

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 801380 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 801380

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.04.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.04.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 18.11.1980

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

17.05.1979 DE 2920182

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Schering Aktiengesellschaft, Müllerstrasse 178, 13353 Berlin, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Puttner, Reinhold, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Buehmann, Ulrich, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Joppien, Harmut, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Tiatsolylideeni-okso-propionitriliisuoloja, näitä sisältäviä hyönteistentorjunta-aineita sekä näiden valmistusmenetelmä.

Tiazolyliden-oxo-propionitrilsalt, insekticider innehållande dessa samt framställningsförfarande för dessa.

Schering Aktiengesellschaft, Berliini ja Bergkamen, Müllerstrasse 170-178, D-1000 Berliini 65, Länsi-Saksa.

Tiatsolylideeni-okso-propionitriilisuoloja, näitä sisältäviä hyönteistentorjunta-aineita sekä näiden valmistusmenetelmä - Tiazolyliden-oxo-propionitrilsalt, insekticider innehållande dessa samt framställningsförfarande för dessa

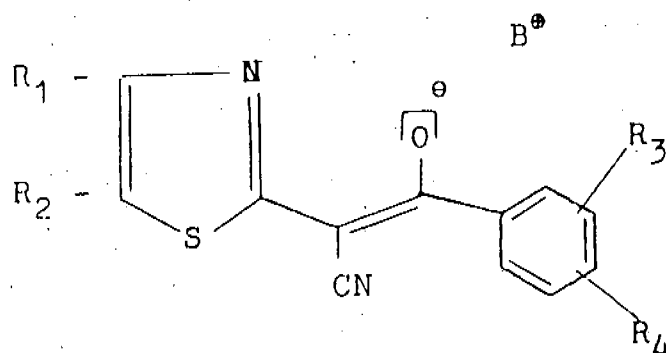
Keksintö koskee uusia tiatsolylideeni-okso-propionitriilisuoloja, näitä suoloja sisältäviä hyönteistentorjunta-aineita sekä näiden valmistusmenetelmää.

Insektisidisesti vaikuttavia tiatsolyylikanelihapponitriilejä tunnetaan jo ennestään (DE-OS 2703542). Näiden vaikutus ei kuitenkaan aina ole tyydyttävä.

Tunnetaan myös rakenteeltaan toisenlaisia vaikutusaineita, joilla on samantyyppiset vaikutusominaisuudet, kuten fosforihap-poesterit Saksan patenttijulkaisu 814 152), klooratut hiilivedyt (Saksan patenttijulkaisu 1 015 797), karbamaatit U.S.A:n patenttijulkaisu 2 903 478) ja pyretroidit Britannian patenttijulkaisu 857 859). Tämän tyyppisillä aineilla on erittäin laaja vaikutusspektri.

Tämän keksinnön tarkoituksena on ollut kehittää hyönteis-tentorjunta-aine, jolla on kapea vaikutusspektri, ja joka näin ollen on tarkoitettu vain tiettyjen hyönteisten torjuntaan.

Keksintö koskeekin hyönteistentorjunta-ainetta, joka sisältää yhtä tai useampaa seuraavan yleisen kaavan mukaista suolaa



jossa R_1 on vety, halogeeni, C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_6 -sykloalkyyli, tienyyli, pyridyyli, fenyylili tai fenyylili, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1 - C_4 -alkyyllillä, C_1 - C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluorimetyyllillä, nitroriymällä tai syanoriymällä, R_2 on vety, halogeeni, C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_6 -sykloalkyyli, tienyyli, pyridyyli, fenyylili tai fenyylili, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1 - C_4 -alkyyllillä, C_1 - C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluorimetyyllillä, nitroriymällä tai syanoriymällä, R_3 on vety, halogeeni, trifluorimetyyli, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_4 -halogeenialkyyli, C_1 - C_4 -alkoksi, C_1 - C_4 -alkyyliitio, nitroriymä tai syanoriymä, R_4 on vety, halogeeni, trifluorimetyyli, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_4 -halogeenialkyyli, C_1 - C_4 -alkoksi, C_1 - C_4 -alkyyliitio, nitroriymä tai syanoriymä ja B^+ on ammoniumryhmä tai alkalimetallikationi.

Rakenteeltaan analogisiin vaikuttaviin aineisiin verrattuna, ovat tämän keksinnön mukaiset suolat osittain tehokkaampia

insektisidejä ja vaikuttavat ainoastaan tiettyihin hyönteisiin.

Keksinnön mukaisilla suoloilla on erittäin tehokas vaikutus seuraaviin lahkoihin kuuluviin tuhohyönteisiin, joilla on taloudellista merkitystä: Coleoptera, Lepidoptera, Diptera ja Rhynchocoela.

Kun keksinnön mukaisia suoloja käytetään väkevyyksinä noin 0,005 - 5,0 %, mielleen 0,01-0,5 %, niillä on erittäin tehokas vaikutus käsiteltyihin tuhohyönteispopulaatioihin.

Keksinnön mukaisia suoloja voidaan käyttää joko yksin, toistensa seoksina tai muiden hyönteistentorjunta-aineiden kanssa. Tarpeen vaatiessa voidaan lisänä käyttää muita kasvinsuojelu- tai tuholaistentorjunta-aineita, kuten punkintorjunta-aineita tai siententorjunta-aineita.

Vaikutustehoa ja vaikutusnopeutta voidaan parantaa esimerkiksi käyttämällä sopivia apuaineita, kuten orgaanisia liuottimia, kostutusaineita ja öljyjä. Tällöin voidaan vaikutusaineen annostusta mahdollisesti pienentää.

Keksinnön mukaisia vaikutusaineita tai niiden seoksia on edullista käyttää valmisteina, kuten jauheina, sirotteina, rakeistettuina tuotteina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina, joihin on sisällytetty nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantaja-aineita tai laimennusaineita ja mahdollisesti kostutus-, peitta-, emulgointi- ja tai dispergointiaineita.

