

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 840608 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **840608**

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.02.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.02.1984**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.08.1984**

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

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

17.02.1983 GB 8304386 26.04.1983 GB 8311358
23.09.1983 GB 8325539

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel Van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Harris, Martin, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pestisidisiä nitrometyleenijohdannaisia.

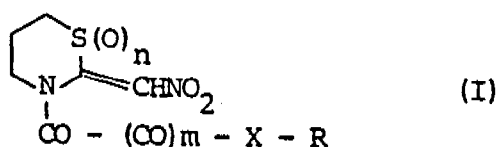
Pesticidala nitrometylenderivat.

Pestisidisiä nitrometyleenijohdannaisia

Tämä keksintö koskee tiettyjä substituoituja 2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiineja, menetelmää niiden valmistamiseksi ja niiden käyttöä pestisideinä, varsinkin tuhohyönteisten torjuntaan.

US-patenttijulkaisussa 4 052 388 on kuvattu yhdiste 3-asetyyli-2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiini ja sen insektisidiset ominaisuudet. Nyt on havaittu, että myös muilla samankaltaisilla tiatsiinijohdannaisilla, joissa on ester- tai tioesteriryhmä, on mielenkiintoista pestisidistä aktiviteettia.

Keksinnön kohteena ovat substituoidut 2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiinit, joiden kaava on



jossa n on 0 tai 1; m on 0 tai 1; X on happi tai rikki; ja R on alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmä, jossa on mahdollisesti yksi tai useampia samanlaisia tai erilaisia substituentteja valittuna seuraavista: halogeeniatomit, hydroksi-, tioli-, asyylioksi-, asyylitio-, alkoksi-, alkoksi- ja mahdollisesti substituoidut fenyyli-ryhmät.

Jollei muuta ilmoiteta, alkyyli-, alkenyyli- ja alkynyyli-ryhmät sisältävät koko selityksessä ja patenttivaatimuksissa korkeintaan 6, edullisesti korkeintaan 4 hiiliatomia.

Mahdollisesti substituoidun fenyylin substituentteja ovat edullisesti halogeeniatomit ja alkyyli-, halogeenialkyyli-, alkoksi-, halogeenialkoksi-, syaani-, nitro-, amino- ja hydroksiryhmät. Erityisen edullisia substituentteja ovat halogeeniatomit ja C(1-4)alkyyli-ryhmät, erityisesti metyyli.

Edullisia asyyli-ryhmiä ovat formyyl- ja mahdollisesti substituoidut alkanoyyli- ja bentsoyyli-ryhmät, joissa

bentsoyyliryhmän edulliset substituentit ovat samat kuin edellä fenyyli-ryhmälle ilmoitetut ja alkanoyyliryhmän edulliset substituentit ovat halogeeni, alkoksi ja fenyyli.

R on edullisesti alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmä, jossa on korkeintaan 6, edullisesti korkeintaan 4 hiiliatomia ja joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla samanlaisella tai erilaisella substituentilla valittuna seuraavista: halogeeniatomit ja hydroksi-, formyylisiryhmät, alkanoyylioksi- ja alkanoyylitioryhmät, joiden alkyyli sisältää 1-4 hiiliatomia, alkoksialkoksiryhmä, jonka kummassakin alkoksiryhmässä on 1 tai 2 hiiliatomia ja fenyyli-ryhmä.

X on edullisesti happi.

m on edullisesti 0.

15 n on edullisesti 0.

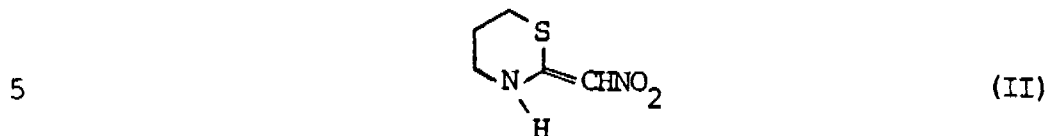
Siten tyypillisiä kaavan I mukaisia yhdisteitä ovat sellaiset, joissa n on 0 ja ryhmä $-(CO)_mXR$ on 1-6 hiiliatomia sisältävä alkoksi, joka on mahdollisesti substituoitu 1-3 klooriatomilla tai fenyyli-ryhmällä, esimerkiksi metoksi, etoksi, isobutoksi, trikloorietoksi tai bentsoyyliseksi; tai alkoksikarbonyyli- tai alkynyylioksiryhmä, joissa kummassakin on korkeintaan 6 hiiliatomia, esimerkiksi etoksikarbonyyli tai propynylioksi.

Muita tyypillisiä kaavan I mukaisia yhdisteitä ovat sellaiset, joissa n on 0 ja ryhmä $-(CO)_mXR$ on 1-6 hiiliatomia sisältävä alkoksiryhmä, jossa on substituentteina korkeintaan 3 bromiatomia tai hydroksi- tai korkeintaan 6 hiiliatomia sisältävä asyylioksiryhmä, esimerkiksi bromietoksi, hydroksietoksi, formyylisietoksi tai asetoksietoksi.

