa käytössä normaali käyttömäärä on 0,28-1,5 kg/ha.

Kaavojen Ia ja Ib mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää seoksina insektisidien, fungisidien, nematisidien, bakterisidien, akarisidien ja/tai muiden biologisesti aktiivisten yhdisteiden kanssa, jotta saavutettaisiin tehokas torjuntatulos mahdollisimman vähäisellä ainemäärällä lyhyessä ajassa ja pienellä vaivalla. Keksinnön mukaisen yhdisteen ja edellä lueteltujen biologisesti aktiivisten kemikaalien seossuhteet voivat vaihdella kunkin aineen kohdalla 0,20-5,0 paino-osaan. Seuraavassa on lueteltu joitakin esimerkkejä edellä oleviin luokkiin kuuluvista kemikaaleista, joita nykyisin käytetään. Seoskoostumuksen ei kuitenkaan voida katsoa rajoittuvan vain näihin mainittuihin yhdistelmiin.

Insektisidejä:

3-hydroksi-N-metyylikrotonamidi (dimetyylifosfaatti) esterin (Azodrin [®]) metyylikarbamiinihapon esterin 2,3-dihydro-2,2-dimetyyli-7-bentsofuranolin kanssa (Furudan [®])

O-/2,4,5-trikloori- α -(kloorimetyyli)bentsyyli/fosforihapon O',O'-dimetyyliesterin (Gardone [®])

2-merkaptomeripihkahapon dietyyli-S-esterin tionofosforihapon dimetyyliesterin kanssa (Malathion [®])

Fosforotiohappo, O,O-dimetyyli, O-p-nitrofenyyliesterin (metyyli-parationi)

Metyylikarbamiinihapon esterin α -naftolin kanssa (Sevin [®])

Metyyli-O-(metyylikarbamoyyli)tioliasetohydroksamaatti (metomyl)

N'-(4-kloori-o-tolyyli)-N,N-dimetyyliformamidiini (Galecron [®])

O,O-dietyyli-O-(2-isopropyyli-4-metyyli-6-pyrimidyyli fosforotioaatti (Diazinon [®]))

Oktakloorikamfeeni (toksafeeni)

O-etyyli-O-p-nitrofenyyli fenyyli fosforotioaatti (EPN)

Syaani (3-fenoksifenyyli)-metyyli-4-kloori- α -(1-metyylietyyli)-bentseeniasetaatti (Pydrin [®])

(3-fenoksifenyyli)metyyli(+)-cis,trans-3-(2,2-dikloorietenyli)-2,2-dimetyylisyklopropanikarboksylaatti (Ambush [®])

O-etyyli-S-(p-kloorifenyyli)etyyli fosfonotioaatti (Curacron [®])

Fosforotiolitionihappo, O-etyyli-O-/4-(metyylitio)-fenyyli/-S-n-propyyliesterin (Bolstar [®])

Fungisideja:

Metyyli-2-bentsimidatsolikarbamaatti (karbendatsim)
 Tetrametyyllitiuraamidisulfidi (tiuram)
 n-dodekyyliguanidiiniasetaatti (dodini)
 Mangaanietyleenibisditioikarbamaatti (maneb)
 1,4-dikloori-2,5-dimetoksibentseeni (kloroneb)
 Metyyli-1-(butyylikarbamoyyli)-2-bentsimidatsolikarbamaatti
 (benomyl)
 2-syaani-N-etyylikarbamoyyli-2-metoksi-iminoasetamidi (Curzate^(R))
 N-trikloorimetyyllitiotetrahydroftaali-imidi (captan)
 N-trikloorimetyyllitioftaali-imidi (folpet)

Nematisideja:

S-metyyli-1-(dimetyylikarbamoyyli)-N-(metyylikarbamoyylioksi)-
 tioformimidaatti
 S-metyyli-1-karbamoyyli-N-(metyylikarbamoyylioksi) tioformimidaatti
 N-isopropyylifosforamidihappo, O-etyyli-O'-/4-(metyyllitio)-m-tolyy-
 lidiesteri (Nemacur^(R))

Bakterisideja:

Kolmiemäksinen kuparisulfaatti
 Streptomysiinisulfaatti

Akarisideja:

Senekiohappo, esterit 2-sek-butyli-4,6-dinitrofenolin kanssa
 (Morocide^(R))
 6-metyyli-1,3-ditiolo/2,3- β /kinolin-2-oni (Morestan^(R))
 Etyyli-4,4'-diklooribentsilaatti (Chlorobenzilate^(R))
 1,1-bis(p-kloorifenyyli)-2,2,2-trikloorietaani (Kelthane^(R))
 Bis(pentakloori-2,4-syklopentadien-1-yyli) (Pentac^(R))
 Trisykloheksyylietrihydroksidi (Plictran^(R)).

Esimerkki I

Punapavun (red kidney bean) lehdet ruiskutettiin kaksileh-
 tivaiheessa tippumismäriksi alla mainitun yhdisteen eri väkevyy-
 sellä dispersiolla. Dispersio valmistettiin liuottamalla sopiva
 määrä aktiivista yhdistettä 10 ml:aan asetonia ja laimentamalla
 liuos 100 ml:ksi vedellä, joka sisälsi pinta-aktiivista ainetta
 (Duponol^(R) L-144 WDG) suhteessa 1:3000. Lehtien kuivuttua ne
 leikattiin irti ja pantiin 10 cm läpimittaisiin petrimaljoihin

yhdessä kostean suodatinpaperin kanssa, jotta ne pysyisivät tuoreina. Kuhunkin petrimaljaan pantiin 10 kpl Spodoptera eridania-toukkaa. Kutakin koetta suoritettiin kaksi. Kokeiden suoritus tapahtui lämpötilassa $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ja suhteellisessa kosteudessa $53 \pm 5\%$. Tulokset merkittiin muistiin 2 vrk kuluttua.

