



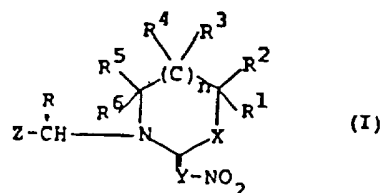
(12) PATENTSKRIFT

Patentdirektoratet
TAASTRUP

- (51) Int.Cl.⁸: C 07 D 401/06 C 07 D 401/14 C 07 D 403/06 C 07 D 405/06 C 07 D 409/06
C 07 D 409/14 C 07 D 413/06 C 07 D 413/14 C 07 D 417/06 C 07 F 9/6558
- (21) Patentansøgning nr: PA 1992 01042
- (22) Indleveringsdag: 1992-08-21
- (24) Løbedag: 1986-02-03
- (41) Alm. tilgængelig: 1992-08-21
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: 1999-07-26
- (30) Prioritet: 1985-02-04 JP 60/18627 1985-02-04 JP 60/18628 1985-02-12 JP 60/23683
1985-05-21 JP 60/106853 1985-05-21 JP 60/106854 1985-10-03 JP 60/219082
- (73) Patenthaver: Nihon Bayer Agrochem K.K., No. 4, 2-chome, Nihonbashi Honcho, Chuo-ku, Tokyo, Japan
- (72) Opfinder: Kozo Shiokawa, 210-6, Shukugawara, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan
Shinichi Tsuboi, 3-26-1, Hirayama, Hino-shi, Tokyo, Japan
Shinzo Kagabu, 432-131-105, Terada-machi, Hachioji-shi, Tokyo, Japan
Koichi Moriya, 39-15, Namiki-cho, Hachioji-shi, Tokyo, Japan
- (74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Ostenfeld A/S, Vestergade 31, 1456 København K, Danmark

(54) Benævnelse: Heterocycliske forbindelser og fremgangsmåde til deres fremstilling

(57) Sammendrag:
Heterocycliske forbindelser med formlen



hvor n er 0 eller 1, R^1 , R^2 , R^5 og R^6 er H eller CH_3 , R^3 og R^4 er H, OH eller CH_3 , X er O, S, $-\text{N}-R^7$ eller $-\text{CH}-R^8$, R^7 er H; F; Cl; Br; OH; alkoxy; eventuelt substitueret alkyl, propenyl eller benzyl; propargyl; formyl; alkenylcarbonyl; eventuelt substitueret benzoyl; eventuelt substitueret benzyl-, alkoxy-, phenoxy-, phenylthio-, phenylamino-, benzoylamino- eller phenylsulfonylaminocarbonyl; alkylthio-, benzoyloxy- eller dimethylaminocarbonyl; phenylthio; eventuelt substitueret alkyl- eller phenylsulfonyl; methylcarbonylmethyl; eventuelt substitueret phenacyl; organo(thio)phosphono; $-\text{CH}_2-\text{W}$; eller $-\text{CO}-\text{W}$, hvor W er en eventuelt substitueret, 5- til 6-leddet heterocyclisk gruppe med 1 eller 2 O-, S- eller N-heteroatomer, R^8 er H, alkyl, phenyl eller

2 O-, S- eller N-heteroatomer, R^8 er H, alkyl, phenyl eller benzyl, Y er N eller $=\overset{|}{C}-R^9$, R^9 er H; F; Cl; Br; alkoxy; benzyloxy; eventuelt substitueret alkyl; propenyl; phenyl; eventuelt substitueret alkyl-, alkoxy- eller phenoxycarbonyl; alkenyl-, alkylthio-, phenylthio- eller benzyloxycarbonyl; eventuelt substitueret benzoyl; eventuelt substitueret benzoyl- eller phenylsulfonyl-aminocarbonyl; alkylsulfonylamino-carbonyl; alkylthio; eventuelt substitueret alkyl- eller phenylsulfonyl; eller eventuelt substitueret phenylthio, eller R^9 danner en bis-form af formlen (I) via en methylen-gruppe, R er H eller CH_3 , og Z er en eventuelt substitueret, 5- til 6-leddet heterocyclisk gruppe med 1-3 O-, S- eller N-heteroatomer, dog mindst ét N, idet dog Z ikke er eventuelt substitueret pyridyl for visse specifikke betydninger af n, R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X og Y.

Forbindelserne med formlen (I) kan anvendes som insekticide midler til bekæmpelse af skadelige insekter.

De fremstilles ved en række forskellige fremgangsmådevarianter.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte heterocycliske forbindelser og en fremgangsmåde til deres fremstilling.

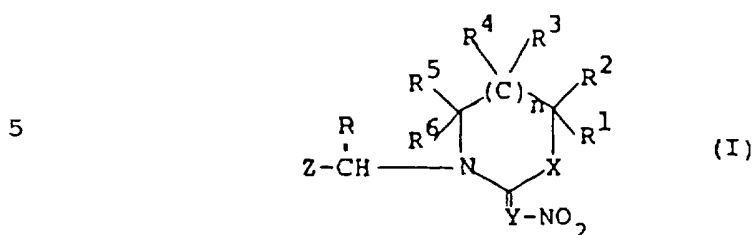
I EP-A nr. 0.154.178, EP-A nr. 0.163.855 og EP-A nr. 5 0.212.600 er der bl.a. beskrevet nitromethylenderivater, som strukturelt er beslægtede med de ifølge den foreliggende opfindelse insekticid aktive forbindelser, og som eventuelt indeholder pyridylmethylgrupper. De i disse EP-skrifter beskrevne forbindelser falder uden for nærværende opfindel- 10 ses rammer qua et forbehold.

Endvidere er 1-benzyl-2-nitroiminoimidazolidin beskrevet i Can. J. Chem., vol. 39, s. 1787-1796.

Fra DE-A nr. 34.09.801 kendes bl.a. nitromethylengruppeholdige thiazolidinderivater, som imidlertid anvendes som 15 lægemidler, især i midler til hæmning af bylder. De derfra kendte forbindelser falder uden for de her omhandlede, hidtil ukendte forbindelser qua et andet forbehold i symboldefinitionerne.

Den for nærværende opfindelse nærmest liggende kendte 20 teknik er beskrevet i DE-A nr. 25.14.402. Herfra kendes 2-nitromethylenimidazolidiner og 2-nitromethylenhexahydropyrimidiner med insekticid virkning. Virkningen er dog klart mindre end den som opnås ved anvendelse af forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse.

25 Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte heterocycliske forbindelser, som er ejendommelige ved, at de har den almene formel (I)



hvor

- 10 n er 0 eller 1,
 R^1 , R^2 , R^5 og R^6 uafhængigt af hverandre er et hydrogenatom
 eller en methylgruppe,
 R^3 og R^4 uafhængigt af hinanden er et hydrogenatom, en hydr-
 oxygruppe eller en methylgruppe,
 15 X er et svovlatom, et oxygenatom eller en gruppe



- 20 hvor R^7 er et hydrogenatom, et fluoratom, et chloratom, et
 bromatom, en hydroxygruppe, en alkoxygruppe med 1-4 car-
 bonatomer, en benzyloxygruppe, en eventuelt med mindst én
 substituent valgt blandt alkoxygrupper med 1-4 carbonatomer,
 alkylthiogruupper med 1-4 carbonatomer, en cyanogruppe, et
 25 fluoratom, et chloratom, et bromatom, en dimethylaminogruppe
 og trimethylsilyl substitueret alkylgruppe med 1-4 carbon-
 atomer, en eventuelt med et chloratom substitueret prop-2-
 enylgruppe, en propargylgruppe, en eventuelt med mindst én
 substituent valgt blandt en methylgruppe, en methoxygruppe,
 30 et fluoratom, et chloratom, et bromatom og en nitrogruppe
 substitueret benzylgruppe, en formylgruppe, en alkenylcar-
 bonylgruppe med 2 eller 3 alkenylcarbonatomer, en eventuelt
 med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et
 chloratom, et bromatom, en methylgruppe, en trifluormethyl-
 35 gruppe, en methoxygruppe, en difluormethoxygruppe, en tri-
 fluormethoxygruppe og en nitrogruppe substitueret benzoyl-
 gruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt

et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret benzylcarbonylgruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkoxy carbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en alkylthiocarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenoxycarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylthiocarbonylgruppe, en benzyloxycarbonylgruppe, en dimethylaminocarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylaminocarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret benzoylaminocarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylsulfonylaminocarbonylgruppe, en phenylthiogruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkylsulfonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom, et bromatom og en nitrogruppe substitueret phenylsulfonylgruppe, en methylcarbonylmethylgruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret phenacylgruppe eller en af følgende grupper

$-\text{CH}_2\text{-W}$ eller $-\text{CO-W}$,

hvor

W er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indeholder 1 eller 2 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovl-atomer og nitrogenatomer, og som eventuelt er substitueret med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom og alkylgrupper med 1-4 carbonatomer, og

R^8 er et hydrogenatom, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer,

en phenylgruppe eller en benzylgruppe,

Y er et nitrogenatom eller en gruppe $\overset{|}{=C-R^9}$,

5 hvor

R⁹ er et hydrogenatom, et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en alkoxygruppe med 1-4 carbonatomer, en benzyloxygruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt alkoxygrupper med 1 eller 2 carbonatomer, alkylthiogru-
 10 pper med 1 eller 2 carbonatomer, en cyanogruppe, et fluoratom, et chloratom, en dimethylaminogruppe, en hydroxygruppe, alkylcarbonylgrupper med 1 eller 2 alkylcarbonatomer og alkoxycarbonylgrupper med 1 eller 2 alkylcarbonatomer substitueret alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en prop-2-enyl-
 15 gruppe, en phenylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methoxygruppe, et chloratom og et fluoratom substitueret alkylcarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en alkenylcarbonylgruppe med 2 eller 3 alkenylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt
 20 blandt et fluoratom, et chloratom, en methylgruppe og en methoxygruppe substitueret benzoylgruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkoxycarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en alkylthiocarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en eventuelt med mindst
 25 én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en methoxygruppe og en nitrogruppe substitueret phenoxycarbonylgruppe, en phenylthiocarbonylgruppe, en benzyloxycarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom,
 30 et chloratom og et bromatom substitueret benzoylaminocarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom og en methylgruppe substitueret phenylsulfonylaminocarbonylgruppe, en alkylsulfonylaminocarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer,
 35 en alkylthiogruppe med 1-4 carbonatomer, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkylsulfonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en eventuelt med mindst

én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylthiogruppe eller en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylsulfonylgruppe, eller hvor

5 R^9 danner den ene halvdel af en bis-form af formelen (I) via en methylengruppe,

R er et hydrogenatom eller en methylgruppe, og

Z er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indehol-

10 der 1-3 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovlatomer og nitrogenatomer, af hvilke mindst ét atom er et nitrogenatom, og som eventuelt er substitueret med mindst én substituent valgt blandt af et fluoratom, et chloratom, et bromatom, eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom

15 substituerede alkylgrupper med 1-4 carbonatomer, en nitrogruppe, en cyanogruppe, alkylsulfinylgrupper med 1-4 carbonatomer, alkylsulfonylgrupper med 1-4 carbonatomer, eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substituerede alkoxygrupper med 1-4 carbonatomer, eventuelt med et fluoratom

20 og/eller et chloratom substituerede alkylthiogrupper med 1-4 carbonatomer, en eventuelt med et chloratom substitueret prop-2-enylgruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret acetamidgruppe, alkoxy-carbonylgrupper med 1-4 alkylcarbonatomer, en thiocyanatogruppe, en

25 propargylgruppe, en aminogruppe, en methylaminogruppe, en dimethylaminogruppe, en acetylgruppe, en formylgruppe, en carboxygruppe, en hydroxygruppe, en mercaptogruppe, cycloalkylgrupper med 3-7 carbonatomer, en oxogruppe, en thioxogruppe, eventuelt med et fluoratom, et chloratom og/eller et

30 bromatom substituerede alkenylthiogrupper med 2 eller 3 carbonatomer, alkoxyalkylgrupper med i alt 2-4 carbonatomer, alkylaminocarbonylgrupper med 1-2 alkylcarbonatomer, dialkylaminogrupper med 1-2 alkylcarbonatomer, en phenylgruppe, en phenoxygruppe og en benzylgruppe bestående klasse af forbindelser, med det forbehold, at

35 Z ikke er en pyridylgruppe, som eventuelt er substitueret

som ovenfor angivet for Z, når
 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 og R^6 samtidigt er hydrogenatomer,

|
 X er $-NH$, og

5 |
 Y er $=CH$,

og med det yderligere forbehold, at
 Z ikke er en pyridylgruppe, som eventuelt er substitueret
 10 med halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer, halogenalkyl med
 1-4 carbonatomer, nitro, alkoxy med 1-4 carbonatomer, hal-
 ogenalkoxy med 1-4 carbonatomer og hydroxy, når
 R, R^1, R^2, R^5 og R^6 samtidigt er hydrogenatomer,
 n er 0,

15 X er svovl, og

|
 Y er $=CH$.

Forbindelserne med formel (I) udmærker sig ved en
 kraftig insekticid virkning, og de anvendes derfor til be-
 20 kæmpelse af skadelige insekter.