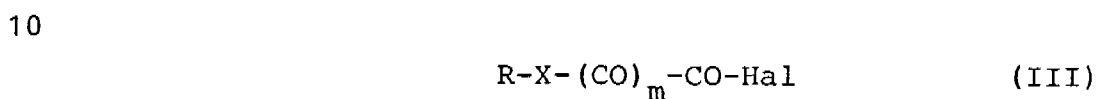
30 On huomattava, että kaavan I mukaiset yhdisteet voivat esiintyä erilaisina geometrisina isomeerimuotoina. Keksin-
nön suojapiiriin kuuluvat sekä erilliset isomeerit että niiden seokset.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä kaavan I mukais-
35 ten substituoitujen 2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiat-

siinien valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomais-
ta, että yhdiste, jonka kaava on



saatetaan reagoimaan emäksen läsnä ollessa yhdisteen kanssa,
jonka kaava on



jossa R, X ja m merkitsevät kaavan I yhteydessä määriteltäviä
ja Hal on halogeeni, edullisesti kloori, sellaiseksi kaavan I
15 mukaiseksi yhdisteeksi, jossa n on 0; ja haluttaessa saatu
yhdiste hapetetaan vastaavaksi yhdisteeksi, jossa n on 1.
Emäksenä on edullisesti orgaaninen emäs, kuten tertiäärinen
amiini, esimerkiksi trialkyyliamiini, varsinkin trietyyli-
amiini. Reaktio suoritetaan edullisesti 0°C:ssa tai sen ala-
20 puolella, esimerkiksi lämpötilavälillä -60 - 0°C, edullises-
ti -30 - -10°C. Reaktio suoritetaan edullisesti orgaani-
sessa liuottimessa, esimerkiksi klooratussa hiilivedyssä,
kuten dikloorimetaanissa tai amidissa, kuten dimetyyliform-
amidissa.

25 Sellaisia kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa n on
1, voidaan valmistaa hapettamalla vastaavia johdannaisia,
joissa n on 0. Hapetus voidaan suorittaa tavanomaisia hapet-
timia käyttäen, esimerkiksi perhapoilla, kuten m-klooriper-
bentsoehapolla tai kaliumvetypersulfaatilla. Hapetettava
30 yhdiste liuotetaan yleensä sopivaan liuottimeen, esimerkiksi
kloorattuun hiilivetyyn, kuten kloroformiin tai dikloori-
metaaniin tai nestemäiseen alkanoliin, kuten etanoliin.

On myös mahdollista valmistaa kaavan I mukaisia yh-
disteitä muista kaavan I mukaisista yhdisteistä, jotka puo-
35 lestaan on valmistettu N-asyloimalla kaavan II mukainen
yhdiste. Esimerkiksi sellaisia yhdisteitä, joissa R

sisältää hydroksi-, tioli- (merkapto-), asyylioksi- tai asyyliitioryhmän, voidaan valmistaa vastaavista yhdisteistä, joissa R sisältää halogeeniatomin, varsinkin bromiatomin, reaktiossa vastaavan asyylioksi- tai asyyliitiosuolan kanssa
5 sekä mahdollisesti hydrolysoimalla saatu yhdiste.

Kuten edellä mainittiin, keksinnön mukaisilla substituoituilla 3-asyyli-2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiineilla on mielenkiintoisia pestisidisiä ominaisuuksia varsinkin tuhohyönteisiä vastaan. Ne ovat aktiivisia esi-
10 merkiksi sellaisia tuholaisia vastaan kuin perhosten ja muiden hyönteisten toukkamuodot, esimerkiksi sukujen Spodoptera ja Heliothis toukkamuotoja vastaan. Ne ovat erityisen käyttökelpoisia riisiviljelmien tuholaiden torjuntaan. Keksinnön mukaisten yhdisteiden fysikaalisten ja biologisten ominaisuuksien yhdistelmä tekee ne tiettyihin käyttöihin edul-
15 lisemmiksi kuin tunnettu insektisidi 3-asetyyli-2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiini.

Keksinnön kohteena ovat myös pestisidikoostumukset, jotka sisältävät keksinnön mukaista substituoitua 2-(nitrometyleenit)tetrahydro-2H-1,3-tiatsiinia yhdessä kantaja-ai-
20 neen kanssa.

Tällainen koostumus voi sisältää yhtä ainoaa keksinnön mukaista yhdistettä tai useampien yhdisteiden seosta. On myös todennäköistä, että eri isomeereillä tai isomeeriseoksilla on erilaiset aktiviteettitasot tai -spektrit ja koostumukset voivat siten sisältää eri isomeerejä tai isomeeriseoksia. Keksinnön kohteena on edelleen menetelmä tuholaiden, tuhohyönteisten torjumiseksi viemällä niiden elintilaan pestisidisesti tehokas määrä keksinnön mukaista yhdistettä
25 tai koostumusta. Erityisen edullisesti keksinnön mukaista yhdistettä tai koostumusta levitetään kasvavaan riisipeltoon.

Keksinnön mukaisen koostumuksen kantaja-aine on mikä tahansa materiaali, jonka kanssa aktiivinen aine voidaan muodostaa valmisteeaksi, joka voi olla esimerkiksi kasvi,
35 siemen tai multa tai joka helpottaa varastointia, kuljetusta tai käsittelyä. Kantaja-aine voi olla kiinteä tai nestemäinen

tai myös aine, joka normaalisti on kaasu, mutta joka on puristetty nestemuotoon ja kantaja-aineina voidaan käyttää mitä tahansa normaalisti pestisidikoostumusten valmistuksessa käytetyistä kantaja-aineista. Edullisesti keksinnön mukaiset
 5 koostumukset sisältävät 0,5 - 95 paino-% aktiivista aineosaa.