Yhdiste	Ruiskutusliuoksen aktiiviainepitoi- suus, %	Kuolleisuus 2 vrk kuluttua %
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)- karbonyylioksi//bis/2,2,2- trifluorietaani-imidotio- happo/, dimetyyliesteri	0,005	100
	0,002	100
Käsittelemätön	-	0

Esimerkki II

Puhapavun (red kidney bean) lehdet ruiskutettiin kaksilehti-vaiheessa tippumismäriksi alla mainitun yhdisteen eri väkevyisillä dispersioilla. Dispersiot valmistettiin liuottamalla sopiva määrä aktiivista yhdistettä 10 ml:aan asetonia ja laimentamalla 100 ml:ksi vedellä, joka sisälsi pinta-aktiivista ainetta (Duponol^R L-144 WDG) suhteessa 1:3000. Kasvien kuivuttua ne sijoitettiin keinovaloon huoneeseen, jossa oli lämpötila $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ja suhteellinen kosteus $54 \pm 5\%$. Alla ilmoitetun ajan kuluttua lehdet irroitettiin ja pantiin peitettyihin 10 cm läpimittaisiin petrimaljoihin yhdessä kostean suodatinpaperin kanssa, jotta ne pysyisivät tuoreina. Kuhunkin petrimaljaan pantiin 10 Spodoptera eridania-toukkaa. Kutakin koetta suoritettiin kaksi. Kokeet suoritettiin huoneessa, jonka lämpötila oli $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ja suhteellinen kosteus $54 \pm 5\%$.

Yhdiste	Ruiskutusliuoksen aktiiviainepitoi- suus, %	Kuolleisuus (2 vrk)	
		2 vrk jäännös	7 vrk jäännös
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)- karbonyylioksi//bis/2,2,2- trifluorietaani-imidotio- happo/, dimetyyliesteri	0,01	100	100
	0,005	100	100

Esimerkki III

Stoneville 213 puuvillan taimia, joiden korkeus oli noin 25 cm ja joissa oli 3-4 oikeata lehteä, suihkutettiin keksinnön mukaisen yhdisteen vesidispersiolla (500 ppm) tippumismäriksi. Suihkutusdispersioidot sisälsivät pinta-aktiivista ainetta (Duponol[®] L-144,WDG) pitoisuutena 1:3000. Toinen taimiryhmä suihkutettiin samalla tavalla metomyllillä. Kasvien kuivuttua ne vietiin kasvihuoneeseen, jossa niitä tarkkailtiin, ja 6 vrk kuluttua kasvien kunto todettiin.

Yhdiste (500 ppm aktiiviainetta)	Kasvien 1) kunto (6 vrk)
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbo- nyylioksi//-bis/2,2,2-trifluori- etaani-imidotiohappo/, dimetyyliesteri	0
Metyyli-N-// (metyyliamino) karbonyyli/- oksi/etaani-imidotioaatti (metomyl)	6R
Käsittelemätön kontrolli	0

1) "R" tarkoittaa tyypillistä metomyl-vaikutusta, so. vanhemmat lehdet punertuvat, nuoremmassa lehdissä on jonkin verran poimuja ja mustia pisteitä. Kunto on arvioitu antamalla pisteitä 0-10, jossa 0 tarkoittaa, ettei näy vaikutusta ja 10 osoittaa lehtien koko pinnalla olevan metomyl-vaikutus.

Esimerkki IV

Tupakan silmutoukan, *Heliothis virescens*, toukkia käsiteltiin paikallisesti alla esitetyillä yhdisteillä. Kunkin kokeilun toukan dorso-protorax-alueelle tiputettiin 1 µl kutakin konsentraatiota. Perusliuokset valmistettiin liuottamalla sopivat painomäärät aktiiviainetta etukäteen määrättyyn asetonimäärään. Laimentamalla saatu liuos asetonilla saatiin haluttu konsentraatio. Toukkia käsiteltiin jokaista erikseen noin 30 ml:n kupissa, jossa niitä kasvatettiin keinoitekoisella ravinnolla. Halutulla konsentraatiolla käsiteltiin 15 toukkaa ja toukkia pidettiin kasvatushuoneessa, jossa oli lämpötila $26 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ja suhteellinen kosteus 50-60 %. Kuolleisuuslukemat otettiin 72 tunnin kuluttua.

Yhdiste	ug/toukka	Kuolleisuus %
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)- karbonyylioksi//bis/2,2,2- trifluorietaaani-imidotio- happo/, dimetyyliesteri	4	47

Esimerkki V

Romaine-salaatin lehdistä otettuja pyöreitä kappaleita (4 cm läpimitta) kastettiin upottamalla alla mainitun yhdisteen eri väkevyisiin dispersioihin. Dispersiot valmistettiin liuottamalla sopiva punnittu määrä aktiiviainetta 10 ml:aan asetonia ja laimentamalla 100 ml:ksi vedellä, joka sisälsi suhteessa 1:1000 pinta-aktiivista ainetta (surfactant F). Lehden kappaleet saivat kuivua ja pantiin sitten 10 cm läpimittaisiin petrimaljoihin yhdessä 1 ml:lla kostetun suodatinpaperin kanssa. Kuhunkin petrimaljaan pantiin 5 tupakan silmutoukan toukkaa. Kokeet suoritettiin huoneen lämpötilassa ($26 \pm 0,5^{\circ}$) ja suhteellisessa kosteudessa 50-60 %. Kuolleisuus todettiin 48 tunnin kuluttua.