Sopivia nestemäisiä kantaja-aineita ovat esim. vesi, alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, dimetyyliformamidi ja kivennäisöljyjakeet.

Kiinteiksi kantaja-aineiksi sopivat maalajit, kuten vuolukivi, silikageeli, talkki, kaoliini, "Attaclay", kalkkikivi, ja kasvikunnan tuotteet, kuten jauhot.

Pinta-aktiivisista aineista voidaan mainita esim. kalsiumligniinisulfonaatti, polyoksietyleenialkyylifenyyli-eetterit, naftaleenisulfonihapot ja niiden suolat, fenolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehydikondensaatit, rasva-alkoholisulfaattit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

Vaikutusaineen (vaikutusaineiden) määrä eri valmisteissa

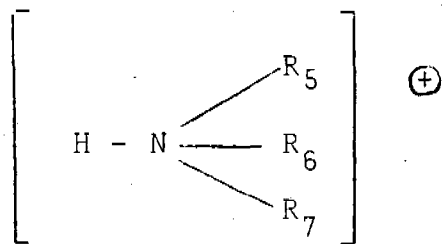
voi vaihdella laajoissa rajoissa. Valmisteet voivat sisältää esimerkiksi noin 5-95 paino-% vaikuttavia aineita, noin 95-5 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantaja-aineita sekä mahdollisesti korkeintaan 20 paino-% pinta-aktiivisia aineita.

Valmisteet voidaan levittää tavalliseen tapaan, esim. veden ollessa kantaja-aineena suihkuttamalla noin 100-3000 l/ha. Valmisteita on myös mahdollista käyttää ns. "low-volume"-menetelmällä tai "ultra-low-volume"-menetelmällä tai käyttämällä ns. mikrora-keistettua tuotetta.

Näitä valmisteita voidaan valmistaa tunnetuilla menetel-
millä, kuten sekoitus- tai jauhamismenetelmällä. Mahdollisesti
voidaan aineosat sekoittaa keskenään vasta juuri ennen käyttöä,
kuten ns. tankkisekoitusmenetelmässä tapahtuu.

Keksinnön mukaisista suoloista on erittäin hyvä insektisidinen vaikutus niillä, joissa edellä mainitussa kaavassa R₁ on fenyyli, metyylifenyyli, halogeenifenyyli, trifluorimetyylifenyyli, metoksifenyyli, tert.-butyyli tai tienyyli, R₂ on vety, R₃ on vety, halogeneeni, trifluorimetyyli, metyyli, metoksi tai nitror ryhmä ja R₄ on vety, halogeneeni, trifluorimetyyli, metyyli, metoksi tai nitror ryhmä.

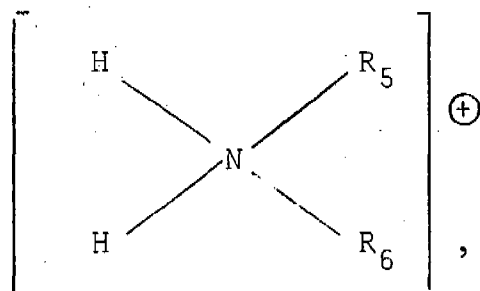
Ammoniumryhmäksi sopivat seuraavan yleisen kaavan mukaiset kationit



jossa kukin ryhmistä R_5 , R_6 ja R_7 , jotka voivat olla samanlaisia tai erilaisia, voi olla vety tai yhden tai useamman heteroatomin katkaisema C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_6 -alkenyyl, C_3 - C_8 -sykloalkyyli, bentsyyli, halogeenibentsyyli tai C_1 - C_3 -alkyylibentsyyli tai kaksi ryhmistä R_5 , R_6 ja R_7 voivat yhdessä typpiätomien kanssa muodostaa

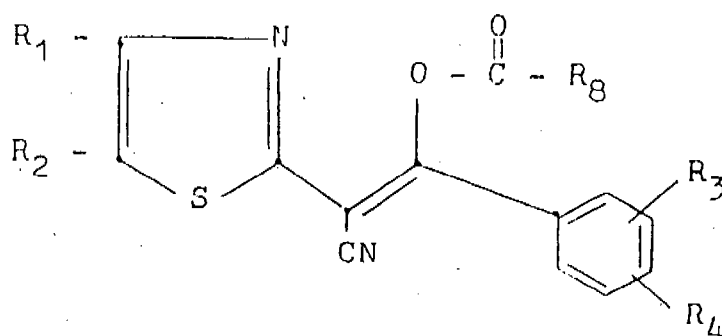
heterosyklisen 5-, 6-, 7- tai 8-atomisen renkaan, joka mahdollisesti sisältää muita heteroatomeja, kuten happea, typpeä tai rikkiä.

Insektisidisten suolojen kationeiksi sopivat erittäin hyvin seuraavan yleisen kaavan mukaiset protonoidut amiinit



jossa R_5 ja R_6 tarkoittavat samaa kuin edellä.

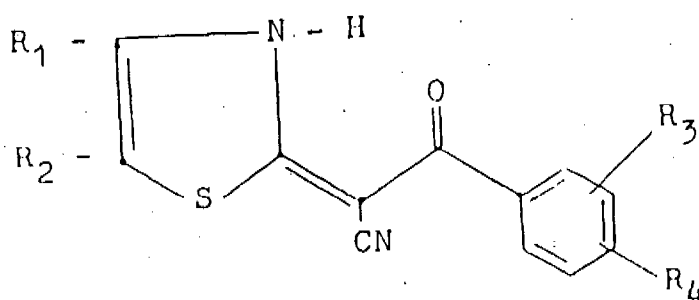
Alkalimetalliatomeista voidaan mainita esimerkiksi natrium ja kalium. Keksinön mukaisten tiatsolylideeni-okso-propionitriilin natrium- ja kaliumsuolat sopivat erittäin hyvin lähtöaineiksi valmistettaessa seuraavan yleisen kaavan mukaisia asyloituja yhdisteitä



jossa R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 tarkoittavat samaa kuin edellä ja R_8 on C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_6 -sykloalkyyli, C_1 - C_6 -alkoksi, C_1 - C_6 -alkyyliamino, C_1 - C_6 -dialkyyliamino, fenyylili tai fenyylili, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1 - C_4 -alkyyllillä, C_1 - C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluo-

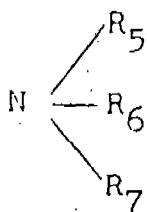
rimetyyllillä, nitrororyhmällä tai syanoryhmällä.