Sopivia kiinteitä kantaja-aineita ovat luonnonsavet ja silikaatit ja synteettiset savet ja silikaatit, esimerkiksi diatomiitit, magnesiumsilikaatit, kuten talkki, magnesiumaluminiumsilikaatit, kuten attapulgiitit ja vermikuliitit, aluminiumsilikaatit, kuten kaoliniitit, montmorillonitit ja kiilteet, kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti, ammoniumsulfaatti, synteettiset piioksidit ja synteettiset kalsium- ja aluminiumsilikaatit, alkuaineet, esimerkiksi hiili ja rikki, luonnonhartsit ja synteettiset hartsit, esimerkiksi kumaronihartsit, polyvinyylidikloridi- ja styreenipolymeerit ja -kopolymeerit, kiinteät polykloorifenolit, bitumi, vahat ja kiinteät lannoitteet, esimerkiksi superfosfaattit.

Sopivia nestemäisiä kantaja-aineita ovat vesi, alkoholit, esimerkiksi isopropanoli ja glykolit, ketonit, esimerkiksi asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutyylketoni ja sykloheksanoni, eetterit, aromaattiset tai alifaattiset hiilivedyt, esimerkiksi bentseeni, tolueeni ja ksyleeni, petrolifraktiot, esimerkiksi kerosiini ja kevyet
 25 mineraaliöljyt, klooratut hiilivedyt, esimerkiksi hiilitetrakloridi, perkloorietyleeni ja trikloorietaani. Usein on edullista käyttää erilaisten nesteiden seoksia.

Maanviljelyssä käytettävät koostumukset valmistetaan ja kuljetetaan usein konsentraatteina, jotka ennen käyttöä
 30 laimennetaan. Laimentamisen helpottamiseksi lisätään edullisesti vähäinen määrä pinta-aktiivista ainetta. Keksinnön mukaisen koostumuksen kantaja-aineen ainakin yksi aineosa on siten edullisesti pinta-aktiivinen aine. Koostumus voi sisältää esimerkiksi vähintään kaksi kantaja-ainetta, joista ainakin yksi on pinta-aktiivinen aine.

Pinta-aktiivinen aine voi olla emulgointiaine, dispergointiaine tai kostutusaine ja se voi olla ei-ioninen tai ioninen. Esimerkkejä sopivista pinta-aktiivisista aineista ovat polyakryylihappojen ja ligniinisulfonihappojen natrium- ja kalsiumsuolat, vähintään 12 hiiliatomia sisältävien ras-
 5 vahappojen tai alifaattisten amiinien tai amidien ja etyleenioksidin ja/tai propyleenioksidin kondensaatiotuotteet, glyserolin, sorbitaanin, sakkaroosin tai pentaerytritolin ras-
 vahappoesterit ja niiden kondensaatiotuotteet etyleenioksi-
 10 din ja/tai propyleenioksidin kanssa, rasva-alkoholien tai alkyylifenolien (esim. p-oktyylifenoli tai p-oktyylikresoli) kondensaatiotuotteet etyleenioksidin ja/tai propyleenioksidin kanssa, näiden kondensaatiotuotteiden sulfaatit ja sulfonaatit, vähintään 10 hiiliatomia sisältävien rikki- tai
 15 sulfonihappoestereiden alkali- ja maa-alkalimetallisuolat, edullisesti natriumsuolat, esimerkiksi natriumlauryylisulfaatti, natrium-sek-alkyyლისulfaatit, sulfonoidun risiiniöljyn natriumsuola ja natriumalkyyliaryylisulfonaatit, kuten dodekyylibentseenisulfonaatti ja etyleenioksidipolymeerit ja etyleenioksidin ja propyleenioksidin kopolymeerit.

Keksinnön mukaiset koostumukset voidaan esimerkiksi formuloida kostutettaviksi jauheiksi, pölytteiksi, rakeiksi, liuoksiksi, emulgoituviksi konsentraateiksi, emulsioiksi, suspensiokonsentraateiksi ja aerosoleiksi. Kostutettavat
 25 jauheet sisältävät tavallisesti 25, 50 tai 75 paino-% aktiivista ainetta ja kiinteän inertin kantaja-aineen lisäksi ne tavallisesti sisältävät 3-10 paino-% dispergointiainetta ja tarvittaessa 0-10 paino-% yhtä tai useampaa stabilointiainetta ja/tai muita lisäaineita, kuten tunkeutumista tai
 30 takertumista edistäviä aineita. Pölytteet formuloidaan tavallisesti konsentraateiksi, joiden koostumus on samankaltainen kuin kostutettavan jauheen ilman dispergointiainetta ja pölytteet laimennetaan tavallisesti edelleen kiinteällä kantaja-aineella ennen käyttöä koostumuksiksi, jotka sisäl-
 35 tävät 0,5 - 10 paino-% aktiivista aineosaa. Rakeet ovat tavallisesti 1,676 - 0,152 mm suuruisia ja niiden valmistuksessa