Yhdiste	Konsentraatio ppm	Torjuntatulokset %
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbonyyli-	100	65
oksi//bis/2,2,2-trifluorietaaani-imi-	50	47
dotiohappo/, dimetyyliesteri	25	53

Esimerkki VI

Michigan-turvetta sisältäviin kuppeihin (5 cm x 5 cm) pantiin kuhunkin yksi maissinsiemen. Kupit suihkutettiin alla ilmoitettujen yhdisteiden asetoniliuoksilla (250 ppm). Siemenet peitettiin turpeella ja kuhunkin kuppiin pantiin 10 kpl maissin juuritoukkia. Juuritoukan torjuntatulokset määritettiin 5 vrk kuluttua seuraavasti: 0 %:n torjunta = ei kasvien kasvua, 100 %:n torjunta = kasvit kasvavat yhtä hyvin kuin tuholaisia sisältämättömässä kupissa.

Yhdiste	Torjuntatulos, %
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbo- nyylioksi//bis/2,2,2-trifluori- etaani-imidotiohappo/, dimetyyli- esteri, Z,Z-isomeeri	100
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)karbo- nyylioksi//bis/2,2,2-trifluori- etaani-imidotiohappo/, dimetyyli- esteri, E,E-isomeeri	100
N,N'-/tiobis/(metyyli-imino)- karbonyylioksi//bis/2,2,2-trifluori- etaani-imidotiohappo/, dimetyyli- esteri, E,Z-isomeeri	100

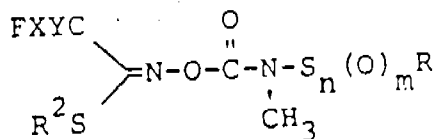
Esimerkki VII

Michigan-turvetta sisältäviin kuppeihin (5 cm x 5 cm) pantiin kuhunkin yksi maissinsiemen. Kupit suihkutettiin alla ilmoitettujen yhdisteiden 0,1-%:isilla asetoniliuoksilla. Siemenet peitettiin sitten turpeella, ja kuhunkin kuppiin pantiin 10 kpl maissin juuritoukkia. Juuritoukan torjuntatulos määritettiin 5 vrk kuluttua seuraavasti: 0 %:n torjunta = ei kasvien kasvua, 100 %:n torjunta = kasvit kasvavat yhtä kuin tuholaisia sisältämättömässä kupissa.

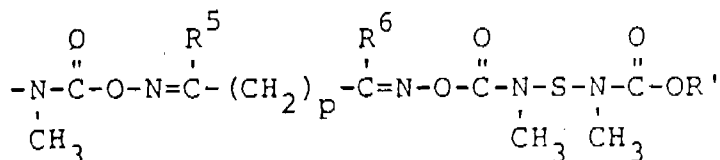
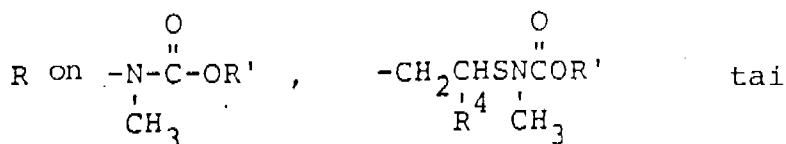
Yhdiste	Torjuntatulos, %
N-/N-/N-(1-(metyyli-tio)etylideeni- amino-oksikarbonyyli)-N-metyyli- aminotio/-N-metyyliaminokarbonyyli- oksi/-2,2,2-trifluorietaani-imido- tiohappo, metyyliesteri	100
Dimetyyli-N,N'-/2,3-butaanidiylideeni- bis/nitrilo-oksikarbonyyli-(N-metyyli- imino)tio(N-metyyli-imino)-karbonyyli- oksi//bis/2,2,2-trifluorietaani-imido- tioaatti/	100

Patenttivaatimukset:

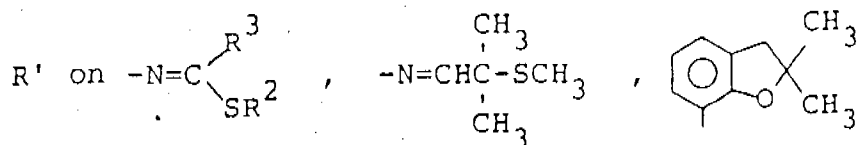
1. Yhdiste, jolla on kaava



jossa X ja Y toisistaan riippumatta ovat H tai F,



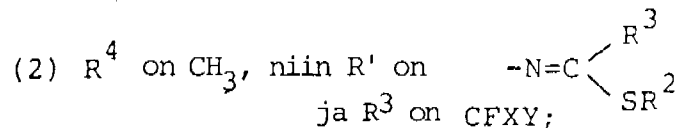
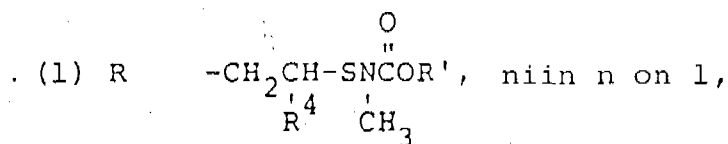
jossa



R^2 on C_1 - C_6 alkyyli C_3 - C_6 alkenyyli, 

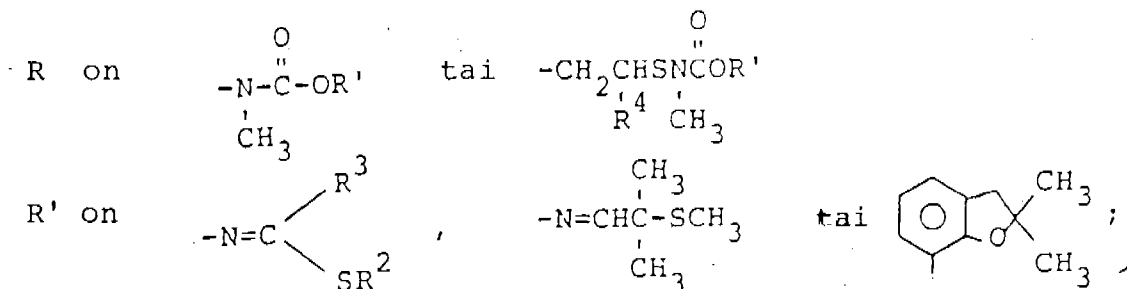
tai CH_2 - ;