Keksinnön mukaiset uudet suolat voidaan valmistaa esim. siten, että seuraavan yleisen kaavan mukaiset yhdisteet



saatetaan reagoimaan

a) seuraavan yleisen kaavan mukaisen amiinin kanssa



jos $B^{\oplus}$ on kyaternäärinen ammoniumryhmä, tai

b) seuraavan yleisen kaavan mukaisen emäksen kanssa

$B'Y$

jos $B^{\oplus}$ on alkalimetallikationi, joissa $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ ja R_7 tarkoittavat samaa kuin edellä, B' on alkalimetalliatomi ja Y on vetyatomi tai orgaaninen ryhmä.

Kun $B^{\oplus}$ on ammoniumryhmä, tapahtuu reaktio mahdollisen liuottimen läsnäollessa -20°C ja 100°C välillä olevassa lämpötilassa, yleensä kuitenkin välillä $0-20^{\circ}\text{C}$ olevassa lämpötilassa, suurinpiirtein ekvimolaarisissa olosuhteissa. Liuottimena voidaan

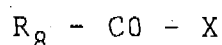
käyttää alkoholeja, kuten metanolia, etanolia tai isopropanolia, eettereitä kuten dietyylieetteriä tai tetrahydrofuraania, happonitriilejä, kuten asetonitriiliä, tai happoamideja, kuten dimetyyliformamidia.

Alkalimetallisuolojen valmistukseen sopii emäkseksi varsinkin natriumhydridi.

Reaktio on edullista suorittaa inertissä liuottimessa, kuten tetrahydrofuraanissa tai dimetyyliformamidissa, lämpötilassa, joka on välillä $-20 - +80^{\circ}\text{C}$, mielellään välillä $-10 - +30^{\circ}\text{C}$.

Muodostuneiden keksinnön mukaisten suolojen erottaminen tapahtuu joko suodattamalla tai tislamalla pois käytetty liuotin tai saostamalla vähemmän polaaraisella liuottimella.

Kuten jo edellä mainittiin, ovat mainitut alkalimetallisuolat arvokkaita välituotteita valmistettaessa johdannaisia, joita yhtä lailla voidaan käyttää hyönteistentorjunta-aineina. Tätä tarkoitusta varten saatetaan alkalimetallisuolat reaktioon seuraavat yleisen kaavan mukaisten asylointiyhdisteiden kanssa



jossa R_g tarkoittaa samaa kuin edellä ja X on halogeeniatomi, mielellään kloori.

Keksinnön mukaisten suolojen valmistusta valaistaan seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

n-butyyl ammonium-[1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyli)tiatsol-2-yyli]-etanolaatti]

10,17 g (0,03 mol) 3-(2-kloorifenyyli)-3-okso-2-(4-fenyyli)-2,3-dihydropyridiini-2-ylidene)propionitriiliä suspendoidaan 15 ml:aan dioksaania ja saatetaan reagoimaan 25°C :ssa 2,19 g (0,03 mol) kanssa n-butyylamiinia. Kun on sekoitettu vähän aikaa, tapahtuu liukeneminen. Liuos haihdutetaan vakuumissa ja jäännös käsitellään pienellä määrällä sykloheksaani-kloroformiseosta. Kiteet imusuodatetaan talteen ja pestään kuumalla di-isopropyylieetterillä. Saanto: 7,5 g = 60,7 % teoreettisesta. Sp. $194-195^{\circ}\text{C}$.

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa seuraavat suolat.

Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
dibutyylIAMMONIUM- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)-etenolaatti}\}$	Sp. 163-165°C
bentsyyliAMMONIUM- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)-etenolaatti}\}$	Sp. 161-163°C
piperidinium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)etenolaatti}\}$	Sp. 155-157°C
pyrrolidinium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)etenolaatti}\}$	Sp. 63-65°C
morfolinium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)etenolaatti}\}$	Sp. 189-191°C
dimetyyliAMMONIUM- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)-etenolaatti}\}$	Sp. 99-101°C
diheksyyliAMMONIUM- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)etenolaatti}\}$	Sp. 101-103°C
morfolinium- $\{2\text{-syano-1-(2-fluorifenyyli)-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)etenolaatti}\}$	Sp. 172-173,5°C
dibutyylIAMMONIUM- $1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)-etenolaatti}$	Sp. 175-176°C
dibutyylIAMMONIUM- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-tert.-butyyliatiatsol-2-yyli)-etenolaatti}\}$	Sp. 149-151°C
dibutyylIAMMONIUM- $\{2\text{-syano-2-(4-fenyyliatiatsol-2-yyli)-(2-trifluorimetyylifenyyli)etenolaatti}\}$	Sp. 134-137°C

Seuraavassa esimerkissä kuvataan asyloitujen tiatsolyli-deeni-okso-propionitriilien valmistusta käyttämällä välituotteina keksinnön mukaisia alkalimetallisuoloja.