käytetään agglomerointi- tai impregnointitekniikkaa. Rakeet sisältävät yleensä 0,5 - 75 paino-% aktiivista aineosaa ja 0-10 paino-% lisäaineita, kuten stabilointiaineita, pinta-aktiivisia aineita, aktiiviaineen vapautumista hidastavia aineita ja sideaineita. Ns. "kuivana valuvat jauheet" koostuvat suhteellisen pienistä rakeista, joiden aktiivisen aineen konsentraatio on suhteellisen korkea. Emulgoituvat konsentraatit sisältävät tavallisesti liuottimen ja mahdollisen tarvittavan lisäliuottimen lisäksi 10-50 % (paino/tilavuus) aktiivista aineosaa, 2-20 % (paino-/tilavuus) emulgointiainetta ja 0-20 % (paino/tilavuus) muita aineosia, kuten stabilointiaineita, tunkeutumista edistäviä aineita ja korroosionestoaineita. Suspensiokonsentraatit muodostetaan tavallisesti siten, että saadaan pysyvä, laskeutumaton, juokseva tuote, joka tavallisesti sisältää 10-75 paino-% aktiivista aineosaa, 0,5 - 15 paino-% dispergointiaineita, 0,1 - 10 paino-% suspendointiaineita, kuten suojakolloideja ja tiksotrooppisia aineita, 0-10 paino-% muita lisäaineita, kuten vaahdonesto-, korroosionestoaineita, stabilointiaineita, tunkeutumista ja takertumista edistäviä aineita, ja vettä tai orgaanista nestettä, johon aktiivinen aineosa on olennaisesti liukenematon; koostumus voi sisältää liuenneena tiettyjä orgaanisia kiinteitä aineita tai epäorgaanisia suoloja estämään laskeutumista tai veden jäätyminenestoa-
neina.

Keksinnön suojapiiriin kuuluvat myös vesidispersiot ja -emulsiot, esimerkiksi sellaiset, jotka on saatu laimentamalla keksinnön mukaisia kostutettavia jauheita tai konsentraatteja. Nämä emulsiot voivat olla tyypiltään vesi/öljyssä- tai öljy/vedessä-emulsioita ja ne voivat olla konsistenssiltaan paksun majoneesin kaltaisia.

Keksinnön mukainen koostumus voi myös sisältää muita aineosia, esimerkiksi yhtä tai useampaa muuta pestisidistä, herbisidistä tai fungisidistä yhdistettä tai hyönteisiä houttelevaa ainetta, kuten feromoneja tai ravintoaineita käytettäväksi syötti- ja loukkukoostumuksissa.

On myös todettu, että keksinnön mukaisten yhdisteiden ja koostumusten lämpöstabiliteettia voidaan parantaa lisäämällä stabiloiva määrä, tavallisesti 10-100 paino-% yhdisteen painosta laskettuna tiettyjä orgaanisia tyypiyhdisteitä, kuten ureaa, dialkyyllivirtsa-aineita, tiourea- tai guanidiinisuoloja tai heikkojen happojen alkalimetallisuoloja, kuten bikarbonaatteja, asetaatteja tai bentsoaatteja.

Keksintöä valaistaan edelleen seuraavissa esimerkeissä.

10 Esimerkki 1

3-metoksikarbonyyli-2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiini

2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiinin (6,4 g) ja trietyyliamiinin (10,4 ml) liuokseen dikloorimetaanissa
 15 (60 ml) lisättiin tipoittain -20°C :ssa typpikehässä 30 minuutin kuluessa metoksikarbonyylikloridin (5,7 g) liuos dikloorimetaanissa (60 ml). Reaktioseos sai lämmitä huoneen lämpötilaan 60 minuutin kuluessa, sitten seos pestiin 2-%:isella kloorivetyhapolla. Orgaaninen faasi kuivattiin
 20 (MgSO_4) ja liuotin haihdutettiin alennetussa paineessa. Jäännöstä trituroitiin etyyliasetaatissa, jolloin saatiin haluttu tuote kiteisenä kiinteänä aineena, sp. $93-95^{\circ}\text{C}$.

Analyysi $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$

laskettu: C 38,5 H 4,6 N 12,8 %

25 saatu: C 38,4 H 4,6 N 12,8 %

Esimerkki 2

3-(2-bromietoksikarbonyyli)-2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiini

2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiinin (12,8 g),
 30 trietyyliamiinin (21 ml) ja dikloorimetaanin (120 ml) seokseen lisättiin tipoittain -30°C :ssa typpikehässä 2-bromietyyliklooriformiaatin (18 g) liuos 100 ml:ssa dikloorimetaania. Reaktioseosta sekoitettiin ja se sai lämmitä 0°C :seen 30 minuutin kuluessa, sitten seos pestiin 2-%:isella
 35 kloorivetyhapolla. Orgaaninen faasi erotettiin ja kuivattiin (MgSO_4) ja liuotin haihdutettiin. Kiinteä jäännös (27,2 g)

puhdistettiin silikageelikolonissa käyttäen eluointiin dikloorimetaanin ja metanolin seosta 199:1 (tilavuus/tilavuus), jolloin saatiin 19,7 g kiteistä tuotetta, sp. 79-81°C.

Analyysi $C_8H_{11}N_2O_4SBr$

5 laskettu: C 30,9 H 3,5 N 9,0 %

saatu: C 30,7 H 3,5 N 8,9 %

Esimerkki 3

3-(2-formyylioksietoksikarbonyyli)-2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiini

10 Esimerkin 2 yhdiste (8 g) liuotettiin 35 ml:aan heksametyylifosforihappoamidia (HMPA) ja liuos lisättiin 0°C:ssa typpikehässä natriumformiaatin liuokseen 45 ml:ssa HMPA:ta.

Seosta sekoitettiin 20°C:ssa 38 tuntia, sitten seos
15 kaadettiin dietyylieetteriin ja pestiin suolaliuoksella, suolaliuos pestiin dietyylieetterillä. Yhdistetyt orgaaniset uutteen kuivatettiin ja haihdutettiin, saatu öljy (10 g) puhdistettiin kromatografoimalla silikageelikolonissa, jolloin saatiin keltainen kiteinen tuote (3,8 g), sp. 66-69°C
20 ja lähtöainetta 0,7 g.