R^3 on CFXY , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, CH_2OCH_3 tai C_1 - C_3 -alkyyli, R^4 on H tai CH_3 , n on 1 tai 2, m on 0 tai 1, p on 0, 1 tai 2, R^5 ja R^6 ovat toisistaan riippumatta H, C_1 - C_4 -alkyyli, fenyyli tai yhdellä F-, Cl-, Br-atomilla tai CH_3 -ryhmällä substituoitu fenyyli, sillä edellytyksellä, että kun



(3) n on 2, niin m on 0.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että X ja Y toisistaanriippumatta ovat H tai F



R² on C₁-C₃ alkyyli;

R³ on CFXH, CON(CH₃)₂, CH₂OCH₃ tai C₁-C₃-alkyyli,

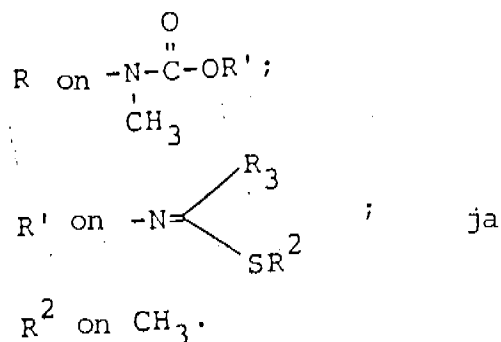
R⁴ on H tai CH₃;

n on 1 tai 2; ja

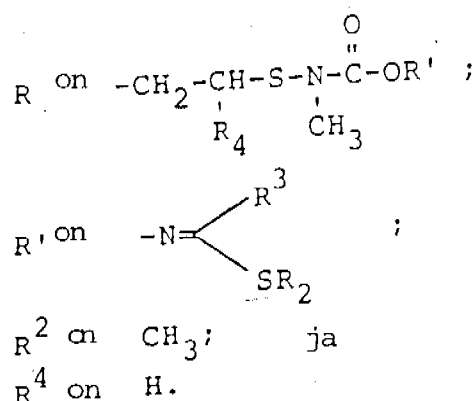
m on 0 tai 1.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että n on 1, m on 0, p on 0, ja R⁵ ja R⁶ ovat toisistaan riippumatta H tai C₁-C₄-alkyyli.

4 Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että



5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että



6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että R^3 on CFXY , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ tai CH_3 .

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että R^3 on CFXY , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ tai CH_3 .

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että R^3 on CF_3 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ tai CH_3 ; ja X ja Y ovat F.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että R^3 on CF_3 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ tai CH_3 ; ja X ja Y ovat F.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että se on $\text{N,N}'$ -[tiobis[(metyyli-imino)karbonyylioksi]]bis[2,2,2-trifluorietaani-imidotihappo], dimetyyliesteri, Z,Z-isomeeri.

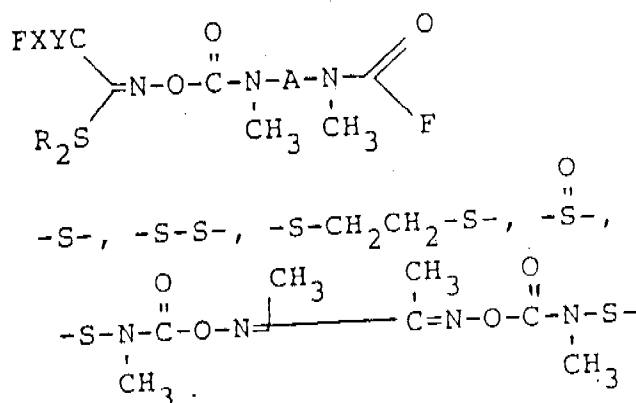
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että se on $\text{N,N}'$ -[tiobis[(metyyli-imino)karbonyylioksi]]bis[2,2,2-trifluorietaani-imidotihappo], dimetyyliesteri, E,E-isomeeri.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, tunnettua siitä, että se on $\text{N,N}'$ -[tiobis[(metyyli-imino)karbonyylioksi]]bis[2,2,2-trifluorietaani-imidotihappo], dimetyyliesteri, E,Z-isomeeri.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on N- $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{N}}$ -(1-(metyylitio)etylideniamino-oksi)-2,2,2-trifluorietaani-imidotiohappo, metyyliesteri.

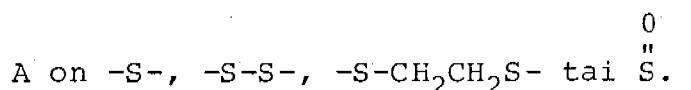
14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on dimetyyli-N,N'- $\overline{2}$,3-butaanidiiylideeni-bis($\overline{\text{n}}$ itrilo-oksi-karbonyyli-(N-metyyli-imino)tio(N-metyyli-imino)karbonyylioksi) $\overline{7}$ $\overline{7}$ bis($\overline{2}$,2,2-trifluorietaani-imidotioaatti).

15. Yhdiste, jolla on kaava



X ja Y ovat toisistaan riippumatta H tai F, ja R_2 on C_1 - C_3 -alkyyli.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että



17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on metyyli-2,2,2-trifluori-N- $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{N}}$ (fluorikarbonyyli)-N-metyyliaminotio $\overline{7}$ -N-metyyliaminokarbonyylioksi $\overline{7}$ etaani-imidotioaatti.

18. Patenttivaatimuksen 15 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on metyyli-2,2,2-trifluori-N- $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{N}}$ (fluorikarbonyyli)-N-metyyliaminosulfinyyli $\overline{7}$ -N-metyyliaminkkarbonyylioksi $\overline{7}$ etaani-imidotioaatti.