Foretrukket blandt de her omhandlede forbindelser
 med formel (I) er dem, hvor
 $n, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X$ og Y har de i krav 1 angivne
 betydninger,
 25 R^7 er et hydrogenatom,
 en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en meth-
 oxygruppe, en ethoxygruppe, en methylthiogruppe, en ethyl-
 thiogruppe, en cyanogruppe, et fluoratom, et chloratom og
 en trimethylsilylgruppe substitueret alkylgruppe med 1-4
 30 carbonatomer,
 en eventuelt med et chloratom substitueret allylgruppe,
 en propargylgruppe,
 en eventuelt med en methylgruppe og/eller et chloratom sub-
 stitueret benzylgruppe,
 35 en formylgruppe,
 en vinylcarbonylgruppe,
 en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en meth-

- oxygruppe, en phenoxygruppe og et chloratom substitueret alkylcarbonylgruppe med 1-3 alkylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et chloratom, et bromatom, en methylgruppe, en trifluormethylgruppe, 5 en methoxygruppe og en nitrogruppe substitueret benzoylgruppe, en eventuelt med et chloratom substitueret benzylcarbonylgruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkoxycarbonylgruppe med 1 eller 2 alkylcarbonatomer, 10 en alkylthiocarbonylgruppe med 1 eller 2 alkylcarbonatomer, en eventuelt med en methylgruppe og/eller et chloratom substitueret phenoxycarbonylgruppe, en eventuelt med et chloratom substitueret phenylthiocarbonylgruppe, 15 en benzyloxycarbonylgruppe, en dimethylaminocarbonylgruppe, en phenylaminocarbonylgruppe, en benzoylaminocarbonylgruppe, 20 en eventuelt med en methylgruppe og/eller et chloratom substitueret phenylsulfonylaminocarbonylgruppe, en phenylthiogruppe, en eventuelt med et chloratom substitueret methylsulfonylgruppe, 25 en eventuelt med en methylgruppe substitueret phenylsulfonylgruppe, en methylcarbonylgruppe, en eventuelt med et chloratom substitueret phenacylgruppe, en O,O-diethylthionophosphonogruppe, 30 en O-ethyl-S-n-propylthiolophosphonogruppe, en gruppe $-CH_2-W$ eller $-CO-W$, hvor W er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indeholder 1 eller 2 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovlatomer 35 og nitrogenatomer, og som eventuelt er substitueret med et fluoratom, et chloratom, et bromatom og en methylgruppe,

- R^8 er et hydrogenatom, en methylgruppe, en phenylgruppe
eller en benzylgruppe,
 R^9 er et hydrogenatom,
et chloratom,
5 et bromatom,
en hydroxygruppe,
en methoxygruppe,
en benzyloxygruppe,
en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluor-
10 atom, et chloratom, en hydroxygruppe, en methoxygruppe, en
cyanogruppe, en dimethylaminogruppe, en acetylgruppe og en
methoxycarbonylgruppe substitueret alkylgruppe med 1-4 car-
bonatomer,
en allylgruppe,
15 en phenylgruppe,
en eventuelt med et chloratom substitueret acetylgruppe,
en vinylcarbonylgruppe,
en allylcarbonylgruppe,
en benzoylgruppe,
20 en eventuelt med et fluoratom substitueret alkoxycarbonyl-
gruppe med 1-2 alkylcarbonatomer,
en n-butylthiocarbonylgruppe,
en eventuelt med et chloratom og/eller en methylgruppe sub-
stitueret phenoxycarbonylgruppe,
25 en phenylthiocarbonylgruppe,
en benzyloxycarbonylgruppe,
en eventuelt med et chloratom substitueret benzoylaminocarb-
onylgruppe,
en eventuelt med en methylgruppe substitueret phenylsul-
30 fonylaminocarbonylgruppe,
en methylsulfonylaminocarbonylgruppe,
en propylthiogruppe,
en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom sub-
stitueret methylsulfonylgruppe,
35 en eventuelt med et chloratom substitueret phenylthiogruppe
eller

- en phenylsulfonylgruppe, eller hvor R^9 danner den ene halvdel af en bis-form af formelen (I) via en methylen­gruppe,
- R er et hydrogenatom eller en methyl­gruppe, og
- 5 Z er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indehol­der 1-3 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovlatomer og nitrogenatomer, idet mindst ét atom er et nitrogenatom, og som eventuelt er substitueret med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en
- 10 methyl­gruppe, fluoralkyl­grupper med 1 eller 2 carbonatomer, en methoxy­gruppe, en methylthio­gruppe, en methylsulfinyl­gruppe, en methylsulfonyl­gruppe, en nitro­gruppe, en cyanogruppe, en trifluormethoxy­gruppe, en trifluormethylthio­gruppe, en al­lyl­gruppe, en acetamid­gruppe, en methoxycarbonyl­gruppe, en
- 15 acetyl­gruppe, en formyl­gruppe og en carboxy­gruppe, med det forbehold, at
- Z ikke er en pyridyl­gruppe, som eventuelt er substitueret som angivet ovenfor for Z, når $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ samtidigt er hydrogenatomer,
- 20 X er $\begin{array}{c} | \\ -NH, \end{array}$ og
- Y er $\begin{array}{c} | \\ =CH, \end{array}$
- og med det yderligere forbehold, at
- 25 Z ikke er en pyridyl­gruppe, som eventuelt er substitueret med fluor, chlor, brom, methyl, fluoralkyl med 1-2 carbon­atomer, nitro, methoxy og trifluormethoxy, når R, R^1, R^2, R^5 og R^6 samtidigt er hydrogenatomer, n er 0,
- 30 X er svovl, og
- Y er $\begin{array}{c} | \\ =CH. \end{array}$

Den foreliggende opfindelse angår tillige en frem­gangsmåde til fremstilling af forbindelserne med formel

35 (I), og denne fremgangsmåde er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 10 angivne.

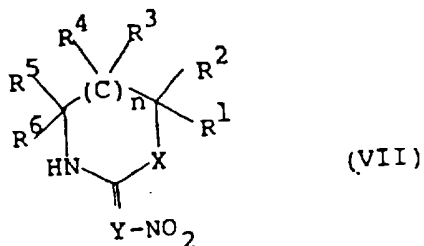
Ved den her omhandlede fremgangsmåde fås forbindel­

10

serne med formlen (I) ved, at man
 a), eventuelt i nærværelse af indifferente opløsnings-
 midler og i nærværelse af syreaccepterende midler, omsætter
 en forbindelse med formlen (VII)

5

10



hvor

15 n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X og Y har de ovenfor angivne
 betydninger,
 med en forbindelse med formlen (VIII)

20



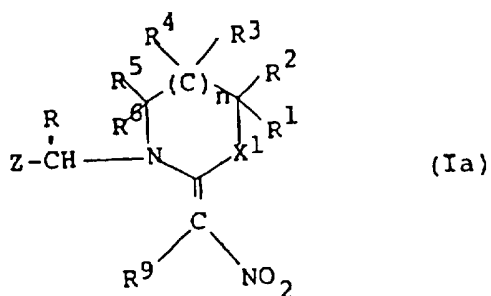
hvor

R og Z har de ovenfor angivne betydninger,
 25 M er et halogenatom eller en gruppe $-\text{OSO}_2\text{T}$, hvor
 T er en lavere alkylgruppe, en phenylgruppe eller en tolyl-
 gruppe.

Hvor der er tale om forbindelser med formel (Ia)

30

35



hvor

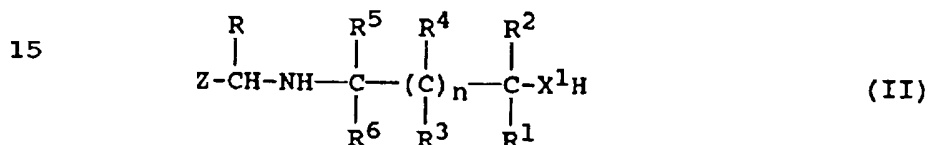
n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^9 og Z har de ovenfor angivne betydninger, og

X^1 er et svovlatom, et oxygenatom, eller en gruppe $=N-R^{10}$,

5 hvor

R^{10} har den for R^7 angivne betydning med undtagelse af acyl-grupperne, herunder en sulfonylgruppe og en phosphonogruppe, sker fremstillingen ved fremgangsmådevarianterne b) og c), ved hvilke man

10 b), eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler, omsætter en forbindelse med formelen (II)



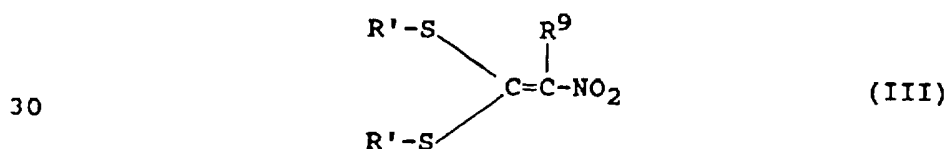
20

hvor

n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X^1 og Z har de ovenfor angivne betydninger,

med en forbindelse med formelen (III)

25



hvor

35 R' er en lavere alkyl- eller en benzylgruppe, eller de to grupper R' danner en ring sammen med de to svovlatomer, som de er bundet til, og

R^9 har den ovenfor angivne betydning, eller

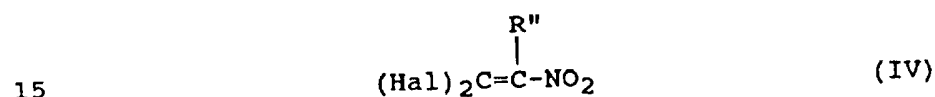
c^1) til fremstilling af en forbindelse med formel (Ia),

hvor

n, R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X¹ og Z har de under b) angivne betydninger, og

R⁹ er R", hvor

- 5 R" er et hydrogenatom, et halogenatom eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler og i nærværelse af syreaccepterende midler, omsætter en forbindelse med formel (II) med en forbindelse
10 med formlen (IV)

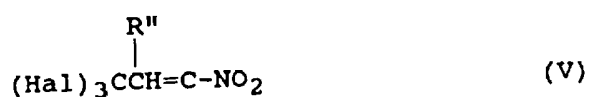


hvor

Hal er et halogenatom, og

- 20 R" har den ovenfor anførte betydning, eller c²) eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler og i nærværelse af syreaccepterende midler, omsætter en forbindelse med formel (II) med en forbindelse med formlen
(V)

25



30 hvor

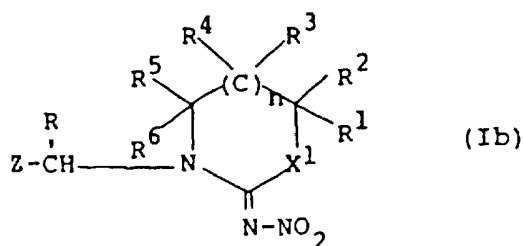
Hal og R" har de under c¹) angivne betydninger.

Hvor der er tale om fremstilling af forbindelser med

formel (Ib)

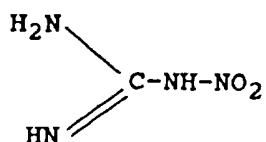
35

5



- 10 hvor n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X^1 og Z har de ovenfor
angivne betydninger, sker fremstillingen ved fremgangsmåde-
variant d), ved hvilken man
d), eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmid-
ler, omsætter en forbindelse med formel (II) med nitroguan-
15 idin med formelen

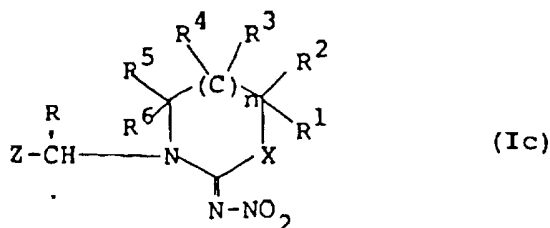
20



25

Hvor der er tale om forbindelser med formel (Ic)

30

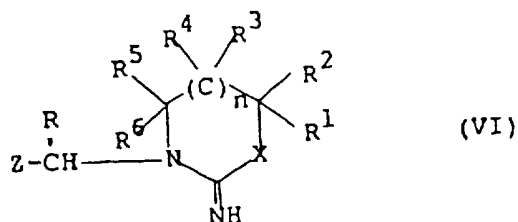


35

hvor

n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X og Z har de ovenfor angivne
betydninger, sker fremstillingen ved fremgangsmådevariant

e), ved hvilken man
 e), eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmid-
 ler, omsætter en forbindelse med formlen (VI)



hvor
 n, R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X og Z har de ovenfor angivne
 15 betydninger,
 med rygende salpetersyre.

De hidtil ukendte heterocycliske forbindelser har
 som nævnt stærke insekticide egenskaber.

De udviser specielt en bemærkelsesværdig insekticid
 20 virkning over for skadelige insekter, især sugende insekter,
 eksemplificeret ved Hemiptera-insekter, såsom bladlus, græs-
 hopper og cikader, som har opnået resistens over for insekti-
 cider af typen organisk phosphat og carbamat, forårsaget
 af, at de har været anvendt gennem en lang periode.