Analyysi $C_9H_{12}N_2O_6S$

laskettu: C 39,1 H 4,4 N 10,1 %

saatu: C 39,2 H 4,2 N 10,0 %

Esimerkki 4

25 3-(2-hydroksietoksikarbonyyli)-2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiini

Esimerkin 3 yhdiste (2 g) eluoitiin neutraalia alumiiniumoksidia (200 g) sisältävästä kolonnista dikloorimetaani-metanoliseoksella 95:5 (tilavuus/tilavuus) eluentin virtausnopeudella noin 35 ml/min. Eluoitu materiaali konsentroidiin ja puhdistettiin kromatografoimalla silikageelikolonissa, jolloin saatiin otsikon yhdistettä (1,1 g) ja lähtöainetta (0,6 g). Otsikon yhdisteen sp. 59-62°C.

Analyysi $C_8H_{12}N_2O_5S$

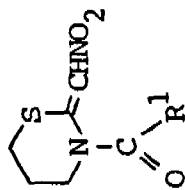
35 laskettu: C 38,7 H 4,8 N 11,3 %

saatu: C 39,0 H 5,2 N 10,5 %

Esimerkit 5-28

Lisää yhdisteitä valmistettiin samankaltaisilla menetelmillä kuin edellä kuvatuissa esimerkeissä. Nämä yhdisteet ja niiden sulamispisteet ja analyysit on koottu taulukkoon A.

Taulukko A



Esimerkki	R ¹	sp. °C	Analyysi	C %	H %	N %
5	-OCH ₂ C≡CH	58-60	Laskettu Saatu	44,6 44,3	4,1 4,2	11,6 11,5
6	-COOC ₂ H ₅	99-100	Laskettu Saatu	41,5 41,5	4,6 4,8	10,8 10,7
7	-OC ₂ H ₅	öljy	Laskettu Saatu	41,4 41,4	5,2 5,4	12,1 11,9
8	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	öljy	Laskettu Saatu	46,2 46,2	6,2 6,4	10,8 10,7

Taulukko A (jatkoa)

Esimerkki	R ^I	sp. °C	Analyysi	C %	H %	N %
9	-OCH ₂ OC ₁₃	103-105	Laskettu Saatu	28,6 28,7	2,7 2,7	8,4 8,3
10	-OCH ₂ C ₆ H ₅	78-80	Laskettu Saatu	53,1 52,9	4,8 4,8	9,5 9,3
11	-OCH ₂ CHCl ₂	öljy	Laskettu Saatu	31,9 31,3	3,3 3,1	9,3 8,9
12	-OCH ₂ CH ₂ OCO.CH ₃	58-62	Laskettu Saatu	41,4 41,5	4,8 5,0	9,7 9,6
13	-O.CH ₂ I	52-54	Laskettu Saatu	26,8 27,2	3,1 3,1	7,8 7,8
14	-O.(CH ₂) ₃ I	öljy	Laskettu Saatu	29,0 29,6	3,5 3,6	7,5 7,4

Taulukko A (jatkoa)

Esimerkki	R ¹	sp. °C	Analyysi	C %	H %	N %
15	-O. (CH ₂) ₃ Cl	öljy	Laskettu Saatu	38,6 38,6	4,8 4,6	9,9 10,0
16	-O. (CH ₂) ₄ I	öljy	Laskettu Saatu	31,1 31,3	3,9 4,0	7,3 7,4
17	-O. (CH ₂) ₄ Cl	öljy	Laskettu Saatu	40,7 41,5	5,1 5,1	9,5 9,3
18	-S. C ₂ H ₅	öljy	Laskettu Saatu	38,7 38,7	4,8 5,0	11,3 10,6
19	-O. (CH ₂) ₂ O. CH(CH ₃)OC ₂ H ₅	öljy	Laskettu Saatu	45,0 45,0	6,3 6,2	8,8 8,7
20	-S. (CH ₂) ₂ CH ₃	öljy	Laskettu Saatu	41,2 41,7	5,3 5,4	10,7 10,7

Taulukko A (jatkoa)

Esimerkki	R ¹	sp. °C	Analyysi	C %	H %	N %
21	-O. (CH ₂) ₃ O.CHO	öljy	Laskettu Saatu	41,4 41,6	4,8 4,9	9,7 9,2
22	-O. (CH ₂) ₃ OH	öljy	Laskettu Saatu	41,2 40,7	5,3 5,5	10,7 10,4
23	-O. (CH ₂) ₃ O.OO.CH ₃	55	Laskettu Saatu	43,4 43,3	5,3 5,3	9,2 9,2
24	-O. (CH ₂) ₄ O.CHO	öljy	Laskettu Saatu	43,4 43,4	5,3 5,3	9,2 9,2
25	-O. (CH ₂) ₄ O.OO.CH ₃	öljy	Laskettu Saatu	45,3 45,3	5,7 5,7	8,8 8,2

Taulukko A (jatkoa)

Esimerkki	R ¹	sp. °C	Analyysi	C %	H %	N %
26	-O. (CH ₂) ₄ OH	öljy	Laskettu Saatu	43,5 42,8	5,8 6,1	10,1 9,8
27	-O. CH ₂ .CH=CH ₂	öljy	Laskettu Saatu	44,3 44,3	4,9 5,0	11,5 11,4
28	-O. (CH ₂) ₂ S.OO.CH ₃	72-73	Laskettu Saatu	38,9 39,2	4,8 4,6	8,8 9,2