Esimerkki 2

3-bentsoyylioksi-2'-kloori-2-(4-fenyyli-2-tiatsolyyli)-
kanelihapponitriili

Huoneenlämpötilassa sekoitettuun suspensioon, jossa on 0,66 g (0,0275 mol) natriumhydridiä 10 ml:ssa tetrahydrofuraania, lisätään tipoittain liuos, jossa on 8,47 g (0,025 mol) 3-(2-kloorifenyyli)-3-okso-2-(4-fenyyli-2,3-dihydrotiatsol-2-ylideeni)-propionitriiliä 30 ml:ssa tetrahydrofuraania. Kun seosta on sekoitettu 15 minuuttia, lisätään 3,9 g (0,0275 mol) bentsoyylikloridia 10 ml:ssa tetrahydrofuraania. Seosta palautusjäähdytetään 10 minuuttia ja sen jälkeen se haihdutetaan kuiviin vakuuissa. Kun lisätään hieman kloroformia, muodostuu kiteitä, jotka imusuodatetaan talteen ja pestään kolmesti kuumalla sykloheksaanilla. Saanto: 7,1 g = 64,5 % teoreettisesta, sp. 162-164°C.

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa seuraavat yhdisteet.

<u>Yhdisteen nimi</u>	<u>Fysikaaliset vakiot</u>
2'-kloori-3-(2-klooribentsoyylioksi)-2-(4-fenyyli-2-tiatsolyyli)kanelihapponitriili	Sp. 122-124°C
2'-kloori-3-(metoksikarbonyylioksi)-2-(4-fenyyli-2-tiatsolyyli)kanelihapponitriili	Sp. 148-149°C
3-asetoksi-2-(4-fenyyli-2-tiatsolyyli)kanelihapponitriili	Sp. 121-123°C
(Z)-2'-kloori-3-dimetyyliaminokarbonyylioksi-2-(4-fenyyli-2-tiatsolyyli)kanelihapponitriili	Sp. 113-115°C
2'-kloori-3-(4-klooribentsoyylioksi)-2-(4-fenyyli-2-tiatsolyyli)kanelihapponitriili	Sp. 175-177°C

Keksinnön mukaiset suolat ja asyloidut tuotteet muodostavat tavallisesti värittömiä ja hajuttomia kiteitä. Ne ovat käytännöllisesti katsoen liukenemattomia bensiiniin ja muihin

ei-polaarisiin orgaanisiin liuottimiin, mutta sen sijaan ne liu-
kenevat hyvin dimetyyliformamidiin ja dimetyylisulfoksidiin.

Keksinnön mukaisten suolojen valmistuksen lähtöaineet
ovat tunnettuja ja ne voidaan valmistaa tunnetuilla menetelmillä,
esim. julkaisussa DE-OS 2703542 kuvatuilla menetelmillä.

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan keksinnön mukaisten
suolojen insektisidistä vaikutusta.

Esimerkki 3

Keksinnön mukaisia suoloja käytetään kokeissa vesisus-
pensioidina mainittuina väkevyyksinä.

Polystyreenipetrimaljoihin sijoitetut kukkakaalinlehdet
käsiteltiin näillä vaikuttavan aineen seoksilla (4 mg suihke-
liuosta/cm²). Suihkeen kuivattua laitettiin jokaiseen maljaan
10 Plutella maculipenis-toukkaa, joille alttiiksi kukkakaalinlehdet
joutuivat suljetuissa petrimaljoissa 2 vuorokauden ajaksi.

Tehokkuus määritettiin toukkien kuolleisuusprosenttina 2 vuo-
rokauden kuluessa. Seuraavassa taulukossa 1 on yhteenveto saa-
duista tuloksista.

Keksinnönmukainen suola	Vaikuttavan aineen väkevyyys (%)	Kuollei- suus (%)
dibutyyl ammonium-1-(2-kloori- fenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyliatsol- 2-yyli)etenolaatti	0,1	100
bentsyyl ammonium-1-(2-kloorifenyyli)- 2-syano-2-(4-fenyyliatsol-2-yyli)- etenolaatti	0,1	100
piperidinium-1-(2-kloorifenyyli)-2- syano-2-(4-fenyyliatsol-2-yyli)- etenolaatti	0,1	100
pyrrolidinium-1-(2-kloorifenyyli)-2- syano-2-(4-fenyyliatsol-2-yyli)- etenolaatti	0,1	100
n-butyyl ammonium-1-(2-kloorifenyyli)- 2-syano-2-(4-fenyyliatsol-2-yyli)- etenolaatti	0,1	100

Keksinnön mukainen suola	Vaikuttavan aineen väkevyys (%)	Kuolleisuus (%)
morfolinium- $\langle 1-(2\text{-kloorifenylyli})-2\text{-syano-2}-(4\text{-fenyyli} \text{ tiatsol-} 2\text{-yyli}) \text{ etenolaatti} \rangle$	0,1	100
dimetyyliammonium- $\langle 1-(2\text{-kloorifenylyli})-2\text{-syano-2}-(4\text{-fenyyli} \text{ tiatsol-} 2\text{-yyli}) \text{ etenolaatti} \rangle$	0,1	100
diheksyyliammonium- $\langle 1-(2\text{-kloorifenylyli})-2\text{-syano-2}-(4\text{-fenyyli} \text{ tiatsol-} 2\text{-yyli}) \text{ etenolaatti} \rangle$	0,1	100
morfolinium- $\langle 2\text{-syano-1}-(2\text{-fluorifenylyli})-2\text{-}(4\text{-fenyyli} \text{ tiatsol-} 2\text{-yyli}) \text{ etenolaatti} \rangle$	0,1	100
dibutyyliammonium- $1-(2\text{-kloorifenylyli})-2\text{-syano-2}-(4\text{-fenyyli} \text{ tiatsol-} 2\text{-yyli}) \text{ etenolaatti}$	0,1	100
dibutyyliammonium- $\langle 1-(2\text{-kloorifenylyli})-2\text{-syano-2}-(4\text{-tert.-butyyli} \text{ tiatsol-} 2\text{-yyli}) \text{ etenolaatti} \rangle$	0,1	100
dibutyyliammonium- $\langle 2\text{-syano-2}-(4\text{-fenyyli} \text{ tiatsol-} 2\text{-yyli})-(2\text{-trifluorimetyylifenyyli}) \text{ etenolaatti} \rangle$	0,1	100

Esimerkki 4

Keksinnön mukaisia suoloja käytettiin kokeissa vesisuspensioina mainittuina väkevyyksinä. Vastaavasti laimennettiin vertailuaineet vedellä suspensioiksi tai emulsioiksi haluttuun väkevyyteen. Näillä vaikuttavan aineen seoksilla suihkutettiin petrimaljojen kannet ja pohjat (4 mg suihkeliuosta/cm²). Näin suihkutetuissa suljetuissa petrimaljoissa pidettiin kussakin 48 tuntia 25 *Ceratitis capitata*-kärpistä pitkän päivän olosuhteissa laboratoriossa.