25 Specielt foretrukket er følgende forbindelser:

3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetra-
 hydro-2H-1,3-thiazin,

3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thia-
 zolidin,

30

0

3-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetra-
hydro-2H-1,3-thiazin,

5

3-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thia-
zolidin,

3-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetra-
hydro-2H-1,3-thiazin,

3-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thia-
zolidin,

10

3-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thia-
zolidin,

3-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-te-
trahydro-2H-1,3-thiazin,

15

3-(2-ethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thia-
zolidin,

3-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethy-
len)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,

3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,

20

3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-
-2H-1,3-thiazin,

3-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethy-
len)-thiazolidin,

1-(5-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,

25

1-(5-chlor-1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-2-(nitrome-
thylen)imidazolidin,

1-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
tetrahydropyrimidin,

1-(1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,,

30

1-(3-trifluormethyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitro-
methylen)tetrahydropyrimidin,

1-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

35

1-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
tetrahydropyrimidin,

0

1-(5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazo-
lidin,

1-(2-methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

5

1-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
tetrahydropyrimidin,

1-(2-trifluormethyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitro-
methylen)imidazolidin,

10

1-(1,2,5-thiadiazol-3-ylmethyl)-2-(nitromethylen)-
tetrahydropyrimidin,

1-(1,2,3-thiadiazol-5-ylmethyl)-2-(nitromethylen)-
tetrahydropyrimidin,

15

1-(2-methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)te-
trahydropyrimidin,

1-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

1-(1,2,5-thiadiazol-3-ylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

20

1-(5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-
pyrimidin,

1-(5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazol-
idin,

25

1-(2-methyl-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

1-(2-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,

1-(2-methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

30

1-(2-chlor-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)-
tetrahydropyrimidin,

1-(2-chlor-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

1-(2-fluor-5-pyridinylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

35

1-(2-trifluormethyl-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitro-
methylen)imidazolidin,

0

1-(2-chlor-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)-
imidazolidin,

1-[1-(2-fluor-5-pyrimidinyl)ethyl]-2-(nitromethy-
len)imidazolidin,

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahy-
dropyrimidin,

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazo-
lidin,

1-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)-
tetrahydropyrimidin,

1-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimi-
no)imidazolidin,

1-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazol-
idin,

1-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazol-
idin,

1-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazol-
idin,

1-(2-methoxy-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazol-
idin,

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)pyroli-
din,

1-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahy-
dropyrimidin,

1-(2-chlor-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitroimino)imid-
azolidin,

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-4-methyl-2-(nitromethy-
len)imidazolidin,

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-3-(3-pyridylmethyl)-2-
-(nitromethylen)imidazolidin,

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(bromnitromethylen)-
imidazolidin,

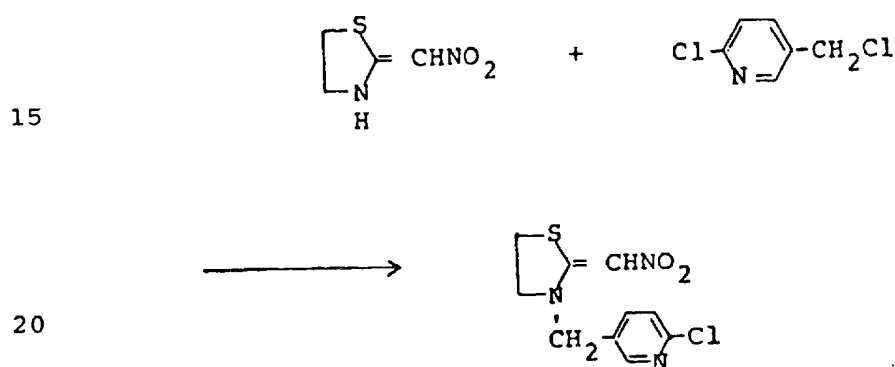
1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(1-nitro-2-oxopenty-
liden)imidazolidin,

ethyl, nitro[3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)thiazolidin-
-2-yliden]acetat,

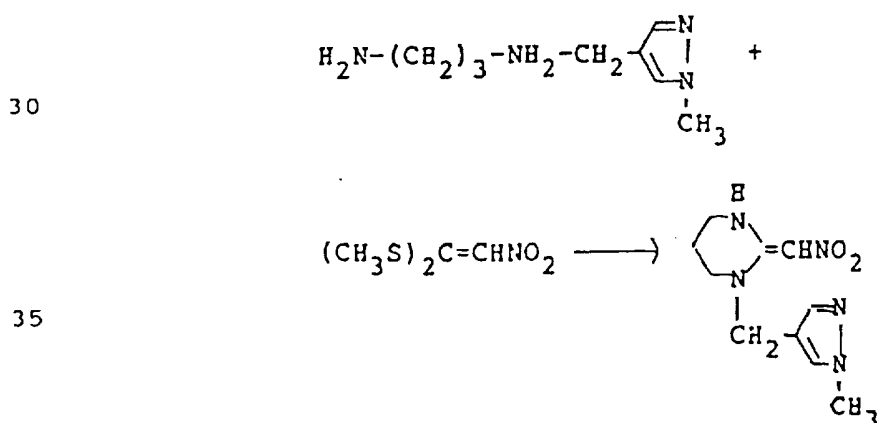
1-acetyl-3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)-
5 imidazolidin og

N-phenylsulfonyl, nitro[1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-
imidazolidin-2-yliden]acetamid.

Hvis man til fremgangsmådevariant a) eksempelvis
anvender 2-nitromethylthiazolidin og 2-chlor-5-pyridyl-
10 methylchlorid som udgangsmaterialer, kan forløbet af omsæt-
ningen gengives ved følgende reaktionsskema:

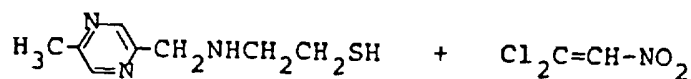


Hvis man til fremgangsmådevariant b) eksempelvis
anvender N-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)trimethyldiamin og
25 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen som udgangsmaterialer,
kan man vise forløbet af omsætningen ved følgende reaktions-
skema:

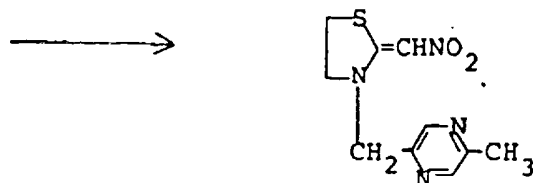


Hvis man til fremgangsmådevariant c¹) eksempelvis anvender 2-(2-methyl-5-pyrazinylmethylamino)-ethanthiol og 2,2-dichlornitroethan som udgangsmaterialer, kan forløbet af omsætningen vises ved følgende reaktionsskema:

5



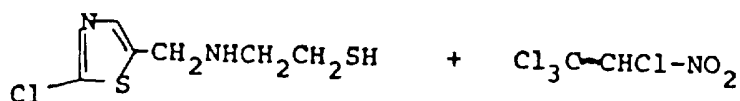
10



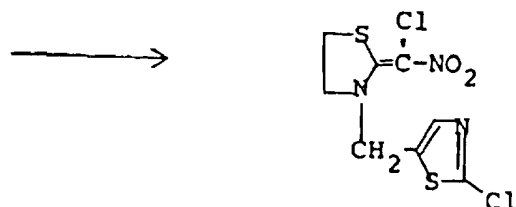
15

Hvis man til fremgangsmådevariant c²) eksempelvis anvender 2-(2-chlor-5-thiazolylmethylamino)-ethanthiol og 1,2,2,2-tetrachlor-1-nitroethan som udgangsmaterialer, kan forløbet af omsætningen vises ved følgende reaktionsskema:

20



25

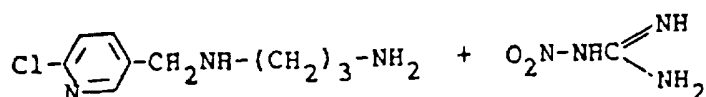


30

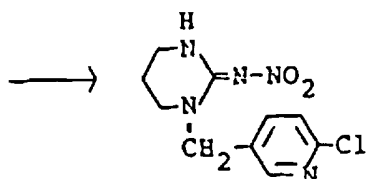
Hvis man til fremgangsmådevariant d) eksempelvis anvender N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin og nitroguanidin som udgangsmaterialer, kan forløbet af omsætningen vises ved følgende reaktionsskema:

35

0

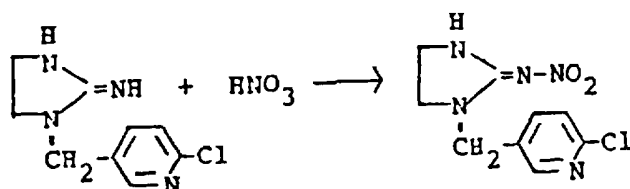


5



Hvis man til fremgangsmådevariant e) eksempelvis
 10 anvender 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin og
 rygende salpetersyre som udgangsmaterialer, kan forløbet af
 omsætningen gengives ved følgende reaktionsskema:

15



Formlen II giver en almen definition af de forbindelser, der er nødvendige som udgangsmaterialer til fremgangsmåde a), baseret på ovennævnte definitioner af n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, Z og X¹.

I formlen II har n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, Z og X¹ fortrinsvis de betydninger, der allerede er angivet ovenfor.

25 Forbindelserne med formlen II omfatter både kendte forbindelser og hidtil ukendte forbindelser.

De kendte eksempler er allerede beskrevet i eksempelvis japansk patentansøgning nr. 26.020/1984, 72.966/1984 og 132.943/1984, Z. Anorg. Allgem. Chem., bind
 30 312, s. 282-286, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1974, nr. 1, s. 122-123, Metody Poluch. Khim. Reaktivon Prep., nr. 17, s. 172-173, Issled. Obl. Geterotsikl. Soedin., 1971, s. 39-44, U.S.-patentskrift nr. 4.018.931, Arch. Pharm., 1982, bind 315, s. 212-221, Metody Poluch. Khim. Reaktivon
 35 Prep., 1967, s. 133-134, og Zh. Obsch Khim., Vol. 33, s. 1130-1135.

Som eksempler kan der nævnes følgende:

0 N-(2-chlor-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2-chlor-5-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-(2-brom-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2-brom-5-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
5 N-(2-fluor-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2-fluor-5-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-[1-(2-chlor-5-pyridyl)ethyl] 2-aminoethanthiol,
N-(2,3-dichlor-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(3-chlor-2-fluor-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
10 N-(2-chlor-4-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(3-chlor-2-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(5-chlor-2-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-(3,5-dichlor-2-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(5-fluor-2-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
15 N-(6-brom-2-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2-chlor-3-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-(5-chlor-3-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-(5-brom-3-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(5-fluor-3-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
20 N-[1-(2-fluor-5-pyridyl)ethyl] 2-aminoethanthiol,
N-(2,4-dichlor-5-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-(2,4-dibrom-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2,6-difluor-4-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2-fluor-4-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
25 N-(2,6-dibrom-4-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(3-brom-2-fluor-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2-chlor-3-fluor-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-[1-(2-chlor-5-pyridyl)propyl] 2-aminoethanthiol,
N-(3-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
30 N-(3-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-(4-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(4-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
N-(2-methyl-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,
N-(2-methyl-5-pyridylmethyl) 3-aminopropanthiol,
35 N-(2-ethyl-5-pyridylmethyl) 2-aminoethanthiol,

0 N-(2-allyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-propargyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-methoxy-5-pyridylmethyl)3-aminopropanthiol,
 N-(2-methylthio-5-pyridylmethyl)2-aminopropanthiol,
 5 N-(2-methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-chlor-3-methyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-[1-(3-pyridyl)ethyl]3-aminopropanthiol,
 N-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)3-aminopropanthiol,
 10 N-(2-nitro-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-nitro-5-pyridylmethyl)3-aminopropanthiol,
 N-(2-cyano-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-cyano-5-pyridylmethyl)3-aminopropanthiol,
 N-(2-methylsulfinyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 15 N-(2-phenyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-benzyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-phenoxy-5-pyridylmethyl)3-aminopropanthiol,
 N-(2-trichlormethyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-[2-(2-ethoxyethyl)-5-pyridylmethyl]3-aminopropanthiol,
 20 N-(2-methoxymethyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-difluormethoxy-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-(2-trifluormethoxy-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 N-[2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-5-pyridylmethyl]2-amino-
 ethanthiol,
 25 N-(2-chlordifluormethylthio-5-pyridylmethyl)3-amino-
 propanthiol,
 N-(2-trifluormethylthio-5-pyridylmethyl)2-aminoethan-
 thiol,
 N-(2-difluormethyl-5-pyridylmethyl)2-aminoethanthiol,
 30 N-(2-trifluormethylsulfonyl-5-pyridylmethyl)2-amino-
 ethanthiol,
 N-(2-trifluormethylsulfinyl-5-pyridylmethyl)2-amino-
 ethanthiol,
 N-[2-(2,2-dichlorovinyl)-5-pyridylmethyl]2-aminoethan-
 35 thiol,

0 N-(4-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(2-methyl-4-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(2-methyl-6-oxo-1H,6H-dihydropyrimidin-4-yl-
methyl)trimethylendiamin,
5 N-(5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(2-methyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(2-dimethylamino-5-pyrimidinylmethyl)ethylen-
diamin,
N-(2-dimethylamino-5-pyrimidinylmethyl)trimethy-
10 lendiamin,
N-(2,4,6-trichlor-5-pyrimidinylmethyl)ethylendi-
amin,
N-(pyrazinylmethyl)ethylendiamin,
N-[1-(pyrazinyl)ethyl]ethylendiamin,
15 N-(2-methyl-5-pyrazinylmethyl)ethylendiamin,
N-(3-pyridazinylmethyl)ethylendiamin,
N-(2-chlor-4-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(4-chlor-6-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(4-methyl-6-pyrimidinylmethyl)trimethylendiamin,
20 N-(2-fluor-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-[1-(2-fluor-5-pyrimidinyl)ethyl]ethylendiamin,
N-(2-chlor-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(2-chlor-5-pyrimidinylmethyl)trimethylendiamin,
N-(2-isopropyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
25 N-(2-chlordifluormethyl-5-pyridinylmethyl)ethy-
lendiamin,
N-(2-trifluormethyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendi-
amin,
N-(2-bromdifluormethyl-5-pyrimidinylmethyl)ethyl-
30 endiamin,
N-(2-methoxy-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
N-(2-difluormethoxy-5-pyrimidinylmethyl)ethylen-
diamin,
N-(2-trifluormethoxy-5-pyrimidinylmethyl)ethylen-
35 diamin,