Esimerkki 29

Esimerkin 2 yhdisteen S-oksidin valmistus

m-klooriperbentsoehapon (2,0 g) liuos dikloorimetaanissa (100 ml) lisättiin tipoittain 30 minuutin kuluessa
 5 -15°C:ssa sekoittaen esimerkin 2 yhdisteen (2,0 g) liuokseen dikloorimetaanissa (150 ml). Seosta sekoitettiin kaksi tuntia ja se sai lämmetä huoneen lämpötilaan. Lisättiin natriumkarbonaattia (6 g) ja sekoittamista jatkettiin tunnin ajan, seos suodatettiin ja liuotin haihdutettiin alennetussa
 10 paineessa. Jäännös puhdistettiin kromatografoimalla silikaagelikolonissa, jolloin saatiin 1,0 g haluttua tuotetta (öljy).

Analyysi $C_7H_{12}NO_3Br$

laskettu: C 29,6 H 3,5 N 8,1

15 saatu: C 29,4 H 3,4 N 8,6

Esimerkki 30

Pestisidinen aktiviteetti

Keksinnön mukaisten yhdisteiden pestisidinen aktiviteetti määritettiin seuraavia tuhohyönteisiä vastaan:

20 Spodoptera littoralis (S.l.)

Aedes aegypti (A.a.)

Musca domestica (M.D.)

Aphis fabae (A.F.)

Kunkin lajin koementelmä on kuvattu seuraavassa; jollei muuta mainita, niin kaikissa kokeissa kokeiltaville lajeille
 25 suihkutettiin koeyhdisteen 0,2-%:ista liuosta tai suspensiota 16,7 % asetonia sisältävässä vesiväliaineessa, joka sisälsi 0,04 % Triton X-100:aa (tavaramerkki); kontrollikokeissa suihkutettiin veden, asetonin ja Triton X-100:n (tavaramerkki)
 30 ki) liuosta samassa suhteessa. Kaikki kokeet suoritettiin normaaleissa hyönteisten kannalta edullisissa olosuhteissa lämpötilassa $23 \pm 2^\circ C$ (valaistus ja kosteus vaihtelivat).

(i) Spodoptera littoralis (S.l.)

Tässä kokeessa käytettiin toisen kehitysvaiheen touk-
 35 kia. Kutakin koeliuosta ja kontrolliliuosta suihkutettiin eri petrimaljoille, jotka sisälsivät ravintoainetta, jolla

Spodoptera littoralis -toukkia oli kasvatettu. Kun suihkutettu kerros oli kuivunut, jokaiseen maljaan pantiin 10 kpl toisen kehitysvaiheen toukkia. Kuolleisuus määritettiin yhden ja seitsemän vuorokauden kuluttua suihkuttamisesta ja
5 kuolleisuus-% laskettiin.

(ii) *Aedes aegypti* (A.a.)

Tässä kokeessa käytettiin vasakehittyneitä 4. kehitysvaiheen toukkia. Koeliuokset valmistettiin sisältämään 3 ppm aktiiviainetta vedessä, joka sisälsi 0,04 % Triton
10 X-100:aa (tavaramerkki); liuoksessa oli alunperin liukene-
misen parantamiseksi asetonia, joka kuitenkin haihdutettiin
pois.

10 kehityksensä alussa olevaan 4. kehitysvaiheen toukkaa pantiin 100 ml:aan koeliuosta. 48 tunnin kuluttua
15 kuolleet toukat laskettiin ja kuolleisuus-% määritettiin.

Mahdollisia henkiin jääneitä toukkia syötettiin sitten pienellä määrällä eläinravintopellettejä ja aikuisten ja koteloiden lopullinen kuolleisuus-% laskettiin, kun kaikki toukat joko olivat kuoriutuneet aikuisiksi kehittyneinä
20 tai kuolleet.

(iii) *Musca domestica* (M.d.)

2-4 vrk vanhojen maidolla ruokittujen aikuisten naaraspuolisten huonekärpästen (*Musca domestica*) koe-erät tainnutettiin hiilidioksidilla ja pantiin suodatinpaperilla
25 vuorattuihin petrimaljoihin. Maljat suihkutettiin koekoostumuksilla käyttäen logaritmisella laimennusperiaatteella toimivaa suihkutuslaitetta. Kärpäsiä pidettiin sitten petrimaljoissa ja niitä ruokittiin pitkin petrimaljan reunaa
alasvalutetulla suodatinpaperiin imeytyvällä laimealla maitoliuoksella. Kuolleisuus määritettiin 24 tunnin kuluttua.
30

(iv. *Aphis fabae* (A.f.)

Kokeet suoritettiin aikuisilla mustilla pavun lehtikirvoilla (*Aphis fabae*). Petrimaljoissa kahdelle vierekkäin olevalle härkäpavun lehdelle suihkutettiin koeliuoksia. Pienissä harsolla päällystetyissä astioissa olevia lehtikirvoja
35 (niiden määrää ei laskettu) suihkutettiin koeliuoksilla.

Lehtikirvat kaadettiin sitten lehdille ja petrimaljojen kannet pantiin pakoilleen. Kuolleisuus määritettiin 24 tunnin kuluttua.