Tehokkuus määritettiin kärpästen kuolleisuusprosenttina 48 tunnin kuluessa. Seuraavassa vertailutaulukossa on yhteenveto saaduista tuloksista.

Keksinnön mukainen suola	Vaikuttavan aineen väkevöys (%)	Kuolleisuus (%)
dibutyyl ammonium-1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyliitiatsol-2-yyli)etenolaatti	0,0025	88
piperidinium-1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyliitiatsol-2-yyli)-etenolaatti	0,0025	88
n-butyyl ammonium-1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyliitiatsol-2-yyli)-etenolaatti	0,0025	93
dimetyyl ammonium-1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyliitiatsol-2-yyli)etenolaatti	0,0025	88
diheksyyli ammonium-1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyliitiatsol-2-yyli)-etenolaatti	0,0025	95
dibutyyl ammonium-2-syano-2-(4-fenyyliitiatsol-2-yyli)-(2-trifluorimetyylifenyyli)etenolaatti	0,0025	100
<u>Vertailuaineet</u>		
2'-kloori-3-hydroksi-2-(4-fenyyli-2-itiatsolyyli)kanelihapponitriili (DE-OS 2703542 mukaan)	0,0025	73
2-(4-kloorifenyyli)-isovaleriaanahapon (2-syano-3-fenoksibentsyyli)-esteri (Britannian patenttijulkaisun 857 859 mukaan)	0,0025	65
6,7,8,9,10,11-heksakloori-1,5,5a,6,9,9a-heksahydro-6,9-metano-2,4,3-bentsodioksatiepin-3-oksiidi (Saksan patenttijulkaisun 1 015 797 mukaan)	0,0025	68

Esimerkki 5

Keksinnön mukaisia suoloja käytettiin kokeissa vesisuspensioina mainittuina väkevyyksinä. Vastaavasti laimennettiin vertailuaineet vedellä suspensioiksi tai emulsioiksi haluttuun väkevyyteen.

Polystyreenipetrimaljoihin sijoitetut kukkakaalinlehdet käsiteltiin näillä vaikuttavan aineen seoksilla (4 mg suihke-seosta/cm²). Suihkeen kuivuttua laitettiin jokaiseen maljaan 10 Plutella maculipennis-toukkaa, joille alttiisti kukkakaalinlehdet joutuivat suljetuissa petrimaljoissa 2 vuorokauden ajaksi.

Tehokkuus määritettiin toukkien kuolleisuusprosenttina 2 vuorokauden kuluessa. Seuraavassa taulukossa on yhteenveto saaduista tuloksista.

Keksinnön mukainen suola	Vaikuttavan aineen väkevyyks (%)	Kuolleisuus (%)
n-butyyl ammonium-(1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyli)tiatsol-2-yyli)-etenolaatti)	0,01 0,005	100 100
morfolinium-(1-(2-kloorifenyyli)-2-syano-2-(4-fenyyli)tiatsol-2-yyli)-etenolaatti)	0,01 0,005	100 100
dibutyyl ammonium-(2-syano-2-(4-fenyyli)tiatsol-2-yyli)-(2-trifluorimetyylifenyyli)etenolaatti)	0,01 0,005	100 100
<u>Vertailuaineet</u>		
2'-bromi-3-hydroksi-2-(4-fenyyli)-2-tiatsolyyli)kanelihapponitriili (DE-OS 2703542 mukaan)	0,01 0,005	90 50
1-naftyyli-metyylikarbamaatti (U.S.A:n patenttijulkaisun 2 903 478 mukaan)	0,01	50
0,0-dimetyyli-0-(p-nitrofenyyli)-tionofosforihappesteri (Saksan patenttijulkaisun 814 152 mukaan)	0,01 0,005	70 50

Esimerkki 6

Keksinnön mukaisia suoloja käytettiin kokeissa vesisuspensioina mainittuina väkevyyksinä. Vastaavasti laimennettiin vertailuaine vedellä emulsioksi haluttuun väkevyyteen.

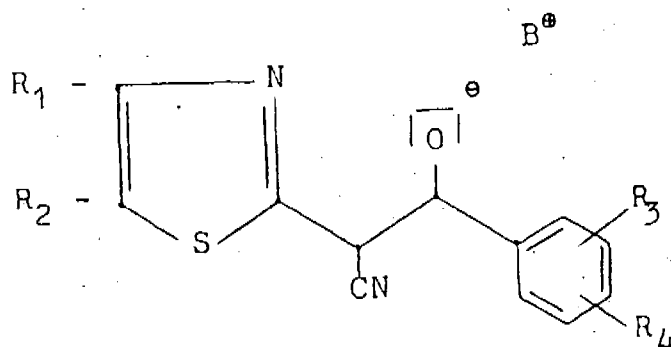
Näillä vaikutusaineseoksilla ruiskutettiin vehnänjyvät, joita oli levitetty yhden jyvän paksuisiksi kerroksiksi polystyreenipetrimaljojen pohjalle (4 mg suihkeseosta/cm²). Käsittelyn jälkeen pidettiin maljoja ilmassa 15 vuorokautta ja sen jälkeen kuhunkin maljaan laitettiin 100 täysikasvuista jyvämatoa (*Sitophilus granarius*) ja maljoja pidettiin suljettuina 4 vuorokautta.