0 N-[2-(2,2,2-trifluorethoxy)-5-pyrimidinylmethyl]-
 trimethyldiamin,
 N-(2-methylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethyldiamin,
 N-(2-ethylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethyldiamin,
 5 N-(2-difluorethylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethylen-
 diamin,
 N-(2-trifluormethylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethyl-
 endiamin,
 N-[2-(2,2,2-trifluorethylthio)-5-pyrimidinylmethyl)-
 10 ethyldiamin,
 B-(2-nitro-5-pyrazinylmethyl)ethyldiamin,
 N-(2-cyano-5-pyrazinylmethyl)trimethyldiamin,
 N-(2-chlor-5-pyrazinylmethyl)ethyldiamin,
 N-(2-trifluormethyl-5-pyrazinylmethyl)ethyldi-
 15 amin,
 N-(3-fluor-6-pyridazinylmethyl)ethyldiamin,
 N-(3-methyl-6-pyridazinylmethyl)trimethyldiamin,
 N-(4-pyridazinylmethyl)ethyldiamin,
 N-(3-chlor-6-pyridazinylmethyl)ethyldiamin,
 20 N-(4-pyridazinylmethyl)trimethyldiamin,
 N-(3-trifluormethyl-6-pyridazinylmethyl)ethyldi-
 amin,
 N-(1,3,5-triazin-2-ylmethyl)ethyldiamin,
 N-(3-chlor-1,2,4-triazin-6-ylmethyl)ethyldiamin,
 25 N-(3,5-dichlor-1,2,4-triazin-6-ylmethyl)ethyldi-
 amin,
 N-(3-chlor-1,2,4,5-triazin-6-ylmethyl)ethyldi-
 amin,
 N-(3-furylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)di-
 30 amin,
 N-(furfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
 N-(5-methylfurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)-
 diamin,
 N-(2-thienylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)di-
 35 amin,

0 N-(4-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
N-(4-methyl-5-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
5 N-(tetrahydrofurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
N-(5-methyltetrahydrofurfuryl)ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(3-thienylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)di-
10 amin,
N-(2-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)di-
amin,
N-(1-methyl-2-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
15 N-(5-methyl-2-thienylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(5-brom-2-thienylmethyl)-ethylen(eller -trimethy-
len)diamin,
N-(5-cyanofurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)di-
20 amin,
N-(5-trifluormethylthio-2-thienylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
N-[1-(2-thienyl)ethyl]-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
25 N-(5-methyl-3-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
N-(4-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
30 diamin,
N-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
35 N-(3-trifluormethyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,

0 N-(3-chlor-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(5-isothiazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
damin,
5 N-(5-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
damin,
 N-(4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
damin,
 N-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
10 thylen)diamin,
 N-[1-(1-methyl-4-pyrazolyl)ethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(1-ethyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
15 N-(1-isopropyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(1-allyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(1-tert.butyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller
20 -trimethylen)diamin,
 N-[1-(2,2,2-trifluorethyl)-5-pyrazolylmethyl]-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,
 N-(3-methyl-5-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
25 N-(3-chlor-2-methyl-5-pyrazolylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
 N-(2,3,5-trimethyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
 N-(5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
30 damin,
 N-(4-methyl-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
damin,
35 N-(5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
damin,

- 0 N-(2-methyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-chlor-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
5 N-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(2-trifluormethyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-brom-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
10 thylen)diamin,
N-(2,4-dichlor-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(4-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
15 N-(1-methyl-2-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1,2,4-triazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(1-methyl-1,2,4-triazol-3-ylmethyl)-ethylen(eller
20 -trimethylen)diamin,
N-(1,2,5-thiadiazol-4-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1,2,3-thiadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
25 N-(3-methyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)-ethylen-
30 (eller -trimethylen)diamin,
N-(2-methyl-2-oxazolin-5-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-ylmethyl)-ethyl-
en(eller -trimethylen)diamin,
35 N-(3-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,

0 N-(1-ethyl-2-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(1-methyl-3-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
5 N-(5-methyl-3-thienyl)-ethylen(eller -trimethy-
len)diamin,
 N-(1-ethyl-2-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(1-methyl-3-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
10 methylen)diamin,
 N-(5-methyl-3-thienyl)-ethylen(eller -trimethy-
len)diamin,
 N-(5-methyl-3-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
15 N-(1,5-dimethyl-3-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2,5-dimethyl-3-furylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2,5-dimethyl-3-thienylmethyl)-ethylen(eller
20 -trimethylen)diamin,
 N-(5-fluor-3-furylmethyl)-ethylen(eller -trimethyl-
en)diamin,
 N-(4-chlorfurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)di-
amin,
25 N-(5-chlorfurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
 N-(5-chlor-3-furylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(5-chlor-3-thienylmethyl)-ethylen(eller -trime-
30 thylen)diamin,
 N-(5-chlor-1-methyl-3-pyrrolylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
 N-(5-brom-3-furylmethyl)-ethylen(eller -trimethy-
len)-diamin,
35 N-(5-nitrofurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)di-
amin.

- 0 N-(4-nitro-2-thienylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(5-nitro-2-thienylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
5 N-(1-methyl-5-nitro-3-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-cyano-3-furylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(5-cyano-3-thienylmethyl)-ethylen(eller -trime-
10 thylen)diamin,
N-(5-dyano-1-methyl-3-pyrrolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-trifluormethylfurfuryl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
15 N-(5-difluormethylfurfuryl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(5-trifluormethyl-3-thienylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(1-methyl-5-trifluormethyl-3-pyrrolylmethyl)-
20 ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-methoxy-2-thienylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-methylthiofurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
25 N-(2,5-dimethylthio-3-thienylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-trifluormethylthiofurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-[5-(2,2-dichlorvinyl)-2-thienylmethyl]-ethylen-
30 (eller -trimethylen)diamin,
N-(5-ethoxycarbonylfurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-formyl-2-thienylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
35 N-(3-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,

- 0 N-(4-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
damin,
 N-(3-ethyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)damin,
5 N-(3-isopropyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)damin,
 N-(3-fluor-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)damin,
 N-(3-brom-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
10 thylen)damin,
 N-(3-hydroxy-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)damin,
 N-(3-nitro-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)damin,
15 N-(3-cyano-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)damin,
 N-(3-difluormethyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)damin,
 N-(3-chlormethyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller
20 -trimethylen)damin,
 N-(3-methoxymethyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)damin,
 N-(3-isopropoxymethyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)damin,
25 N-(3-trichlormethyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)damin,
 N-(3-methoxy-5-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)damin,
 N-(3-trifluormethoxy-5-isoxazolylmethyl)-ethylen-
30 (eller -trimethylen)damin,
 N-(2,5-dimethyl-4-isoxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)damin,
 N-(3-isothiazolylmethylen)-ethylen(eller -trime-
thylen)damin,
35 N-(4-isothiazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethy-
len)-damin,

- 0 N-(3-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
N-[1-(4-pyrazolyl)ethyl]-ethylen(eller -trimethy-
len)diamin,
5 N-(1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1-methyl-5-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1-propyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
10 methylen)diamin,
N-[1-(2,2,2-trifluorethyl)-3-pyrazolylmethyl]-ethyl-
en(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-chlor-1-ethyl-3-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
15 N-(5-chlor-1-isopropyl-3-pyrazolylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
N-(3-chlor-1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
N-(5-trifluormethyl-3-pyrazolylmethyl)-ethylen(el-
20 ler -trimethylen)diamin,
N-(1-methyl-5-trifluormethyl-3-pyrazolylmethyl)-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(1-methyl-3-trifluormethyl-5-pyrazolylmethyl)-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,
25 N-(4-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
N-(2-methyl-4-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(2-methyl-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
30 thylen)diamin,
N-(2-fluor-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(2-chlor-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
35 N-(2-trifluormethyl-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,

0 N-(2-methylthio-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-trifluormethoxy-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
5 N-(2,4-dimethyl-5-oxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(5-ethoxycarbonyl-2-oxazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-[1-(5-thiazolyl)ethyl]-ethylen(eller -trimethy-
10 len)diamin,
N-(2-methyl-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-[1-(2-methyl-5-thiazolyl)ethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
15 N-(2-ethyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-isopropyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(4-methyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
20 methylen)diamin,
N-(2-fluor-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-fluor-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
25 N-[1-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)ethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-nitro-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-nitro-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
30 methylen)diamin,
N-(2-cyano-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-cyano-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
35 N-(2-methylthio-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
trimethylen)diamin,

0 N-(2-mercapto-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2-methylthio-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
5 N-(2-difluormethylthio-5-thiazolylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
 N-(2-trifluormethylthio-5-thiazolylmethyl)-ethyl-
en(eller -trimethylen)diamin,
 N-(2-chlordifluormethylthio-5-thiazolylmethyl)-
10 ethylen(eller -trimethylen)diamin,
 N-[2-(2,2,2-trifluorethylthio)-5-thiazolylmethyl]-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,
 N-[2-[2-(2,3,3-trichlor)propenylthio]-5-thiazolyl-
methyl]-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
15 N-(2-thiocyanato-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2-amino-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2-acetamino-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
20 -trimethylen)diamin,
 N-(2-methoxy-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2-methoxy-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
25 N-(2-trifluormethoxy-5-thiazolylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
 N-(2-difluormethoxy-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2-chlormethyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
30 -trimethylen)diamin,
 N-(2-difluormethyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2-trifluormethyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
35 N-[2-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-5-thiazolylmethyl]-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,

- 0 N-(2-cyclopropyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin,
5 N-(1-methyl-5-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-fluor-4-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-chlor-4-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
10 methylen)diamin,
N-(4-nitro-2-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(4-trifluormethylthio-4-imidazolylmethyl)-ethyl-
en(eller -trimethylen)diamin,
15 N-(1,2-dimethyl-4-imidazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(1-methyl-2-trifluormethyl-4-imidazolylmethyl)-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(1-methyl-1,2,3-triazol-4-ylmethyl)-ethylen(eller
20 -trimethylen)diamin,
N-[(1-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)ethyl]-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
N-(3-methyl-1,2,4-triazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
25 N-(3-trifluormethyl-1,2,4-triazol-5-ylmethyl)-ethy-
len(eller -trimethylen)diamin,
N-(1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1,3,4-oxadiazol-2-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
30 methylen)diamin,
N-(1,2,3-oxadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(3-trifluormethyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)-
-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
35 N-(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,

0 N-(2-trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethyl)-
-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-[2-(2,2,2-trifluorethyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl-
-methyl]-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
5 N-(1,2,4-thiadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(1,2,3-thiadiazol-4-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-[1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)ethyl]-ethylen(eller
10 -trimethylen)diamin,
N-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-[1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
15 N-(1,2,5-thiadiazol-3-ylmethyl)ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(4-methyl-1,2,3-thiadiazol-5-ylmethyl)-ethylen-
20 (eller -trimethylen)diamin,
N-(2-methyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,
25 N-(2-fluor-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-chlor-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
N-(3-chlor-1,2,5-thiadiazol-4-ylmethyl)-ethylen-
30 (eller -trimethylen)diamin,
N-[1-(3-tetrahydrofuryl)ethyl]-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(3-tetrahydrothienylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
35 N-[1-(3-tetrahydrothienyl)ethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,

- 0 N-(1-methyl-3-pyrrolidinylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(1,3-oxathiolan-2-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
5 N-(1,3-dioxolan-4-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1,3-oxathiolan-4-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1,3-dithiolan-4-ylmethyl)-ethylen(eller -tri-
10 methylen)diamin,
N-(thiazolidin-5-ylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
15 N-(2-methyl-1,3-oxathiolan-4-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-chlormethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-trifluormethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)-ethyl-
20 en(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(3-formyl-thiazolidin-5-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
25 N-(3-acetyl-thiazolidin-5-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(3-thiolen-2-ylmethyl)-ethylen(eller -trimethy-
len)diamin,
N-(1,1-dioxo-3-thiolen-3-ylmethyl)-ethylen(eller
30 -trimethylen)diamin,
N-(2-isoxazolin-5-ylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-(3-methyl-2-isoxazolin-5-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
35 N-(3-trifluormethyl-2-isoxazolin-5-ylmethyl)-
ethylen(eller -trimethylen)diamin,

- 0 N-[3-(2,2,2-trifluorethyl)-2-isoxazolin-5-ylmethyl]-
-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(2,4-dimethyl-2-oxazolin-4-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
5 N-(2-methyl-2-thiazolin-4-ylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-oxazolidinon-5-ylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
N-[3-methyl-2-oxo-1,3-oxazolan-5-ylmethyl)-ethyl-
10 en(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-methylamino-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-trifluoracetamid-5-thiazolylmethyl)-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
15 N-(3-methyl-2-thioxo-thiazolidin-5-ylmethyl)-ethyl-
en(eller -trimethylen)diamin,
N-(3-chlor-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
N-(5-carboxy-2-oxazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
20 methylen)diamin,
N-(2-dimethylamino-5-thiazolylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
N-(5-phenoxyfurfuryl)-ethylen(eller -trimethylen)-
diamin.
25 N-(1-phenyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(1-benzyl-4-pyrazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-phenyl-4-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
30 methylen)diamin,
N-(1-benzyl-2-imidazolylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-methylsulfinyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,
35 N-(2-methylsulfonyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(el-
ler -trimethylen)diamin,

0 N-(2-methylthio-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)-
-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
5 N-(2-dimethylamino-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-carbamoyl-5-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-methylaminocarbonyl-2-thiazolylmethyl)-ethyl-
10 en(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-dimethylaminocarbonyl-2-thiazolylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
15 N-[1-(3-pyridyl)ethyl]-ethylen(eller -trimethylen)-diamin,
N-[1-(3-pyridyl)propyl]-ethylen(eller -trimethylen)-diamin,
N-[2-methyl-1-(3-pyridyl)propyl]-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
20 N-(4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(5-chlor-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
25 N-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-[1-(2-chlor-5-pyridyl)ethyl]-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
30 N-(2-nitro-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-cyano-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
35 N-(2-amino-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,