- 5 Näiden kokeiden tulokset on esitetty taulukossa B, jossa koekiltujen lajien tunnuksina käytetään edellä esitettyjä alkukirjaimia ja jossa kunkin yhdisteen aktiviteetti on ilmoitettu kuolleisuus-%:na.

A tarkoittaa 90-100 %:n kuolleisuutta

B tarkoittaa 50-80 %:n kuolleisuutta

- 10 C tarkoittaa 0-40 %:n kuolleisuutta.

Taulukko A

Yhdiste esimerkistä nro	Insektidinen aktiviteetti					
	S.l.			A.a.		M.d.
	1 vrk	7 vrk	2 vrk	lopulli-	nen	
1	A	A	B	A		A
2	B	A	A	A		B
3	A	A	A	A		A
4	C	C	A	A		A
5	B	A	A	A		A
6	A	A	A	A		A
7	A	A	A	A		A
8	B	A	A	A		A
9	B	A	A	A		A
10	A	A	A	A		A

Taulukko B (jatkoa)

Yhdiste esimerkistä nro	Insektisidinen aktiviteetti					
	S.l.		A.a.		M.d.	A.f.
	1 vrk	7 vrk	2 vrk	lopullinen		
11	A	A	A	A	A	A
12	C	A	B	A	A	A
13	C	C	B	A	-	C
14	C	A	C	A	A	C
15	C	A	C	A	A	B
16	B	A	C	A	A	A
17	A	A	C	A	A	C
18	B	A	C	B	A	A
19	B	A	C	B	B	A

Taulukko B (jatkoa)

Yhdiste esimerkistä nro	Insektisidinen aktiiviteetti					
	S.l.			A.a.		M.d. A.f.
	1 vrk	7 vrk	2 vrk	lopulli-	nen	
20	B	A	B	A	A	A
21	A	A	B	A	A	C
22	A	A	C	A	A	B
23	C	A	C	A	A	B
24	C	B	C	B	B	B
25	C	C	C	B	B	C
26	C	C	C	A	A	C
27	B	A	A	A	A	A
28	A	A	A	A	A	A
29	B	B	A	A	A	B

Esimerkki 31

Myrkyllisyysindeksin määrittäminen

Keksinnön mukaisten yhdisteiden myrkyllisyydet standardi-insektisidiin, parationiin verrattuna maissin tuho-

5 laisen (*Heliothis zea*) toukkia vastaan kokeiltiin suihkuttamalla härkäpavun taimia vedellä laimennetuilla koeyhdisteiden emulgointiainetta sisältävillä asetoniliuoksilla. Välittömästi suihkuttamisen jälkeen kasville siirrettiin viisi toukkaa ja toukkia pidettiin siinä 44-46 tuntia, jonka ajan

10 kuluttua kuolleet ja kuolevat toukat laskettiin. Kokeet suoritettiin käyttäen useita erilaisia koeyhdisteiden annoksia.

Kaikissa tapauksissa yhdisteen myrkyllisyyttä verrattiin standardipestisidin, parationin myrkyllisyyteen ja suhteellisen myrkyllisyys ilmoitettiin 50-%:n kuolleisuuden ai-

15 kaansaamiseen tarvittavien annosten suhteena (keksinnön mukaisen yhdisteen annos : parationin annos). Standardipestisidille annetaan myrkyllisyysindeksi 100. Tällöin yhdiste, jonka myrkyllisyysindeksi on 200, on kaksi kertaa niin aktiivinen kuin standardipestisidi. Myrkyllisyysindeksit on ilmoitettu taulukossa C.

20

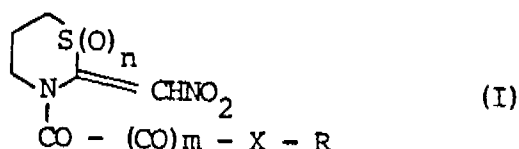
Taulukko C

	Yhdiste esimerkistä nro	Myrkyllisyysindeksi parationin suhteen (parationia = 100)
	1	638
25	2	1 000
	3	2 000
	4	3 000
	5	1 485
	9	1 856
30	10	1 000
	11	1 000
	12	1 000

Patenttivaatimukset:

1. Substituoidut 2-nitrometyleenitetrahydro-2H-1,3-tiatsiinit, joiden kaava on

5



10 jossa n on 0 tai 1; m on 0 tai 1; X on happi tai erikki; ja R on alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmä, jossa on mahdollisesti yksi tai useampia samanlaisia tai erilaisia substituentteja valittuna seuraavista: halogeeniatomit, hydroksi-, tioli-, asyylioksi-, asyyli-tyo-, alkoksi-, alkoksialkoksi- ja mahdollisesti substituoidut fenyyli-ryhmät.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R on korkeintaan 6 hiiliatomia sisältävä alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmä, jossa on mahdollisesti yksi tai useampia samanlaisia tai erilaisia substituentteja valittuna seuraavista: halogeeniatomit ja hydroksi-, formyyliryhmä, alkanoyylioksi- tai alkanoyyli-tyoryhmät, joiden alkyyliryhmässä on 1-4 hiiliatomia, 1-4 hiiliatomia sisältävä alkoksi, alkoksialkoksi, jonka kummasakin alkoksiryhmässä on 1 tai 2 hiiliatomia, ja fenyyli-ryhmä.

25 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että X on happi.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-3 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että m on 0.