Tehokkuus määritettiin matojen kuolleisuusprosenttina 4 vuorokauden kuluessa. Seuraavassa taulukossa on yhteenveto saaduista tuloksista.

Keksinnön mukainen suola	Vaikutusaineen väkevyyys (%)	Kuolleisuus (%)
n-butyyl ammonium-1-(2-kloorifenyyli)-		
2-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)-	0,016	97
etenolaatti	0,0064	60
morfolinium-1-(2-kloorifenyyli)-2-		
syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)-	0,016	92
etenolaatti	0,0064	65
dibutyyl ammonium-2-syano-2-		
(4-fenyylitiatsol-2-yyli)-(2-		
trifluorimetyylifenyyli)-	0,016	100
etenolaatti	0,0064	75
<u>Vertailuaine</u>		
0,0-dimetyyli-0-(p-nitrofenyyli)-		
tionofosforihappoesteri	0,016	100
(Saksan patenttijulkaisun 814 152 mukaan)	0,0064	13

Patenttivaatimukset.

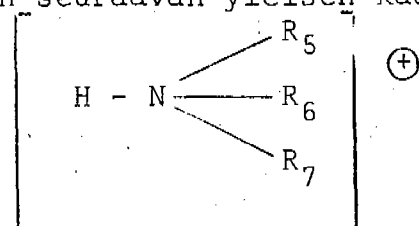
1. Seuraavan yleisen kaavan mukaiset tiatsolylideeni-okso-propionitriillisuolat



jossa R_1 on vety, halogeeni, C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_6 -sykloalkyyli, tienyyli, pyridyyli, fenyylili tai fenyylili, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1 - C_4 -alkyyllillä, C_1 - C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluorimetyyllillä, nitroriymällä tai syanoriymällä, R_2 on vety, halogeeni, C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_6 -sykloalkyyli, tienyyli, pyridyyli, fenyylili tai fenyylili, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1 - C_4 -alkyyllillä, C_1 - C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluorimetyyllillä, nitroriymällä tai syanoriymällä, R_3 on vety, halogeeni, trifluorimetyylliryhmä, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_4 -halogeenialkyyli, C_1 - C_4 -alkoksi, C_1 - C_4 -alkyyllitio, nitroriymä tai syanoriymä, R_4 on vety, halogeeni, trifluorimetyyli, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_4 -halogeenialkyyli, C_1 - C_4 -alkoksi, C_1 - C_4 -alkyyllitio, nitroriymä tai syanoriymä ja B^+ on ammoniumryhmä tai alkalimetallikationi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset suolat, t u n n e t t u siitä, että R_1 on fenyylili, metyyllifenyylili, halogeenifenyylili, trifluorimetyyllifenyylili, metoksisfeniylili, tert.-butyyli tai tienyyli, R_2 on vety, R_3 on vety, halogeeni, trifluorimetyyli, metyyli, metoksi tai nitroriymä ja R_4 on vety, halogeeni, trifluorimetyyli, metyyli, metoksi tai nitroriymä.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukaiset suolat, t u n n e t t u siitä, että B on seuraavan yleisen kaavan mukainen kationi



jossa kukin ryhmistä R_5 , R_6 ja R_7 , jotka voivat olla samanlaisia tai erilaisia, voi olla vety tai yhden tai useamman heteroatomin katkaisema C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_6 -alkenyyl, C_3 - C_8 -sykloalkyyli, bentsyyli, halogeenibentsyyli tai C_1 - C_3 -alkyylibentsyyli tai kaksi ryhmistä R_5 , R_6 ja R_7 voivat yhdessä typpi-atomin kanssa muodostaa heterosyklisen 5-, 6-, 7- tai 8-renkaan, joka mahdollisesti sisältää muita heteroatomeja, kuten happea, typpeä tai rikkiä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen suola, t u n n e t t u siitä, että B[⊕] on alkalimetallikationi.

5. n-butyylammonium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

6. Dibutyylammonium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

7. Bentsyyliammonium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

8. Piperidinium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

9. Pyrrolidinium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

10. Morfolinium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

11. Dimetyyliammonium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

12. Diheksyyliammonium- $\{1-(2\text{-kloorifenyyli})-2\text{-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

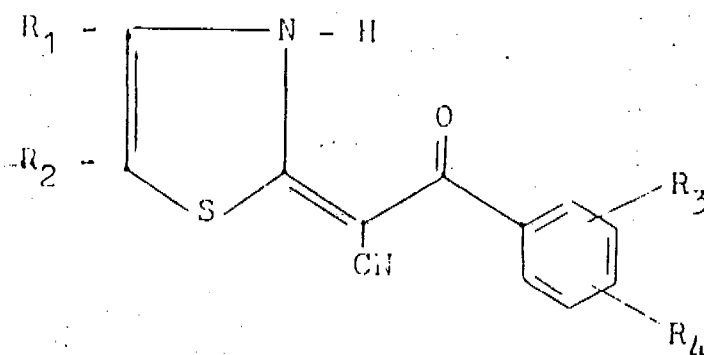
13. Morfolinium- $\{2\text{-syano-1-(2-fluorifenyyli)-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)}\}$ etenolaatti.

14. Dibutyylammonium-1-(2-kloorifenylyli)-2-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)etenolaatti.

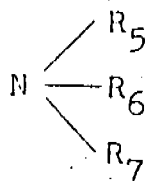
15. Dibutyylammonium-1-(2-kloorifenylyli)-2-syano-2-(4-tert.-butyyliitiatsol-2-yyli)etenolaatti).