- 0 N-(2-acetamido-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-dimethylamino-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
5 N-(2-ethoxycarbonyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-acetyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
N-(2-chlor-3-methyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
10 -trimethylen)diamin,
N-(2-difluormethyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(5-trifluormethyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
15 N-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-bromdifluormethyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-(2-chlordifluormethyl-5-pyridylmethyl)-ethylen-
20 (eller -trimethylen)diamin,
N-(trichlormethyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-[2-(2-chlorethyl)-5-pyridylmethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
25 N-[2-(2-fluorethyl)-5-pyridylmethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-[2-(2,2,2-trifluorethyl)-5-pyridylmethyl]-ethy-
len(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-difluorethoxy-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
30 -trimethylen)diamin,
N-(2-trifluormethoxy-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
N-[2-(2,2,2-trifluorethoxy)-5-pyridylmethyl]-ethy-
len(eller -trimethylen)diamin,
35 N-[2-(trifluormethylthio)-5-pyridylmethyl]-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,

0 N-(2-form-1-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(2-chlordifluormethylthio-5-pyridylmethyl)-ethy-
len(eller -trimethylen)diamin,
5 N-[2-(2,2-dichlorviny1)-5-pyridylmethyl]-ethylen-
(eller -trimethylen)-diamin,
 N-(5-trifluormethyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(5-methyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
10 thylen)diamin,
 N-(6-methyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(4-methyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
15 N-(5-ethyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(5-butyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(4,6-dimethyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller
20 -trimethylen)diamin,
 N-(3-chlor-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(3,5-dichlor-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
25 N-(5-fluor-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethyl-
en)diamin,
 N-(6-brom-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethy-
len)diamin,
 N-[2-(5-ethyl-2-pyridyl)ethyl]-ethylen(eller -trime-
30 thylen)diamin,
 N-(6-chlor-4-methyl-2-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(5-methyl-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
35 N-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,

- 0 N-(2-chlor-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(5-chlor-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
5 N-(5-brom-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylendiamin,
 N-(2-brom-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(5-fluor-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
10 thylen)diamin,
 N-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-[1-(2-fluor-5-pyridyl)ethyl]-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
15 N-[2-methyl-1-(2-fluor-5-pyridyl)propyl]-ethylen-
(eller -trimethylen)diamin,
 N-(2-chlor-6-methyl-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2,4-dichlor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
20 methylen)diamin,
 N-(2,6-dichlor-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2,4-dibrom-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
25 N-(2,4-difluor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2-methoxy-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(2-methoxy-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
30 thylen)diamin,
 N-(2-ethoxy-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(2-isopropoxy-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
35 N-(2-methylthio-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,

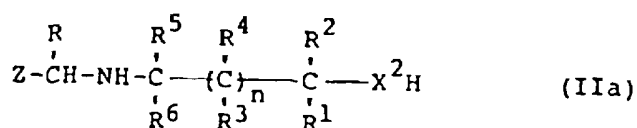
0 N-(4-methyl-2-methylthio-5-pyridylmethyl)-ethy-
len(eller -trimethylen)diamin,
 N-(2-ethylthio-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
5 N-(2-methylsulfinyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2-methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(4-chlor-2-fluor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
10 -trimethylen)diamin,
 N-(6-chlor-2-methyl-3-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2-chlor-4-methyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
15 N-(2-allyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(2-propargyl-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2,3-dichlor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
20 methylen)diamin,
 N-[2-(1-propenyl)-5-pyridylmethyl]-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
 N-(2-chlor-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
25 N-(2-fluor-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trime-
thylen)diamin,
 N-(2,6-dichlor-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2-methyl-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -tri-
30 methylen)diamin,
 N-[1-(2-chlor-4-pyridyl)ethyl]-ethylen(eller -tri-
methylen)diamin,
 N-(2-chlor-6-methyl-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,
35 N-(2,6-dimethyl-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller
-trimethylen)diamin,

- 0 N-(2-brom-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(2,6-dibrom-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
5 N-(2,6-dichlor-4-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(3-chlor-2-fluor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(3-brom-2-fluor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller
10 -trimethylen)diamin,
N-(2-chlor-3-fluor-5-pyridylmethyl)-ethylen(eller -trimethylen)diamin,
N-(3-chlor-2-methylthio-5-pyridylmethyl)-ethylen-(eller -trimethylen)diamin,
15 2-amino-1-(4-pyridylmethylamino)propan,
2-amino-2-methyl-(3-pyridylmethylamino)propan,
N-(4-pyridylmethyl)-2,2-dimethyltrimethylenediamin,
2-amino-1-(2-chlor-5-pyridylmethylamino)propan,
N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-methyltrimethylen-
20 diamin,
N-(3-pyridylmethyl)-N'-methylethylenediamin,
N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-N'-methylethylen-(eller -trimethylen)diamin,
N-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-N'-isopropylethylen-
25 diamin,
N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-N'-benzylethylenediamin,
N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-N'-(3-pyridylmethyl)-ethylenediamin,
30 N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)ethylenediamin,
2-methyl-2-(2-methyl-5-pyridylmethylamino)ethanethiol,
1-methyl-2-(2-chlor-5-pyridylmethylamino)ethanethiol,
35 thiol,

- 0 2-(4-pyridylmethylamino)ethanol,
 2-(3-pyridylmethylamino)ethanol,
 3-(2-methyl-3-pyridylmethyl)propanol,
 2-(2-methyl-5-pyridylmethyl)ethanol,
 5 2-(2-chlor-5-pyridylmethyl)ethanol,
 3-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)propanol,
 N-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-2,2-dimethyltrime-
 thylendiamin,
 N,N'-bis-(5-methyl-2-furfuryl)ethylendiamin,
 10 N-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-N'-(1-methyl-
 -4-pyrazolylmethyl)ethylen(eller trimethylen)diamin,
 2-(3-methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanthiol,
 3-(1-isopropyl-4-pyrazolylmethylamino)propanthiol,
 2-(1,2,5-thiadiazol-3-ylmethylamino)ethanthiol,
 15 2-(2-trifluormethyl-5-thiazolylmethylamino)ethan-
 thiol,
 2-(3-methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanol,
 2-(4-isothiazolylmethylamino)ethanol,
 2-(5-oxazolylmethylamino)ethanol,
 20 2-(3-trifluormethyl-5-isoxazolylmethylamino)etha-
 nol,
 2-(5-pyrimidinylmethylamino)ethanthiol,
 2-(3-trifluormethyl-6-pyridazinylmethylamino)-
 ethanthiol,
 25 2-(2-methyl-5-pyrazinylmethylamino)ethanthiol,
 2-(3-pyrazinylmethylamino)ethanol,
 2-(3-chlor-6-pyridazinylmethylamino)ethanol,
 2-amino-1-(2-pyradinylmethyl)aminopropan,
 N-(5-pyrimidinylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolyl-
 30 methyl)ethylendiamin, og
 N-(3-chlor-6-pyridazinylmethyl)-N'-methylethylen-
 diamin.
- Som ovenfor nævnt omfatter forbindelserne med form-
 len II hidtil ukendte forbindelser.
- 35 Såfremt forbindelserne med formlen II har den føl-

0

gende formel:



5

hvor n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R og Z har de samme betydninger som nævnt ovenfor,

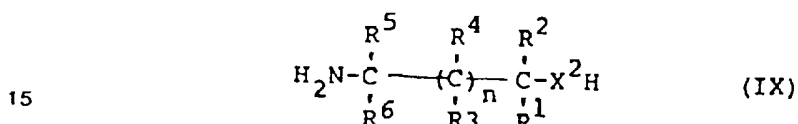
X^2 er et oxygen eller $-\text{N}-\text{R}^{10}$,

og R^{10} har de samme betydninger som ovenfor angivet,

10

kan man få forbindelserne med formlen IIa ved, at man

g) omsætter forbindelserne med den ovennævnte formel VIII med forbindelserne med formlen



15

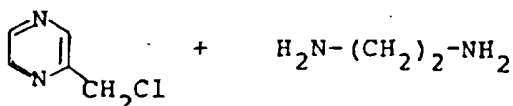
hvor n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 og X^2 har de samme betydninger som angivet ovenfor,

om hensigtsmæssigt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler og i nærværelse af syreaccepterende midler.

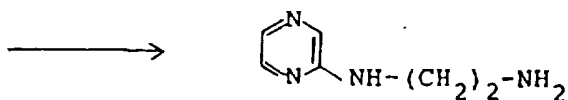
20

Hvis man til fremgangsmåden g) eksempelvis anvender pyrazinylmethylchlorid og ethylendiamin som udgangsmaterialer, kan forløbet af omsætningen vises ved det følgende reaktionsskema:

25



30



Man får forbindelserne med formlen II ved, at man

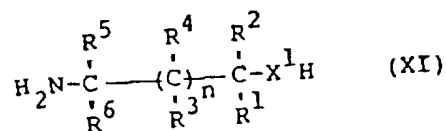
35

h) omsætter forbindelserne med formlen

0



5 hvori Z og R har de samme betydninger som ovenfor angivet, med forbindelserne med formlen



10

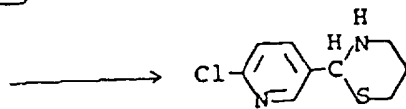
hvor $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ og X^1 har de samme betydninger som ovenfor angivet,

og man reducerer de tilvejebragte produkter, om hensigtsmæssigt, i nærværelse af indifferente opløsningsmidler.

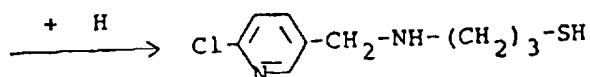
15

Hvis man til fremgangsmåden h) eksempelvis anvender 6-chlor-nikotinaldehyd og 3-aminopropanthiol som udgangsmaterialer, kan forløbet af omsætningen vises ved det følgende reaktionsskema:

20



25

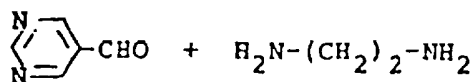


30

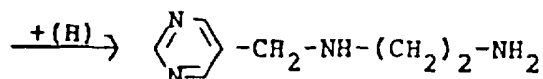
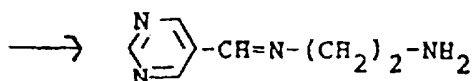
Yderligere kan man, hvis man til fremgangsmåden h) eksempelvis anvender 5-pyrimidincarbaldehyd og ethylendiamin som udgangsmaterialerne, vise forløbet af omsætningen ved det følgende reaktionsskema:

35

0



5



10

Forbindelserne med formlen VIII til fremgangsmåde g) er de samme som udgangsmaterialerne til fremgangsmåden f) som nævnt nedenfor.

Forbindelserne med formlen IX, som omfatter både kendte og hidtil ukendte forbindelser, kan let fremstilles ved kendte fremgangsmåder.

15

Som eksempler på forbindelser med formlen IX kan man nævne:

ethylendiamin, og trimethylendiamin (se tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.732.660 og fransk patentskrift nr. 1.499.785).

20

Man kan også nævne 2-aminoethanol og 3-aminopropanol, som er velkendte forbindelser inden for den organiske kemi.

Yderligere indgår N-benzyl-ethyl(eller -trimethylen)diaminer (se japansk patentansøgning nr. 78,971/1985, tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.514.402, tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.732.660 og japansk patentansøgning nr. 68.551/1985) og N-substituerede alkyl-ethylen(eller trimethylen)diaminer, som svarer til ethylendiaminer eller trimethylendiaminer i den ovennævnte formel II, også som eksempler på forbindelser med formlen IX.

30

I praksis kan man ved fremgangsmåde g) let tilvejebringe de ønskede forbindelser med formlen II ved at omsette forbindelserne med formlen VII med forbindelserne med formlen IX i indifferente opløsningsmidler, såsom be-

35

0 lyst i fremgangsmåde a), der beskrives i detaljer nedenfor.

Fremgangsmåden g) kan let udføres ved at anvende mere end 1 mol, eksempelvis ca. 5 mol, af forbindelserne med formlen IX pr. mol af forbindelserne med formlen VIII
5 ved en reaktionstemperatur inden for et område af eksempelvis fra 0 til 50°C.

Forbindelserne med formlen X, der anvendes som udgangsmateriale ved fremgangsmåden h), omfatter til størstedelen kendte forbindelser.