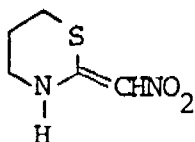
5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukainen 30 yhdiste, t u n n e t t u siitä, että n on 0.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että n on 0 ja ryhmä $-(CI)_mXR$ on 1-6 hiiliatomia sisältävä alkoksiryhmä, joka on mahdollisesti substituoitu 1-3 klooriatomilla tai fenyyli-ryhmällä; tai korkeintaan kuusi hiiliatomia sisältävä alkoksikarbonyyli- tai alkynoyylioksi-ryhmä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että n on 0 ja ryhmä $-(CO)_mXR$ on 1-6 hii-
liatomia sisältävä alkoksiryhmä, joka on substituoitu kor-
keintaan kolmella bromiatomilla tai yhdellä hydroksiryh-
5 mällä tai korkeintaan kuusi hiiliatomia sisältävällä asyy-
lioksiryhmällä.

8. Missä tahansa esimerkeistä 1-29 mainittu patent-
tivaatimuksen 1 mukainen yhdiste.

9. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen yhdis-
10 teen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yhdiste,
jonka kaava on

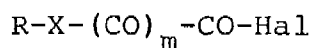


(II)

15

saatetaan reagoimaan emäksen läsnäollessa halogeeniyhdis-
teen kanssa, jonka kaava on

20



(III)

jossa R, X ja m merkitsevät patenttivaatimuksessa 1 määri-
teltyä ja Hal on halogeeni, sellaiseksi kaavan I mukaiseksi
yhdisteeksi, jossa n on 0 ja haluttaessa saatu yhdiste hape-
25 tetaan vastaavaksi yhdisteeksi, jossa n on 1.

10. Pestisidikoostumus, t u n n e t t u siitä,
että se sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-8 mu-
kaista yhdistettä yhdessä kantaja-aineen kanssa.

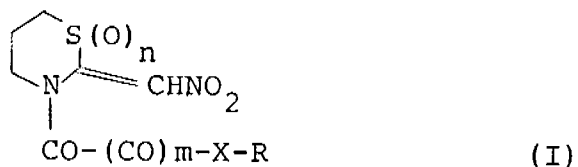
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus,
30 t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään kahta
kantaja-ainetta, joista ainakin yksi on pinta-aktiivinen
aine.

12. Menetelmä tuholaisten torjumiseksi kasvupaikalla,
t u n n e t t u siitä, että niiden elintilaan viedään pes-
35 tisidisesti vaikuttava määrä minkä tahansa patenttivaati-
muksista 1-8 mukaista yhdistettä tai patenttivaatimuksen 10
tai 11 mukaista koostumusta.

Patentkrav

1. Substituerade 2-nitrometylen-tetrahydro-2H-1,3-tiaziner med formeln

5



10 vari n är 0 eller 1; X är syre eller svavel; och R är alkyl, alkenyl eller alkynyl som eventuellt substituerats med en eller flera, identiska eller olika substituenten, vilka valts bland halogenatomer och hydroxi-, tiol-, acyloxi, acyltio-, alkoxi-, alkoxialkoxi-, halogenalkoxi- och eventuellt substituerade fenylgrupper.

2. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är en alkyl-, alkenyl- eller alkynylgrupp med upp till 6 kolatomer och eventuellt substituerade med en eller flera, identiska eller olika substituenten, vilka valts bland halogenatomer och hydroxi-, formyloxi-, alkanoyloxi- eller alkanoyltiogrudder med 1-4 kolatomer i alkyliden, alkoxi med 1-4 kolatomer, alkoxialkoxi med 1 eller 2 kolatomer i vardera alkoxidelen, och fenyl.

25 3. Förening enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att X är syre.

4. Förening enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att m är 0.

30 5. Förening enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att n är 0.

6. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att n är 0 och gruppen $-(\text{CO})_m\text{XR}$ betecknar en alkoxigrupp med 1-6 kolatomer och eventuellt substituerad med upp till tre kloratomer eller med en fenylgrupp; eller är en alkoxikarbonyl- eller alkynyloxigrupp, vardera med upp till 6 kolatomer.

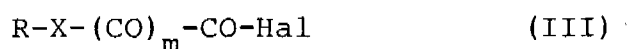
7. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att n är 0 och gruppen $-(CO)_mXR$ betecknar en
alkoxigrupp med 1-6 kolatomer och substituerad med upp till
tre bromatomer eller med en hydroxi- eller en acyloxigrupp
5 med upp till 6 kolatomer.

8. Förening enligt patentkravet 1 och namngiven i
något av här ingående exempel 1-29.

9. Förfarande för framställning av en förening enligt
patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man
10 reagerar en förening med formeln



15 med en halogenförening med formeln



20 vari R, X och m är såsom definierats i patentkravet 1 och
Hal betecknar en halogenatom, i närvaro av en bas, för er-
hållande av en förening med formeln I, vari n är 0; och,
ifall önskvärt, oxiderar denna förening till motsvarande
förening, vari n är 1.

25 10. Pesticidal komposition, k ä n n e t e c k n a d
därav, att den omfattar en förening enligt något av patent-
kraven 1-8 i förening med en bärare.

11. Komposition enligt patentkravet 10, k ä n n e-
t e c k n a d därav, att den omfattar åtminstone två bä-
30 rare, varvid åtminstone den ena är ett ytaktivt medel.

12. Förfarande för bekämpning av skadeinsekter på de-
ras vistelseplats, k ä n n e t e c k n a t därav, att på
vistelseplatsen anbringas en förening enligt något av pa-
tentkraven 1-8 eller en komposition enligt patentkravet
35 10 eller 11.