16. Dibutyylammonium-2-syano-2-(4-fenyylitiatsol-2-yyli)-(2-trifluorimetyylifenyyli)etenolaatti).

17. Menetelmä, jolla voidaan valmistaa patenttivaatimusten 1-16 mukaisia tiatsolylideeni-okso-propionitriilisuoloja, t u n n e t t u siitä, että seuraavan yleisen kaavan mukaiset yhdisteet



saatetaan reagoimaan a) seuraavan yleisen kaavan mukaiset amiin kanssa



jossa B[⊕] on kvaternäärinen ammoniumryhmä, tai

b) seuraavan yleisen kaavan mukaisen emäksen kanssa

B'Y

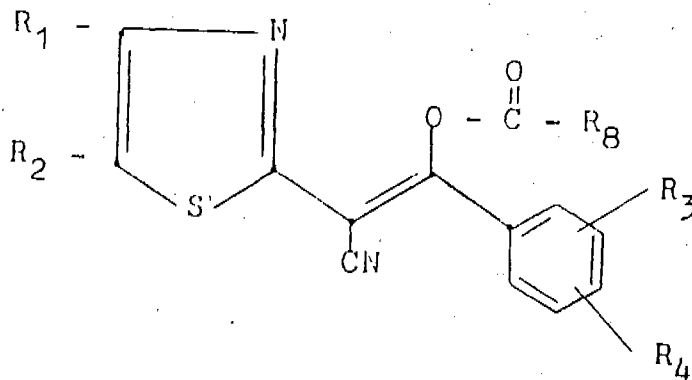
jossa B[⊕] on alkalimetallikationi, joissa R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ ja R₇ tarkoittavat samaa kuin edellä, B' on alkalimetallikationi ja Y on vetyatomi tai orgaaninen ryhmä.

18. Hyönteistenttorjunta-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhtä tai useampaa patenttivaatimusten 1-16 mukaista suolaa.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen hyönteistenttorjunta-
aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kantaja- ja/tai
apuaaineita.

20. Hyönteistenttorjunta-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhtä tai useampaa patenttivaatimuksen 17 mukaisella menetelmällä valmistettua suolaa.

21. Patenttivaatimuksen 4 mukaisten suolojen käyttö väli-
tuotteina valmistettaessa seuraavan yleisen kaavan mukaisia
yhdisteitä

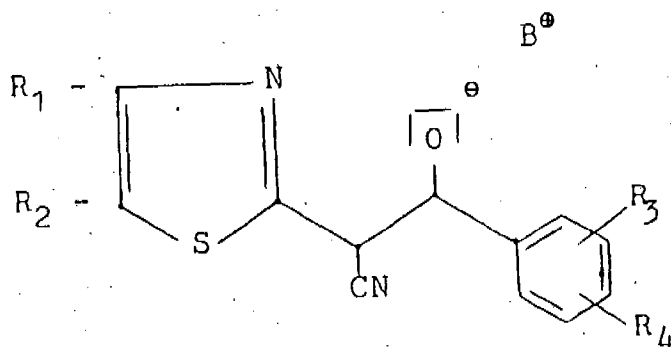


jossa R_1 on vety, halogeeni, C_1-C_6 -alkyyli, C_3-C_6 -sykloalkyyli, tienyyli, pyridyyli, fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1-C_4 -alkyyllillä, C_1-C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluorimetyyllillä, nitroryhmällä tai syanoryhmällä, R_2 on vety, halogeeni, C_1-C_6 -alkyyli, C_3-C_6 -sykloalkyyli, tienyyli, pyridyyli, fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1-C_4 -alkyyllillä, C_1-C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluorimetyyllillä, nitroryhmällä tai syanoryhmällä, R_3 on vety, halogeeni, trifluorimetyyli, C_1-C_4 -alkyyli, C_1-C_4 -halogeenialkyyli, C_1-C_4 -alkoksi, C_1-C_4 -alkyyllitio, nitroryhmä tai syanoryhmä, R_4 on vety, halogeeni, trifluorimetyyli, C_1-C_4 -alkyyli, C_1-C_4 -halo-

geenialkyyli, C_1-C_4 -alkoksi, C_1-C_4 -alkyylitio, nitroryhmä tai syanoryhmä ja B^+ on ammoniumryhmä tai alkalimetallikationi ja R^8 on C_1-C_6 -alkyyli, C_3-C_6 -sykloalkyyli, C_1-C_6 -alkoksi, C_1-C_6 -alkyyliamino, C_1-C_6 -dialkyyliamino tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella C_1-C_4 -alkyyylillä, C_1-C_4 -alkoksilla, halogeenilla, trifluorime-tyylillä, nitroryhmällä tai syanoryhmällä.

Patentkrav.

1. Salt av tiazoliden-oxo-propionitriler med den allmänna formeln

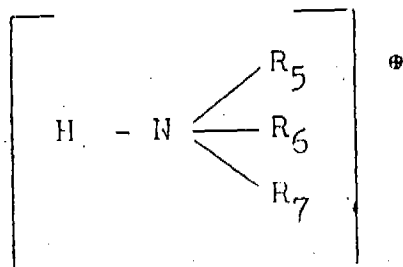


vari R_1 är väte, halogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -cykloalkyl, tienyl, pyridyl, fenyl eller en enkelt eller flerfaldigt, lika eller olika med C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, halogen, trifluormetyl, nitro eller cyan substituerad fenylrest, R_2 är väte, halogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -cykloalkyl, tienyl, pyridyl, fenyl eller en enkelt eller flerfaldigt, lika eller olika med C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, halogen, trifluormetyl, nitro eller cyan substituerad fenylrest, R_3 är väte, halogen, trifluormetyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogenalkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, C_1 - C_4 -alkyltio, nitro eller cyan, R_4 är väte, halogen, trifluormetyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogenalkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, C_1 - C_4 -alkyltio, nitro eller cyan och B^+ är en ammoniumgrupp eller en alkalikatjon.