10 Som eksempler kan man nævne:

6-chlornikotinaldehyd,
6-bromnikotinaldehyd,
6-fluornikotinaldehyd,
5-acetyl-2-chlorpyridin,
15 5,6-dichlornikotinaldehyd,
5-chlor-6-fluornikotinaldehyd,
2-chlor-4-pyridylcarbaldehyd,
3-chlor-2-pyridincarbaldehyd,
3,5-dichlor-2-pyridincarbaldehyd,
20 5-fluor-2-pyridincarbaldehyd,
6-brom-2-pyridincarbaldehyd,
2-chlornikotinaldehyd,
5-chlornikotinaldehyd,
5-bromnikotinaldehyd,
25 5-fluornikotinaldehyd,
5-acetyl-2-fluorpyridin,
4,6-dichlornicotinaldehyd,
4,6-dibromnicotinaldehyd,
2,6-difluor-4-pyridincarbaldehyd,
30 2-fluor-4-pyridincarbaldehyd,
2,6-dibrom-4-pyridincarbaldehyd,
5-brom-6-fluornikotinaldehyd,
6-chlor-5-fluornikotinaldehyd,
2-chlor-5-propionylpyridin,
35 nikotinaldehyd,

0 4-pyridincarbalddehyd,
6-methylnikotinaldehyd,
6-ethylnikotinaldehyd,
6-allylnikotinaldehyd,
5 6-propargylnikotinaldehyd,
6-methoxynikotinaldehyd,
6-methylthionikotinaldehyd,
6-methylsulfonylnikotinaldehyd,
6-chlor-4-methylnikotinaldehyd,
10 3-acetylpyridin,
6-nitronikotinaldehyd,
6-cyanonikotinaldehyd,
6-methylsulfinylnikotinaldehyd,
6-phenylnikotinaldehyd,
15 6-benzylnikotinaldehyd,
6-phoxynikotinaldehyd,
6-(2-ethoxyethyl)nikotinaldehyd,
6-trichlormethylnikotinaldehyd,
6-methoxymethylnikotinaldehyd,
20 6-difluormethoxynikotinaldehyd,
6-trifluormethoxynikotinaldehyd,
6-(2,2,2-trifluorethoxy)nikotinaldehyd,
6-chlordifluormethylthionikotinaldehyd,
6-trifluormethylthionikotinaldehyd,
25 6-difluormethylnikotinaldehyd,
6-trifluormethylsulfonylnikotinaldehyd,
6-trifluormethylsulfinylnikotinaldehyd,
6-(2,2-dichlorvinyl)nikotinaldehyd,
4-pyrimidincarbalddehyd,
30 2-methyl-4-pyrimidincarbalddehyd,
2-methyl-6-oxo-1H,6H-dihydropyrimidin-4-carbalddehyd,
5-pyrimidincarbalddehyd,
2-methyl-5-pyrimidincarbalddehyd,
2-dimethylamino-5-pyrimidincarbalddehyd,
35 2,4,6-trichlor-5-pyrimidincarbalddehyd,

0 pyrazylcarbaldehyd,
 acetylpyrazin,
 2-methyl-5-pyrazincarbaldehyd,
 3-pyridazincarbaldehyd,
5 2-chlor-4-pyrimidincarbaldehyd,
 4-chlor-6-pyrimidincarbaldehyd,
 4-methyl-6-pyrimidincarbaldehyd,
 2-fluor-5-pyrimidincarbaldehyd,
 5-acetyl-2-fluorpyrimidin,
10 2-chlor-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-isopropyl-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-chlordifluormethyl-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-trifluormethyl-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-bromdifluormethyl-5-pyrimidincarbaldehyd,
15 2-methoxy-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-difluormethoxy-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-trifluormethoxy-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-(2,2,2-trifluorethoxy)-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-methylthio-5-pyrimidincarbaldehyd,
20 2-ethylthio-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-difluorethylthio-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-trifluormethylthio-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-nitro-5-pyrazincarbaldehyd,
 2-cyano-5-pyrazincarbaldehyd,
25 2-chlor-5-pyrazincarbaldehyd,
 2-trifluormethyl-5-pyrazincarbaldehyd,
 3-fluor-6-pyridazincarbaldehyd,
 3-methyl-6-pyridazincarbaldehyd,
 4-pyridazincarbaldehyd,
30 3-chlor-6-pyridazincarbaldehyd,
 3-trifluormethyl-6-pyridazincarbaldehyd,
 1,3,5-triazin-2-carbaldehyd,
 3-chlor-1,2,4-triazin-6-carbaldehyd,
 3,5-dichlor-1,2,4-triazin-6-carbaldehyd, og
35 3-chlor-1,2,4,5-tetrazin-6-carbaldehyd.

0

Forbindelserne med formlen X kan fremstilles ifølge forskellige gængse fremgangsmåder. De beskrives specielt nedenfor.

5 Eksempelvis kan man fremstille pyridincarbaldehy-
derne med formlen X ved at omsætte de tilsvarende vinyl-
pyridiner ifølge ozonolyse-reaktionen (jfr. J. Org. Chem.,
vol. 26, 4912-4914), og ifølge britisk patentskrift nr.
2.002.368 kan man aflede 6-chlornikotinaldehyd ud fra 2-
-chlor-5-pyridylcarbonitril.

10 Yderligere kan man almindeligvis fremstille forbin-
delser med formlen X uden vanskeligheder, ifølge en gængs
fremgangsmåde, ved at reducere de tilsvarende carboxyl-
syrer og estrene deraf eller ved Vilsmeier-reaktionen.

Eksempelvis kan man også fremstille pyridincarbal-
15 dehyder ved reduktion af de tilsvarende pyridincarboxyl-
syrer og estrene deraf (jfr. Org. React., vol. 8, 218-257).

Man kan også fremstille forbindelserne med formlen
X direkte ved ringdannelse. Eksempelvis får man vedrørende
4-pyrimidincarbaldehyd den tilsvarende 2-methylthio-4-me-
20 thyl-6-pyrimidincarbaldehydacetetal ved omsætning af di-
ethoxyacetylacetone med S-methylisothio-urinstof. Ved på-
følgende reduktion og behandling med saltsyre fås 4-me-
thyl-6-pyrimidincarbaldehyd. Anvendelsen af diethoxyace-
tylacetone-derivater til denne omsætning kan føre til
25 fremstillingen af lignende forbindelser såsom 4-pyrimidin-
carbaldehyd, 2-methyl-4-pyrimidincarbaldehyd og 2-triflu-
ormethyl-4-pyrimidincarbaldehyd (beskrevet i Chem. Ber.,
bind 97, s. 3407-3417). Man kender mange fremgangsmåder
til fremstilling af 5-pyrimidincarbaldehyder inden for
30 den organiske kemis område.

Eksempelvis kan man fremstille 5-pyrimidincarbal-
dehyd ved at indføre en formylgruppe i 5-stillingen i 4-
-hydroxy-6-oxodihydropyrimidin ved hjælp af Vilsmeier-re-
aktionen, idet man halogenerer produktet til dannelse af
35 4,6-dichlor-5-formylpyrimidin og derpå dehalogenerer den

0 resulterende forbindelse (Liebig's Ann. Chem., bind 766, s. 73-83, og Monatsh. Chem. bind 96, s. 1567-1572). Ved at anvende denne reaktion kan man fremstille 2-alkyl-substituerede og 2-halogenalkyl-substituerede 5-pyrimidincarbaldehyder. 5-Pyrimidincarbaldehyder med andre substituent
5 ved 2-stillingen er beskrevet i japansk patentskrift nr. 59.669/1984.

Eksempelvis får man 5-pyrimidincarbaldehyder med substituenters såsom alkyl, alkoxy, alkylthio eller alkyl-
10 amino ved 2-stillingen ved at omsætte {2-[(dimethylamino)-methylen]propandiyliden}bis[dimethylaminoperchlorat] (beskrevet i Collect. Czech. Chem. Comm., bind 30, s. 2125) med egnede amidinhydrochlorider.

Hvad angår 5-pyrimidincarbaldehyder med halogen i
15 2-stillingen, kan man eksempelvis få 2-chlor-5-pyrimidincarbaldehyd ved at chlorere ethyl-2-oxo-1,2-dihydro-5-pyrimidincarboxylat med phosphoroxychlorid til dannelsen af ethyl-2-chlor-5-pyrimidin-carboxylat (Chem. Pharm. Bull., bind 12, s. 804-808; et lignende eksempel i J. Org. Chem., bind 29, s. 1740-1743), og reducere den tilvejebragte forbindelse på gængs måde. Da chloratomet ved 2-stillingen er aktivt, kan det ombyttes med en anden substituent, såsom 2-fluor, ved at anvende kaliumchlorid.

Hvad angår pyridazincarbaldehyder, er 3- og 4-pyridazincarbaldehyder beskrevet på side 213 i Monatsh. Chem., bind 108, og methyl-substituerede pyridazincarbaldehyder i J. Heterocycle. Chem. bind 17, s. 1501.

Endvidere, hvad angår 5-leddede heterocycliske carbaldehyder, er de beskrevet nedenfor. Furfural er en kendt
30 forbindelse og kan let tillade indførelse af et halogenatom i furanringen. Eksempelvis kan man fremstille 5-chlorfurfural og 4,5-dichlorfurfural ud fra furfural (Zh. Org. Khim., bind 11, s. 1955-1958). 5-Nitrofurfural er også en let tilgængelig kendt forbindelse. 5-Cyano-furfural er en
35 forbindelse, der er beskrevet i Tetrahedron, bind 39, s.

0

3881, og 5-phenoxyfurfural er en forbindelse, der er beskrevet i Chem. Pharm. Bull., bind 28, nr. 9, s. 2846. Furancarbaldehyder, forskellig fra furfural, alkyl-substituerede, især methyl-substituerede, furfuraler og andre furancarbaldehyder er også kendte produkter og kan let tilvejebringes.

Thiophencarbonylaldehyd er en kendt forbindelse, og et halogenatom kan let indføres i thiophenringen. Eksempelvis kan man fremstille 2,3-dichlor-4-thiophencarbalddehyd ud fra 3-thiophencarbalddehyd (Tetrahedron, bind 32, s. 1403-1406). 2,3-Dibrom-5-thiophencarbalddehyd kan fremstilles ud fra 2-thiocarbalddehyd (J. Org. Chem., bind 41, s. 2835). Alkyl-substituerede, især methyl-substituerede, thiophencarbalddehyder er også kendte forbindelser. Alkylthio-substituerede eller halogenalkylthio-substituerede thiophenoncarbalddehyder kan fås ved at alkylere eller halogenalkylere mercapto-substitueret thiophencarbalddehyd. Eksempelvis er 2-methylthio-5-thiophencarbalddehyd en kendt forbindelse, der er beskrevet i Zh. Obshch. Khim., bind 34, s. 4010-4015. Almindeligvis kan man fremstille alkylthio-substituerede eller halogenalkylthio-substituerede heterocycliske carbalddehyder ved de ovennævnte fremgangsmåder.

Nitro-substituerede thiophencarbalddehyder kan let fremstilles ved nitrering af thiophenringen. Eksempelvis er 4-nitro-2-thiophencarbalddehyd og 2-nitro-4-thiophencarbalddehyd kendte forbindelser, der er beskrevet i Bull. Soc. Chim. France. 1963, s. 479-484.

Pyrrolcarbalddehyder er kendte forbindelser. 1-Methyl-2-pyrrolcarbalddehyd kan fremstilles ud fra 1-methylpyrrol ved Vilsmeier-reaktionen eller ved at methylere 2-pyrrolcarbalddehyd (Beilstein, bind 21, I, s. 279).

4-Iso-thiazol-carbalddehyd kan fremstilles ud fra 4-isothiazolyldicarboxylsyre (J. Medicin. Chem., bind 13, s. 1208-1212), og 5-isothiazolcarbalddehyd kan fremstilles

35

0

5-isothiazolylolithium (J. Chem. Soc. 1964, s. 446-451).

5-Pyrazolcarbaldehyd og 3-methyl-5-pyrazolcarbaldehyd kan fremstilles ved direkte ringsyntese (Chem. Ber., bind 97, s. 3407-3417). Ved en lignende fremgangsmåde kan
5 man fremstille 3-trifluormethyl-5-pyrazolcarbaldehyd.

Man kan indføre en formylgruppe i 4-stillingen af en N-alkyl- eller N-aryl-pyrazol ved hjælp af Vilsmeier-reaktionen. Man kan få 4-pyrazolcarbaldehyd ved at fjerne benzyl fra N-benzyl-4-pyrazolcarbaldehyd (J. Chem. Soc.,
10 1957, s. 3314 og 1115).

4-Methyl-5-imidazolcarbaldehyd og 1-methyl-5-imidazolcarbaldehyd er kendte forbindelser (J. Pharm. Soc. Japan, bind 60, s. 184-188; J.A.C.S., bind 71, s. 2444-2428).

15 Mange substituerede thiazolcarbaldehyder er kendte (japansk patentskrift nr. 206.370/1984; Chem. Ab., bind 62, 7764d; Chem. Ber., bind 101, s. 3872). Eksempelvis kan man fremstille 2-chlorthiazol-5-carbaldehyd ved lithiering med butyllithium, fulgt af formylering. Substituerede 1,3,4-thiadiazolcarbaldehyder er også kendte forbindelser (japansk patentskrift nr. 206.370/1984). 1,2,3-Thiadiazol-5-carbaldehyd er også en kendt forbindelse (britisk patentskrift nr. 1.113.705).

Forbindelserne med formlen XI til fremgangsmåden
25 h) omfatter forbindelserne med den ovennævnte formel IX. Yderligere angives som eksempler 2-aminoethanthiol og 3-propanthiol (jfr. J. Org. Chem., bind 27, s. 4712-4713), og aminoalkanthiolerne, baseret på dem, kan også indbefattes.

30 Eksempelvis kan, såfremt X^3 er et svovlatom, den ovennævnte fremgangsmåde h) udføres på samme måde som beskrevet i J. Org. Chem., bind 27, s. 2452-2457 og s. 4712-4713.

Når man udfører fremgangsmåde c) kan man som første trin fremstille thiazolidinerne eller tetrahydrothia-
35

0

zinerne som mellemprodukter ved at omsætte forbindelserne med formlen X med forbindelserne med formlen XI i nærværelse af et indifferent opløsningsmiddel, såsom benzen, og som næste trin kan mellemprodukterne reduceres ved hjælp af et reduceringsmiddel såsom natriumborhydrid, lithiumaluminiumhydrid, aluminiumborhydrid og kaliumborhydrid til fremstilling af forbindelserne med formlen IIb.

Når man udfører fremgangsmåden h) i praksis, kan thiazolidinerne eller tetrahydrothiazinerne som mellemprodukter ikke kun fås ved at bortdestillere flygtigt materiale efter omsætningen i det første trin under formindsket tryk, f.eks. 1 mm Hg, ved fra 50 til 80°C, men kan også underkastes reduktionen direkte uden isoleringen.

Såfremt X^3 er $-N-R^{10}$, kan man ifølge fremgangsmåden h) få det ønskede produkt med formlen IIb ved at opvarme udgangsmaterialerne ved tilbagesvaling i et indifferent opløsningsmiddel (såsom benzen) og direkte reducere reaktionsblandingen på gængs måde uden at fraskille den intermediære Schiff-base eller imin, som det er vist specifikt i et arbejds eksempel, angivet nedenfor.

Når man udfører fremgangsmåden h), anvender man fortrinsvis mere end 1 mol, eksempelvis ca. 5 mol, af forbindelserne med formlen XI pr. mol af forbindelserne af formlen X, og reaktionen udføres fortrinsvis under atmosfæriske tryk ved en temperatur på sædvanligvis fra 0 til 100°C.