19. Patenttivaatimuksen 15 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on metyyli-2,2,2-trifluori-N- $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{N}}$ (fluorikarbonyyli)-N-metyyliaminoditio $\overline{7}$ -N-metyyliaminokarbonyylioksi $\overline{7}$ etaani-imidotioaatti.

20. Patenttivaatimuksen 15 mukainen yhdiste, tunnettu siitä, että se on metyyli-2,2,2-trifluori-N- $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{Z}}$ - $\overline{\text{N}}$ -(fluorikarbonyyli)-N-metyyliaminotio $\overline{\text{e}}$ tyyllitio $\overline{\text{e}}$ -N-metyyliaminokarbonyylioksi $\overline{\text{e}}$ etaani-imidotioaatti.

21. Patenttivaatimuksen 15 mukainen yhdiste, tunnettu siitä, että se on metyyli-2,2,2-trifluori-N- $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{Z}}$ - $\overline{\text{Z}}$ - $\overline{\text{N}}$ - $\overline{\text{N}}$ -(fluorikarbonyyli)-N-metyyliaminotio $\overline{\text{e}}$ -N-metyyliamino $\overline{\text{e}}$ karbonyylioksi $\overline{\text{e}}$ imino $\overline{\text{e}}$ -1-metyylipropylideeni $\overline{\text{e}}$ amino-oksikarbonyyli $\overline{\text{e}}$ -N-metyyliamino $\overline{\text{e}}$ -N-metyyliaminokarbonyylioksi $\overline{\text{e}}$ etaani-imidioaatti.

22. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 1 mukaista yhdistettä.

23. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 2 mukaista yhdistettä.

24. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 3 mukaista yhdistettä.

25. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 4 mukaista yhdistettä.

26. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 5 mukaista yhdistettä.

27. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 6 mukaista yhdistettä.

28. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 7 mukaista yhdistettä.

29. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 8 mukaista yhdistettä.

30. Maanviljelykäyttöön tarkoitettu koostumus, tunnettu siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta, laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 9 mukaista yhdistettä.

31. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 10 mukaista 9 yhdistettä.

32. Maanviljelykäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 11 mukaista yhdistettä.

33. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 12 mukaista yhdistettä.

34. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 13 mukaista yhdistettä.

35. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 14 mukaista yhdistettä.

36. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 15 mukaista yhdistettä.

37. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 16 mukaista yhdistettä.

38. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 17 mukaista yhdistettä.

39. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 18 mukaista yhdistettä.

40. Maanviljelykäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 19 mukaista yhdistettä.

41. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 20 mukaista yhdistettä.

42. Maanviljelyskäyttöön tarkoitettu koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se pääasiassa sisältää pinta-aktiivista ainetta,
laimennusainetta ja patenttivaatimuksen 21 mukaista yhdistettä.

43. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 1 mukaista yhdistettä.

44. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 2 mukaista yhdistettä.

45. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 3 mukaista yhdistettä.

46. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 4 mukaista yhdistettä.

47. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 5 mukaista yhdistettä.

48. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 6 mukaista yhdistettä.

49. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 7 mukaista yhdistettä.

50. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 8 mukaista yhdistettä.

51. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 9 mukaista yhdistettä.

52. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 10 mukaista yhdistettä.

53. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 11 mukaista yhdistettä.

54. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 12 mukaista yhdistettä.

55. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 13 mukaista yhdistettä.

56. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 14 mukaista yhdistettä.

57. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 15 mukaista yhdistettä.

58. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 16 mukaista yhdistettä.

59. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 17 mukaista yhdistettä.

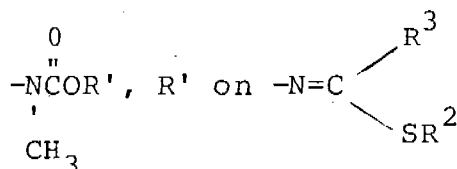
60. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 18 mukaista yhdistettä.

61. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 19 mukaista yhdistettä.

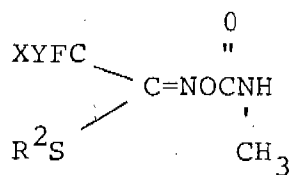
62. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 20 mukaista yhdistettä.

63. Hyönteisten torjuntamenetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojattavaan paikkaan viedään insektisidisesti vaikuttava määrä patenttivaatimuksen 21 mukaista yhdistettä.

64. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa I määriteltujen kaavan Ia mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, jossa R on



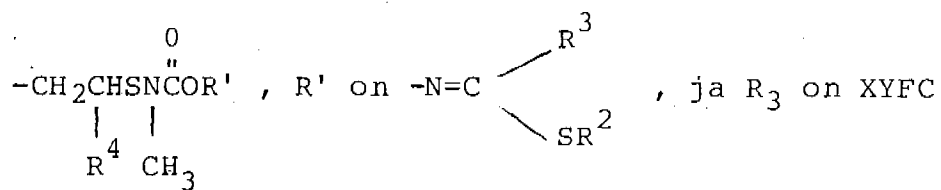
R^3 on CFX Y , m on 1 ja n on 1, t u n n e t t u siitä, että kaavan II



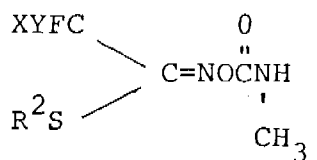
(II)

mukainen happoesteri saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa rikkimonokloridin kanssa moolisuhteessa 2:1, jolloin kaavoissa X, Y ja R^2 merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määritellyä.

65. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksien 1 määritellyjen kaavan Ia mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa R on

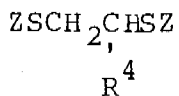


t u n n e t t u siitä, että kaavan II



II

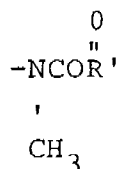
mukainen happoesteri saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan III



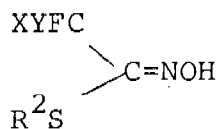
III

mukaisen alkaanidisulfenyylihalogenidin kanssa moolisuhteessa 2:1, jolloin kaavoissa X, Y, R² ja R⁴ merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltyä ja Z on halogeeni.

66. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa 1 määriteltyjen kaavan Ia mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa R on

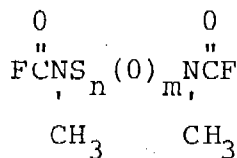


t u n n e t t u siitä, että kaavan IV



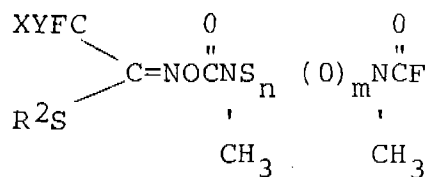
IV

mukainen oksiimi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan V



V

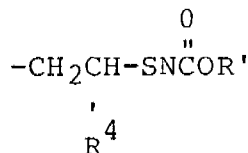
mukaisen yhdisteen kanssa moolisuhteessa 1:1 ja saatu kaavan VI



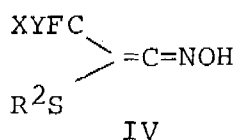
VI

mukainen karbamoyylifluori saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan R'OH mukaisen yhdisteen kanssa moolisuhteessa 1:1, jolloin kaavioissa X, Y, R², R', n ja m merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltä.

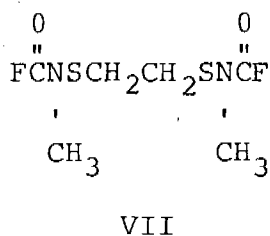
67. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa 1 määriteltujen kaavan Ia mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa R on



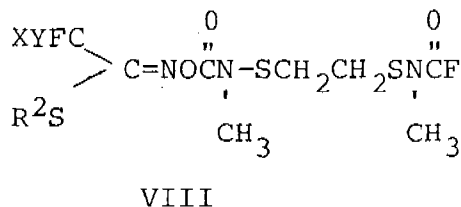
ja R⁴ on H, tunnetaan siitä, että kaavan IV



mukainen oksiimi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan VII



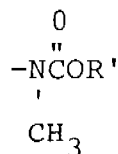
mukaisen biskarbamoyylifluoridin kanssa moolisuhteessa 1:1, ja saatu kaavan VIII



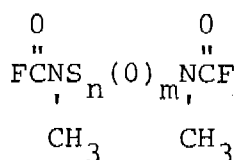
mukainen karbamoyylifluoridi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan R'OH mukaisen yhdisteen kanssa mooli-

suhteessa 1:1, jolloin kaavoissa X, Y, R² ja R' merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltäviä.

68. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa 1 määriteltävien kaavan Ia mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa R on

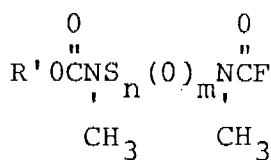


tunnettu siitä, että kaavan R'OH mukainen oksiimi tai fenoli saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan V



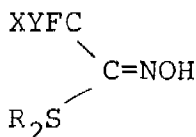
V.

mukaisen biskarbamoyylifluoridin kanssa moolisuhteessa 1:1, ja saatu kaavan IX



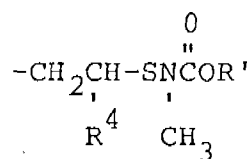
IX

mukainen karbamoyylifluoridi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan IV

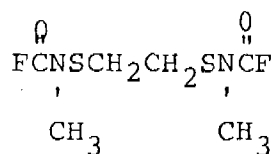


mukaisen oksiimin kanssa moolisuhteessa 1:1, jolloin kaavoissa X, Y, R², R', n ja m merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltäviä.

69. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa 1 määriteltävien kaavan Ia mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa R on

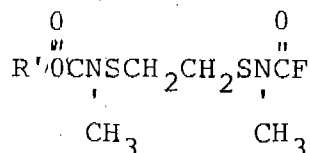


ja R^4 on H, tunnettu siitä, että kaavan $\text{R}'\text{OH}$ mukainen oksiimi tai fenoli saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan VII



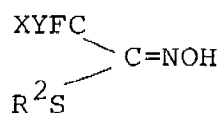
VII

mukaisen biskarbamoyylifluoridin kanssa moolisuhteessa 1:1, ja saatu kaavan X



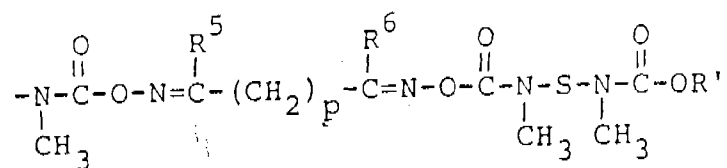
X

mukainen karbamoyylifluoridi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan IV

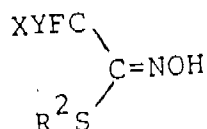


mukaisen oksiimin kanssa moolisuhteessa 1:1, jolloin kaavoissa X, Y, R^2 , R' , n ja m merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltäviä.