2. Salt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att R_1 är fenyl, metylfenyl, halogenfenyl, trifluormetyl-fenyl, metoxifenyl, tert.-butyl eller tienyl, R_2 är väte, R_3 är väte, halogen, trifluormetyl, metyl, metoxi eller nitrogruppen och R_4 är väte, halogen, trifluormetyl, metyl, metoxi eller nitrogruppen.

3. Salt enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att B är en katjon med den allmänna formeln

3. Salt enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k -
n a d e därav, att B är en katjon med den allmänna formeln



vari R_5 , R_6 och R_7 är lika eller olika och var och en står för väte, eventuellt enkelt eller flerfaldigt med heteroatomer avbruten C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_8 -cykloalkyl, bensyl, halogen-bensyl eller C_1 - C_3 -alkyl-bensyl eller två av resterna R_5 , R_6 och R_7 tillsammans med kväveatomen bildar en heterocyklisk 6-, 6-, 7- eller 8-ring, vilken eventuellt kan innehålla ytterligare heteroatomer såsom syre, kväve eller svavel.

4. Salt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att $\text{B}^{\oplus}$ betyder en alkalikatjon.

5. n-butylammonium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyl-tiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

6. Dibutylammonium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyl-tiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

7. Benzylammonium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyl-tiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

8. Piperidinium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyltiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

9. Pyrrolidinium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyl-tiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

10. Morfolinium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyltiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

11. Dimethylammonium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyl-tiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

12. Dihexylammonium- $\{1-(2\text{-klorfenyl})-2\text{-cyan-2-(4-fenyl-tiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

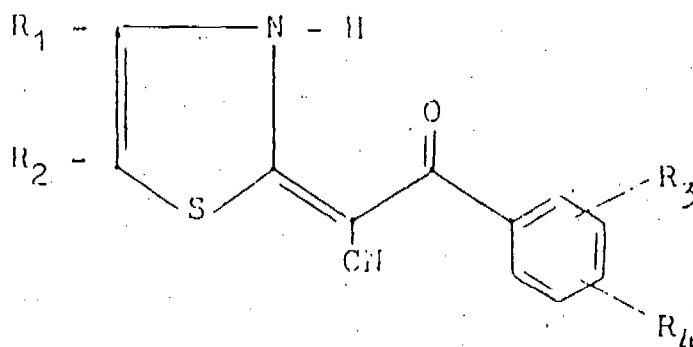
13. Morfolinium- $\{2\text{-cyan-1-(2-fluorfenyl)-2-(4-fenyltiazol-2-yl)}\}$ -etenolat.

14. Dibutylammonium-1-(2-klorfenyl)-2-cyan-2-(4-fenyl-tiazol-2-yl)-etenolat.

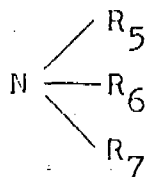
15. Dibutylammonium-1-(2-klorfenyl)-2-cyan-2-(4-tert.-butyltiazol-2-yl)-etenolat).

16. Dibutylammonium-2-cyan-2-(4-fenyltiazol-2-yl)-(2-trifluormetylfenyl)-etenolat).

17. Förfarande för framställning av salt av tiazolylden-oxo-propionitriler enligt patentkraven 1-16, k ä n n e t e c k - n a t därav, att man omsätter föreningar med den allmänna formeln



a) i fall B[⊕] betyder en ammoniumgrupp, med aminer med den allmänna formeln



b) fall B[⊕] betyder en alkalikatjon, med baser med formeln
B'Y

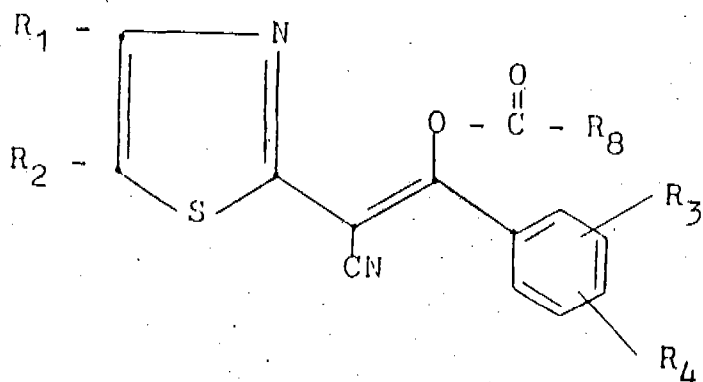
varvid R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ och R₇ har ovan angivna betydelse, B' är en alkalimetallatom och Y är en väteatom eller en organisk rest.

18. Insekticida medel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ett eller flera salt enligt patentkraven 1-16.

19. Insekticida medel enligt patentkravet 18 i blandning med bärar- och/eller hjälpsubstanser.

20. Insekticida medel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ett eller flera salt som framställts enligt förfarandet i patentkravet 17.

21. Användning av salt enligt patentkravet 4 som mellanprodukt för framställning av föreningar med den allmänna formeln



vari R_1 är väte, halogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -cykloalkyl, tienyl, pyridyl, fenyl eller en enkelt eller flerfaldigt, lika eller olika med C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, halogen, trifluormetyl, nitro eller cyan substituerad fenylrest, R_2 är väte, halogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -cykloalkyl, tienyl, pyridyl, fenyl eller en enkelt eller flerfaldigt, lika eller olika med C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, halogen, trifluormetyl, nitro eller cyan substituerad fenylrest, R_3 är väte, halogen, trifluormetyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogenalkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, C_1 - C_4 -alkyltio, nitro eller cyan, R_4 är väte, halogen, trifluormetyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogenalkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, C_1 - C_4 -alkyltio, nitro eller cyan och B^+ är en

ammoniumgrupp eller en alkalikatjon och R_8 betecknar C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -cykloalkyl, C_1 - C_6 -alkoxi, C_1 - C_6 -alkylamino, C_1 - C_6 -dialkylamino eller en enkelt eller flerfaldigt, lika eller olika med C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, halogen, trifluormetyl, nitro eller cyan substituerad fenylrest.