Yderligere kan man som en alternativ fremgangsmåde til fremstilling af forbindelserne med formlen II, hvori X^1 er et svovlatom, også omtale en fremgangsmåde, som omfatter halogenering af forbindelserne med formlen II, hvori X^1 er et oxygenatom, med et halogeneringsmiddel, såsom thionylchlorid, og derefter omsætning af de tilvejebragte produkter med kaliumhydrogensulfid.

Forbindelserne med formlen III til fremgangsmåden a) omfatter både kendte og hidtil ukendte forbindelser.

35

0

Som eksempler på kendte forbindelser kan man nævne:
(se f.eks. Chem. Ber., bind 100, s. 591-604)

5

1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,
1-nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen,
1-nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen og
2-nitromethylen-1,3-dithiolan.

10

De ovennævnte forbindelser kan fremstilles på en
gængs måde, som omfatter omsætning af nitromethan med car-
bondisulfid i nærværelse af base og alkylering af det re-
sulterende produkt.

15

Hvis man anvender andre nitroalkaner i stedet for
nitromethan ved denne fremgangsmåde, kan man let fremstil-
le lignende forbindelser, svarende til formlen III.

Yderligere, hvis de acylsubstituerede nitromethaner
anvendes i stedet for nitromethan ved fremgangsmåden, kan
man fremstille de ønskede forbindelser med formlen III.

20

Eksempelvis kan man, når benzoylnitromethan anven-
des, fremstille 1-benzoyl-1-nitro-2,2-bismethylthioethy-
len, en hidtil ukendt forbindelse, og, hvis man anvender
acetylnitromethan, kan man let fremstille 1-acetyl-1-ni-
tro-2,2-bis(methylthio)ethylen, en hidtil ukendt forbin-
delse.

25

Forbindelserne med formlen IV til fremgangsmåden b)
er kendte. (jfr. Chem. Abst., bind 44, s. 1011F, japansk
patentansøgning nr. 137.473/1984).

30

Som eksempler kan man nævne:
2,2-dichlornitroethylen,
1,2,2-trichlornitroethylen,
1-fluor-2,2-dinitroethylen,
1-methyl-2,2-dichlornitroethylen.

Forbindelserne med formlen V til fremgangsmåde c)
er kendte. (jfr. J. Org. Chem., bind 25, s. 1312, ibid.,
bind 28, s. 1281-1283, Chem. Ber., 75B, s. 1323-1330, ja-
pansk patentansøgning nr. 48.978/1985).

35

Som eksempler kan man nævne:

0

2,2,2-trichlor-1-nitroethan,
1,2,2,2-tetrachlor-1-nitroethan,
2,2,2-trifluor-1-nitroethan.

Formlen VI giver en almen definition af de forbindel-
5 delser, der er fornødne som et udgangsmateriale til frem-
gangsmåden e), baseret på ovennævnte definition af n , R^1 ,
 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X , R og Z .

I formlen VI har n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X , R
og Z fortrinsvis de betydninger, der allerede er angivet
10 ovenfor.

Forbindelserne med formlen VI omfatter både kendte
og hidtil ukendte forbindelser. Eksempelvis er 2-imino-3-
-(4-pyrimidylmethyl)-thiazolidin beskrevet i J. Med. Chem.
bind 22, s. 237-247.

15 Andre forbindelser, der svarer til formlen VI, kan
også fremstilles på samme måde som beskrevet i ovennævnte
reference.

Forbindelserne med formlen VI kan eksempelvis frem-
stilles ved at omsætte de ovennævnte forbindelser ved form-
20 len II med halogencyanider.

Denne omsætning kan let gennemføres ved at blande
reaktanterne under omrøring i indifferente opløsningsmid-
ler, og de resulterende produkter kan fås i form af et
hydrohalogenid.

25 Som specifikke eksempler på forbindelser med form-
len VI (i form af et hydrohalogenid) kan man nævne:

Hydrobromider eller hydrochlorider af

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
1-(2-chlor-5-pyrimidylmethyl)-2-iminotetrahydro-
30 pyrimidin,

1-(2-fluor-5-pyrimidylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
1-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
1-(2-trifluormethyl-5-pyridylmethyl)-2-iminoimida-
zolidin,

35 1-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,

0

1-(3-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
1-(3-pyridylmethyl)-2-tetrahydropyrimidin,
1-(2-trifluormethoxy-5-pyridylmethyl)-2-iminoimid-
azolidin) og

5

1-(2-methoxy-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin.

Formlen VII giver en generel definition af de forbindelser, der er fornødne som et udgangsmateriale til fremgangsmåden f) baseret på ovennævnte definition af n, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X og Y.

10

I formlen VII har n, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X og Y fortrinsvis de betydninger, der allerede er angivet ovenfor.

Forbindelserne med formlen VII er til størstedelen kendte forbindelser.

15

Som eksempler kan man nævne:

20

2-nitromethylenimidazolidin,
2-nitromethylen-tetrahydropyrimidin,
4,4-dimethyl-2-nitromethylenimidazolidin,
3-methyl-2-nitromethylenimidazolidin,
3-allyl-2-nitromethylenimidazolidin,
3-propargyl-2-nitromethylenimidazolidin,
3-(3-chlorallyl)-2-nitromethylenimidazolidin,
3-acetyl-2-nitromethylenimidazolidin,
3-chloracetyl-2-nitromethylenimidazolidin,
25 3-benzoyl-2-nitromethylenimidazolidin,
3-p-tosyl-2-nitromethylenimidazolidin,
2-nitromethylen-thiazolidin,
2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
2-nitromethylen-5-methylthiazolidin,
30 2-nitromethylen-oxazolidin,
2-nitromethylen-4-methyloxazolidin,
2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-oxazin,
2-nitromethylenpyrrolidin,
2-nitromethylenpiperidin,
35 2-(1-nitroethyliden)imidazolidin,

0
2-(1-nitro-2-fluorethyliden)imidazolidin,
2-(phenyl, nitromethylen)imidazolidin,
2-(1-nitro-2,2,2-trifluorethyliden)imidazolidin,
ethyl, nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
5 n-butyl, nitro(tetrahydropyrimidin-2-yliden)acetat,
o-tolyl, nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
p-chlorphenyl, nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
p-nitrophenyl, nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
2-(methylthionitromethylen)imidazolidin,
10 2-(propylthionitromethylen)imidazolidin,
2-[(4-chlorphenylthio)nitromethylen]imidazolidin,
2-(acetylnitromethylen)imidazolidin,
2-(dinitromethylen)imidazolidin,
2-(benzoylnitromethylen)imidazolidin,
15 ethyl, nitro(1-ethoxycarbonylimidazolidin-2-yliden)-
acetat,
phenyl, nitro(1-phenylthiocarbonylimidazolidin-2-
-yliden)thiolacetat,
2-(phenylthionitromethylen)-1-phenylthioimidazolidin,
20 2-(1-nitroethyliden)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
2-(1-nitro-3-butynyliden)thiazolidin,
2-(1-nitro-3-butynyliden)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
2-(1-nitro-2-phenylethyliden)thiazolidin,
2-(3-acetyl-1-nitropropyliden)-tetrahydro-2H-1,3-
25 -thiazin,
2-(3-cyano-1-nitropropyliden)-tetrahydro-2H-1,3-
-thiazin,
methyl, 4-nitro-4-(thiazolidin-2-yliden)butylacetat,
2-(2-ethylthio-1-nitroethyliden)-tetrahydro-2H-1,3-
30 -thiazin,
2-(2-dimethylamino-1-nitroethyliden)thiazolidin,
ethyl, nitro(tetrahydro-2H-1,3-thiazin-2-yliden)-
acetat,
phenyl, nitro(tetrahydro-2H-1,3-thiazin-2-yliden)-
35 acetat,

- 0 2-formylnitromethylen-thiazolidin,
2-acetylnitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
2-benzoylnitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
2-phenylthionitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
5 ethyl, nitro(oxazolidin-2-yliden)acetat,
ethyl, nitro(tetrahydro-2H-1,3-oxazin-2-yliden)ace-
tat,
3-methyl-2-nitromethylenpyrolidin,
3-fluor-2-nitromethylenpiperidin,
10 methyl, nitro(pyrolidin-2-yliden)acetat,
3-methylthio-2-nitromethylenpiperidin,
ethyl, nitro(thiazolidin-2-yliden)acetat,
2-nitroiminoimidazolidin,
4,4-dimethyl-2-nitroiminoimidazolidin,
15 2-nitroiminotetrahydropyrimidin,
3-methyl-2-nitroiminoimidazolidin,
3-isopropyl-2-nitroiminoimidazolidin,
3-(2-ethoxyethyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
3-ethoxycarbonyl-2-nitroiminoimidazolidin,
20 3-phenylthio-2-nitroiminoimidazolidin,
3-formyl-2-nitroiminoimidazolidin,
3-acetyl-2-nitroiminotetrahydropyrimidin,
3-(2-brom-3,3-dimethylbutynyl)-2-nitroimidazolidin,
3-(2-trifluormethylbenzoyl)-2-nitroiminoimidazoli-
25 din,
3-(2,4-dichlor-3-methylbenzoyl)-2-nitroiminoimid-
azolidin,
3-(4-methoxybenzoyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
3-(3-chlorpropylsulfonyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
30 3-(2-difluormethoxybenzoyl)-2-nitroiminotetrahydro-
pyrimidin,
3-phenoxy-carbonyl-2-nitroiminoimidazolidin,
3-(2-froyl)-2-nitroiminotetrahydropyrimidin,
3-(2-methylthiazol-5-ylcarbonyl)-2-nitroiminoimid-
35 azolidin,

- 0 3-(diethoxyphosphono)-2-nitroiminoimidazolidin,
3-(5-nitro-2-methylbensensulfonyl)-2-nitroimino-
imidazolidin,
2-nitroiminothiazolidin,
5 2-nitroiminotetrahydro-2H-1,3-thiazin,
2-nitroiminoxazolidin,
4-methyl-2-nitroiminooxazolidin,
2-nitroiminopyrolidin,
2-nitroiminopiperidin,
10 3-methyl-2-nitroiminopyrolidin og
2-nitroiminotetrahydro-2H-1,3-oxazin.
2-Nitromethylen-imidazolidiner (eller tetrahydropyrimidiner) med den ovennævnte formel VII er kendte forbindelser (jfr. eksempelvis Chem. Ber., bind 100, s. 591-604,
15 belgisk patentskrift nr. 821.281 og US-patentskrift nr. 3.971.774.
- Yderligere kan man fremstille N-acylderivater ud fra 2-nitromethylenimidazolidiner (eller tetrahydropyrimidiner) ved kendte fremgangsmåder (jfr. japansk patentansøgning nr. 67.473/1985 og 61.575/1985).
- 20 Endvidere kan man, når det drejer sig om en anden gruppe, foruden en nitrogruppe, bundet til methylengruppen i 2-nitromethylen-imidazolidiner (eller tetrahydropyrimidiner), fremstille forbindelserne med formlen VII ifølge
25 kendte fremgangsmåder, beskrevet i US-patentskrift nr. 3.996.372, 4.002.765, 4.042.696, 4.052.411, 4.053.619, 4.053.622 og 4.053.623 og japansk patentansøgning nr. 151.727/1977 og belgisk patentskrift nr. 821.282.
- 2-Nitromethylen-thiazolidiner (eller tetrahydro-2H-
30 -1,3-thiaziner) er også for største delen kendte forbindelser, som let kan fremstilles, eksempelvis ved omsætning af aminoalkandiolere med forbindelserne med den ovennævnte formel III, som kan erstattes med forbindelserne med den ovennævnte formel IV eller formel V.
- 35 Endvidere kan 2-stillingen i 2-nitromethylen-thiazo-

0 lidiner (eller tetrahydro-2H-1,3-thiaziner) substitueres ved forskellige kendte fremgangsmåder til tilvejebringelse af ønskede udgangsmaterialer med formlen VII. (Jfr. US-patent nr. 3.962.234, 4.022.775, 4.024.254, 4.044.128, 5 4.045.434 og 4.076.813, og japansk patentansøgning nr. 151.882/1975).

2-Nitromethylen-oxazolidiner (eller -tetrahydro-2H-1,3-oxaziner) er også kendte forbindelser, som kan fremstilles ved omsætning af aminoalkanoler med de ovennævnte 10 forbindelser med formlen III, som kan erstattes med de ovennævnte forbindelser med formlen IV eller formlen V. [Jfr. Adv. Pestic. Sci., Plenary Lect. Symp. Pap. Int. Congr. Pestic. Chem. 4. udg., 1978, s. 206-217 (Chem. abst., bind 91, s. 103-654), US. patentskrift nr. 3.907.790, 15 japansk patentansøgning nr. 151.882/1975 og 151.727/1977].

2-Nitromethylen-pyrrolidiner (eller piperidiner) er også kendte forbindelser, som eksempelvis kan fremstilles ved omsætning af 2-methoxypyrrolin-1 med nitroalkaner. (Jfr. hollandsk patentskrift nr. 7.306.020 og 7.306.145).

20 2-Nitroimino-derivater med formlen VII er også kendte forbindelser.

Eksempelvis er 2-nitroiminooxazolidiner beskrevet i J. Am. Chem. Soc., bind 73, s. 2213-2216.

2-Nitroiminoimidazolidiner, 2-nitroiminotetrahydro-25 -pyrimidiner og N-acetyl-derivater deraf er beskrevet i J. Am. Chem. Soc., bind 73, s. 2201-2205 og britisk patentskrift nr. 2.055.796.

N-acryl-derivater, undtagen N-acetyl-derivater, N-sulfenyl-derivater, N-sulfonyl-derivater og N-phosphono-30 -derivater er hidtil ukendte forbindelser, som kan fremstilles på samme måde som beskrevet i britisk patentskrift nr. 2.055.796.