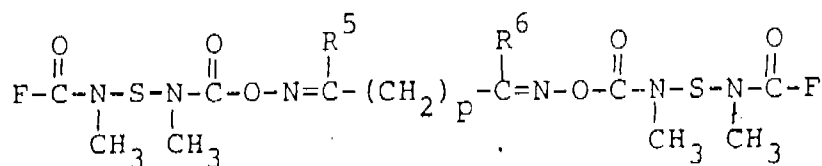
70. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksien 1 määriteltujen kaavan Ia mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa R on



t u n n e t t u siitä, että kaavan IV

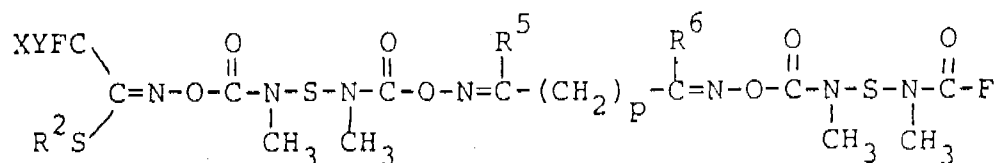


mukainen oksiimi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan B



B

mukaisen yhdisteen kanssa moolisuhteessa 1:1, ja saatu kaavan A

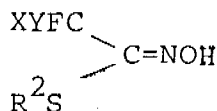


A

mukainen yhdiste saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan R'OH mukaisen yhdisteen kanssa moolisuhteessa 1:1, jolloin kaavoissa X, Y, R², R⁵, R⁶, R' ja p merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltynä.

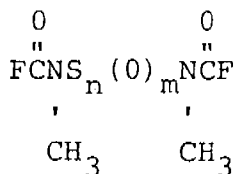
71. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa 15 määriteltujen kaavan Ib mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa A on

$\overset{0}{\parallel}$
-S-, -S-S- tai -S-, t u n n e t t u siitä, että kaavan IV



IV

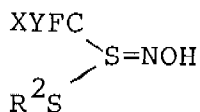
mukainen oksiimi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan V



V

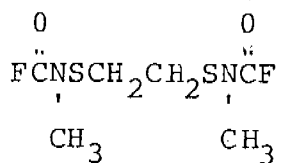
mukaisen yhdisteen kanssa moolisuhteessa 1:1, jolloin kaavoissa X, Y, R², n ja m merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määriteltä.

72. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa 15 määriteltujen kaavan Ib mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa A on -S-CH₂CH₂-S-, t u n n e t t u siitä, että kaavan IV



IV

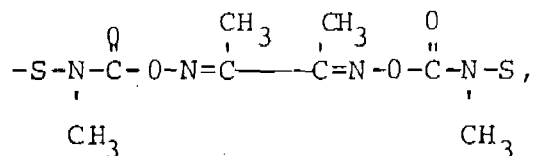
mukainen oksiimi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan VII



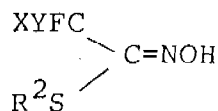
VII

mukaisen biskarbamoyylifluoridin kanssa moolisuhteessa 1:1, jolloin kaavoissa X, Y ja R² merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määritettyä.

73. Menetelmä sellaisten patenttivaatimuksessa 15 määritettyjen kaavan iB mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi, joissa A on

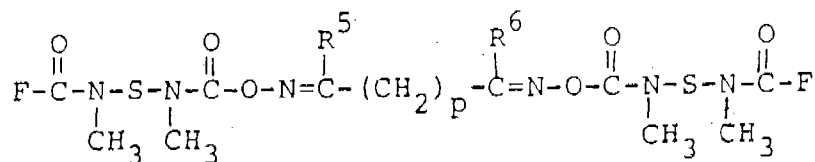


tunnetaan siitä, että kaavan IV



IV

mukainen oksiimi saatetaan reagoimaan happoa sitovan aineen läsnäollessa kaavan B

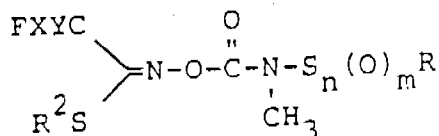


B

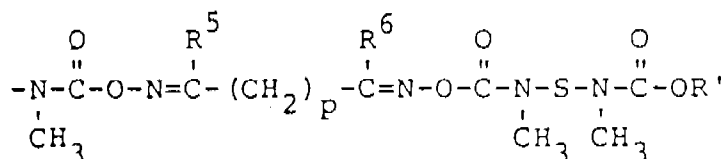
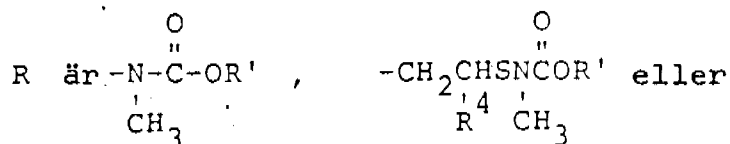
mukaisen yhdisteen kanssa moolisuhteessa 1:1, jolloin kaavoissa X, Y, R², R⁵, R⁶ ja p merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määritettyä.

Patentkrav:

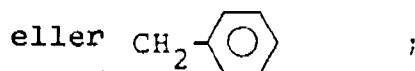
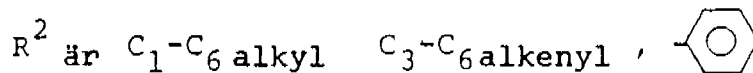
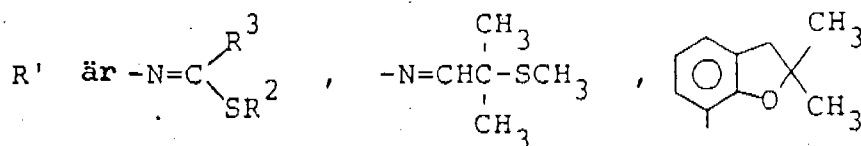
1. Förening med formeln



vari X och Y oberoende av varandra är H eller F:



vari



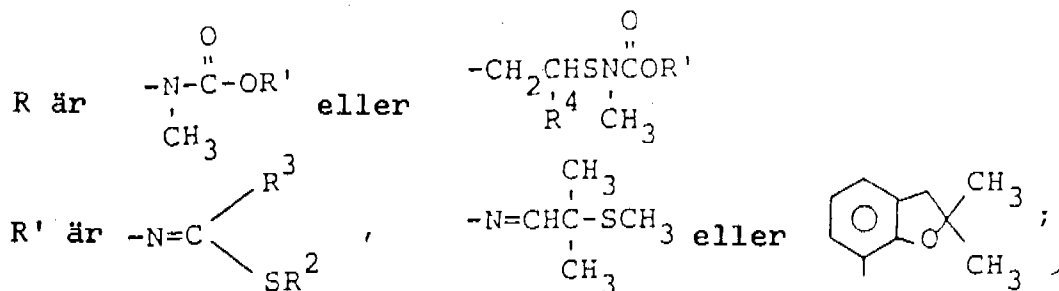
R^3 är CFXY, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, CH_2OCH_3 eller $\text{C}_1 - \text{C}_3$ alkyl; R^4 är H eller CH_3 ,
n är 1 eller 2; m är 0 eller 1 p är 0, 1 eller 2; R^5 och R^6 är oberoende av varandra H, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alkyl, fenyl eller fenyl som substituerats med en atom av F, Cl, Br eller CH_3 med villkor att då

(1) R är $-\text{CH}_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SNCOR}'$, måste n vara 1;
 $\text{R}^4 \quad \text{CH}_3$

(2) R^4 är CH_3 , måste R' vara $-\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \text{R}^3 \\ \text{SR}^2 \end{matrix}$
 och R^3 måste vara CFXY ;

(3) n är 2 måste m vara 0,

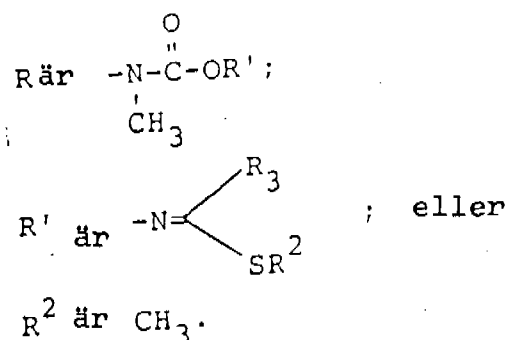
2. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d
 därav, att X och Y är oberoende av varandra H eller F;



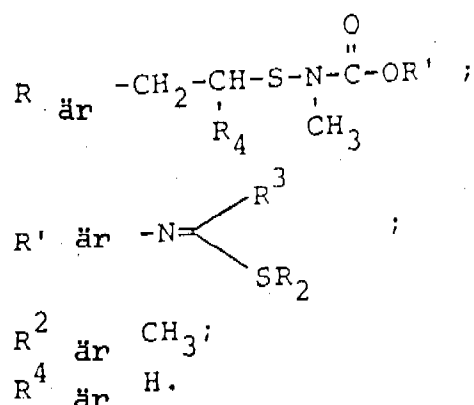
R^2 är C_1-C_3 alkyl
 R^3 är CFXH , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, CH_2OCH_3 eller C_1-C_3 alkyl;
 R^4 är H eller CH_3 ;
 n är 1 eller 2; och
 m är 0 eller 1

3. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d
 därav, att N är 1; M är 0; och R^5 och R^6 är oberoende av varandra
 C_1-C_4 -alkyl.

4. Förening enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d
 därav, att



5. Förening enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att



6. Förening enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^3 är CFXY , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ eller CH_3 .

7. Förening enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^3 är CFYX , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ eller CH_3 .

8. Förening enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^3 är CF_3 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ eller CH_3 ; och X och Y är F.

9. Förening enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^3 är CF_3 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ eller CH_3 ; och X och Y är F.

10. Förening enligt patentkravet 1, nämligen N,N'-[tiobis[(metylimino)karbonyloxyl]/[bis[2,2,2-trifluoretanimidotiosyra]/dimetyler, Z,Z-isomer.

11. Förening enligt patentkravet 1, nämligen N,N'-[tiobis[(metylimino)karbonyloxi]/[bis[2,2,2-trifluormetanimidotiosyra-dimetyler, E,E-isomer.

12. Förening enligt patentkravet 1, nämligen N,N'-[tiobis[(metylamino)karbonyloxi]/[bis[2,2,2-trifluormetanimidotiosyra-dimetyler, E,Z-isomer.

21. Förening enligt patentkravet 15, nämligen metyl-2,2,2-trifluor-N- $\overline{N}$ - $\overline{I}$ / $\overline{2}$ - $\overline{N}$ (fluorkarbonyl)-N-metylaminotio $\overline{7}$ -N-metylaminokarbonyl-oxiimin $\overline{2}$ -1-metylpropyliden $\overline{7}$ aminooxikarbonyl $\overline{2}$ -N-metylaminotio $\overline{7}$ -N-metylaminokarbonyloxi $\overline{7}$ -etanimidotioat.

22. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 1.

23. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 2.

24. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 3.

25. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 4.

26. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 5.

27. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 6.

28. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 7.

29. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 8.

30. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 9.

31. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 10.

32. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 11.

33. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädnings-

medel och föreningen enligt patentkravet 12.

34. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 13.

35. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 14.

36. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 15.

37. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och en förening enligt patentkravet 16.

38. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 17.

39. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 18.

40. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 19.

41. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 20.

42. Agrikulturell komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett ytaktivt medel, ett utspädningsmedel och föreningen enligt patentkravet 21.

43. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insekticidalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 1.

44. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insekticidalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 2.

45. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insekticidalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 3.

46. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insekti-
cidalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 4.

47. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 5.

48. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 6.

49. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 7.

50. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 8.

51. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 9.

52. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insekti-
cidalt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 10.

53. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 11.

54. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 12.

55. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
v a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 13.

56. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 14.

57. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 15.

58. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticitalt effektiv mängd av en förening enligt patentkravet 16.

59. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticialt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 17.

60. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticialt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 18.

61. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticialt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 19.

62. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticialt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 20.

63. Förfarande för övervakning av insekter, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att på platsen som skall skyddas anbringas en insek-
ticialt effektiv mängd av föreningen enligt patentkravet 21.