2-nitroimino-thiazolidiner (eller tetrahydro-2H-1,3-thiaziner, 2-nitroimino-pyrrolidiner eller (piperidiner), 35 som kan fremstilles ved omsætning af nitroguanidin med dia-

0

minerne, aminoalkanolerne eller aminoalkanthiolerne, eller ved omsætning af 2-imino-forbindelsen med salpetersyre i nærværelse af svovlsyre, er også beskrevet i det ovennævnte britiske patentskrift.

5

Formlen VIII giver en generel definition af de forbindelser, der er fornødne som et udgangsmateriale til fremgangsmåden f), baseret på ovennævnte definition af Z og R.

10

I formlen VIII har Z og R fortrinsvis de betydninger, der allerede er angivet ovenfor.

Forbindelserne med formlen VIII, der er anvendelige ifølge opfindelsen, omfatter kendte forbindelser, som eksempelvis allerede er beskrevet i J. Org. Chem., bind 34, s. 3547, J. Medicin. Chem., bind 14, s. 211-213 og s. 557-558, 1971, US-patentskrift nr. 4.332.944, J. Heterocycl. Chem., 1979, bind 16, s. 333-337.

15

Som eksempler kan man nævne:

20

3-picolylchlorid,
1-(3-pyridyl)ethylchlorid,
1-(3-pyridyl)propylchlorid,
2-methyl-1-(3-pyridyl)propylchlorid,

25

4-picolylchlorid,
5-chlor-2-pyridylmethylchlorid,
2-fluor-5-pyridylmethylchlorid,
2-chlor-5-pyridylmethylchlorid,
1-(2-chlor-5-pyridyl)ethylchlorid,

30

2-nitro-5-pyridylmethylchlorid,
2-cyano-5-pyridylmethylchlorid,
2-amino-5-pyridylmethylchlorid,
2-acetamid-5-pyridylmethylchlorid,
2-dimethylamino-5-pyridylmethylchlorid,
2-ethoxycarbonyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-acetyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-chlor-3-methyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-difluormethyl-5-pyridylmethylchlorid,

35

0 5-trifluormethyl-2-pyridylmethylchlorid,
2-bromdifluormethyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-chlordifluormethyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-trichlormethyl-5-pyridylmethylchlorid,
5 2-(2-chlorethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
2-(2-fluorethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
2-(2,2,2-trifluorethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
2-difluorethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
2-trifluormethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
10 2-(2,2,2-trifluorethoxy)-5-pyridylmethylchlorid,
2-(trifluormethylthio)-5-pyridylmethylchlorid,
2-formyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-chlordifluormethylthio-5-pyridylmethylchlorid,
2-(2,2-dichlorvinyl)-5-pyridylmethylchlorid,
15 5-trifluormethyl-2-pyridylmethylchlorid,
5-methyl-2-pyridylmethylchlorid
6-methyl-2-pyridylmethylchlorid,
4-methyl-2-pyridylmethylchlorid,
5-ethyl-2-pyridylmethylchlorid,
20 5-butyl-2-pyridylmethylchlorid,
4,6-dimethyl-2-pyridylmethylchlorid,
3-chlor-2-pyridylmethylchlorid,
3,5-dichlor-2-pyridylmethylchlorid,
5-fluor-2-pyridylmethylchlorid,
25 6-brom-2-pyridylmethylchlorid,
6-chlor-4-methyl-2-pyridylmethylchlorid,
5-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
2-methyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-chlor-3-pyridylmethylchlorid,
30 5-chlor-3-pyridylmethylchlorid,
5-brom-3-pyridylmethylchlorid,
2-brom-5-pyridylmethylchlorid,
5-fluor-3-pyridylmethylchlorid,
2-fluor-5-pyridylmethylchlorid,
35 1-(2-fluor-5-pyridyl)ethylchlorid,

0
2-methyl-1-(2-fluor-5-pyridyl)propylchlorid,
2-chlor-6-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
2,4-dichlor-5-pyridylmethylchlorid,
2,6-dichlor-5-pyridylmethylchlorid,
5 2,4-dibrom-5-pyridylmethylchlorid,
2,4-difluor-5-pyridylmethylchlorid,
2-methoxy-3-pyridylmethylchlorid,
2-methoxy-5-pyridylmethylchlorid,
2-ethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
10 2-isopropoxy-5-pyridylmethylchlorid,
2-methylthio-3-pyridylmethylchlorid,
2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
4-methyl-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
2-ethylthio-5-pyridylmethylchlorid,
15 2-methylsulfinyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-methylsulfonyl-5-pyridylmethylchlorid,
4-chlor-2-fluor-5-pyridylmethylchlorid,
6-chlor-2-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
2-chlor-4-methyl-5-pyridylmethylchlorid,
20 2-allyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-propargyl-5-pyridylmethylchlorid,
2,3-dichlor-5-pyridylmethylchlorid,
2-(1-propenyl)-5-pyridylmethylchlorid,
2-chlor-4-pyridylmethylchlorid,
25 2-fluor-4-pyridylmethylchlorid,
2,6-dichlor-4-pyridylmethylchlorid,
2,6-difluor-4-pyridylmethylchlorid,
2-methyl-4-pyridylmethylchlorid,
1-(2-chlor-4-pyridyl)ethylchlorid,
30 2-chlor-6-methyl-4-pyridylmethylchlorid,
2,6-dimethyl-4-pyridylmethylchlorid,
2-brom-4-pyridylmethylchlorid,
2,6-dibrom-4-pyridylmethylchlorid,
3-chlor-2-fluor-5-pyridylmethylchlorid,
35 3-brom-2-fluor-5-pyridylmethylchlorid,

0 2-chlor-3-fluor-5-pyridylmethylchlorid,
3-chlor-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
2-ethyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-phenyl-5-pyridylmethylchlorid,
5 2-benzyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-phenoxy-5-pyridylmethylchlorid,
2-(2-ethoxyethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
2-methoxymethyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-difluormethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
10 2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-5-pyridylmethylchlorid,
2-trifluormethylsulfonyl-5-pyridylmethylchlorid,
2-trifluormethylsulfinyl-5-pyridylmethylchlorid,
3-furylmethylchlorid,
furfurylchlorid,
15 5-methylfurfurylchlorid,
2-thienylmethylchlorid,
4-imidazolylmethylchlorid,
4-methyl-5-imidazolylmethylchlorid,
tetrahydrofurfurylchlorid,
20 5-methyltetrahydrofurfurylchlorid,
3-thienylmethylchlorid,
2-pyrrolylmethylchlorid,
1-methyl-2-pyrrolylmethylchlorid,
5-methyl-2-thienylmethylchlorid,
25 5-brom-2-thienylmethylchlorid,
5-cyanofurfurylchlorid,
5-trifluormethylthio-2-thienylmethylchlorid,
1-(2-thienyl)ethylchlorid,
5-methyl-3-isoxazolylmethylchlorid,
30 5-isoxazolylmethylchlorid,
4-isoxazolylmethylchlorid,
3-methyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-trifluormethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-chlor-5-isoxazolylmethylchlorid,
35 5-isothiazolylmethylchlorid,

0 5-pyrazolylmethylchlorid,
4-pyrazolylmethylchlorid,
1-methyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
1-(1-methyl-4-pyrazolyl)ethylchlorid,
5 1-ethyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
1-isopropyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
1-allyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
1-tert.butyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
1-(2,2,2-trifluorethyl)-5-pyrazolylmethylchlorid,
10 3-methyl-5-pyrazolylmethylchlorid,
3-chlor-2-methyl-5-pyrazolylmethylchlorid,
2,3,5-trimethyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
5-oxazolylmethylchlorid,
4-methyl-5-oxazolylmethylchlorid,
15 4-thiazolylmethylchlorid,
5-thiazolylmethylchlorid,
2-methyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-chlor-4-thiazolylmethylchlorid,
2-chlor-5-thiazolylmethylchlorid,
20 2-trifluormethyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-brom-5-thiazolylmethylchlorid,
2,4-dichlor-5-thiazolylmethylchlorid,
4-imidazolylmethylchlorid,
1-methyl-2-imidazolylmethylchlorid,
25 1,2,4-triazol-5-ylmethylchlorid,
1-methyl-1,2,4-triazol-3-ylmethylchlorid,
1,2,5-thiadiazol-4-ylmethylchlorid,
1,2,3-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
3-methyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
30 1,3-dioxolan-2-ylmethylchlorid,
2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethylchlorid,
2-methyl-2-oxazolin-5-ylmethylchlorid,
2-trifluormethyl-2-oxazolin-5-ylmethylchlorid,
3-pyrrolylmethylchlorid,
35 1-ethyl-2-pyrrolylmethylchlorid,

0 1-methyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
5-methyl-3-thienylchlorid,
5-methyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
1,5-dimethyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
5 2,5-dimethyl-3-furylmethylchlorid,
2,5-dimethyl-3-thienylmethylchlorid,
5-fluor-3-furylmethylchlorid,
4-chlorfurfurylchlorid,
5-chlorfurfurylchlorid,
10 5-chlor-3-furylmethylchlorid,
5-chlor-3-thienylmethylchlorid,
5-chlor-1-methyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
5-brom-3-furylmethylchlorid,
5-nitrofurfurylchlorid,
15 4-nitro-2-thienylmethylchlorid,
5-nitro-2-thienylmethylchlorid,
1-methyl-5-nitro-3-pyrrolylmethylchlorid,
5-cyano-3-furylmethylchlorid,
5-cyano-3-thienylmethylchlorid,
20 5-cyano-1-methyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
5-trifluormethylfurfurylchlorid,
5-difluormethylfurfurylchlorid,
5-trifluormethyl-3-thienylmethylchlorid,
1-methyl-5-trifluormethyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
25 5-methoxy-2-thienylmethylchlorid,
5-methylfurfurylchlorid,
2,5-dimethylthio-3-thienylmethylchlorid,
5-trifluormethylthiofurfurylchlorid,
5-(2,2-dichlorvinyl)-2-thienylmethylchlorid,
30 5-ethoxycarbonylfurfurylchlorid,
5-formyl-2-thienylmethylchlorid,
3-isoxazolylmethylchlorid,
4-isoxazolylmethylchlorid,
3-ethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
35 3-isopropyl-5-isoxazolylmethylchlorid,

0 3-fluor-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-brom-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-hydroxy-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-nitro-5-isoxazolylmethylchlorid,
5 3-cyano-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-difluormethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-chlordifluormethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-methoxymethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-isopropoxymethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
10 3-trichlormethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-methoxy-5-isoxazolylmethylchlorid,
3-trifluormethoxy-5-isoxazolylmethylchlorid,
2,5-dimethyl-4-isoxazolylmethylchlorid,
3-isothiazolylmethylchlorid,
15 4-isothiazolylmethylchlorid,
3-pyrazolylmethylchlorid,
1-(4-pyrazolyl)ethylchlorid,
1-methyl-3-pyrazolylmethylchlorid,
1-methyl-5-pyrazolylmethylchlorid,
20 1-propyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
1-(2,2,2-trifluorethyl)-3-pyrazolylmethylchlorid,
5-chlor-1-ethyl-3-pyrazolylmethylchlorid,
5-chlor-1-isopropyl-3-pyrazolylmethylchlorid,
3-chlor-1-methyl-5-pyrazolylmethylchlorid,
25 5-trifluormethyl-3-pyrazolylmethylchlorid,
1-methyl-5-trifluormethyl-3-pyrazolylmethylchlorid,
1-methyl-3-trifluormethyl-5-pyrazolylmethylchlorid,
4-oxazolylmethylchlorid,
2-methyl-4-oxazolylmethylchlorid,
30 2-methyl-5-oxazolylmethylchlorid,
2-fluor-5-oxazolylmethylchlorid,
2-chlor-5-oxazolylmethylchlorid,
2-trifluormethyl-5-oxazolylmethylchlorid,
2-methylthio-5-oxazolylmethylchlorid,
35 2-trifluormethoxy-5-oxazolylmethylchlorid,

- 0 2,4-dimethyl-5-oxazolylmethylchlorid,
5-ethoxycarbonyl-2-oxazolylmethylchlorid,
1-(5-thiazolyl)ethylchlorid,
2-methyl-4-thiazolylmethylchlorid,
5 1-(2-methyl-5-thiazolyl)ethylchlorid,
2-ethyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-isopropyl-5-thiazolylmethylchlorid,
4-methyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-fluor-4-thiazolylmethylchlorid,
10 2-fluor-5-thiazolylmethylchlorid,
1-(2-chlor-5-thiazolyl)ethylchlorid,
2-nitro-4-thiazolylmethylchlorid,
2-nitro-5-thiazolylmethylchlorid,
2-cyano-4-thiazolylmethylchlorid,
15 2-cyano-5-thiazolylmethylchlorid,
2-methylthio-4-thiazolylmethylchlorid,
2-mercapto-5-thiazolylmethylchlorid,
2-methylthio-5-thiazolylmethylchlorid,
2-difluormethylthio-5-thiazolylmethylchlorid,
20 2-trifluormethylthio-5-thiazolylmethylchlorid,
2-chlordifluormethylthio-5-thiazolylmethylchlorid,
2-(2,2,2-trifluorethylthio)-5-thiazolylmethyl-
chlorid,
2-[2-(2,3,3-trichlor)propenylthio]-thiazolylmethyl-
25 chlorid,
2-thiocyanato-5-thiazolylmethylchlorid,
2-amino-4-thiazolylmethylchlorid,
2-acetamino-4-thiazolylmethylchlorid,
2-methoxy-4-thiazolylmethylchlorid,
30 2-methoxy-5-thiazolylmethylchlorid,
2-trifluormethoxy-5-thiazolylmethylchlorid,
2-difluormethoxy-5-thiazolylmethylchlorid,
2-chlormethyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-difluormethyl-5-thiazolylmethylchlorid,
35 2-trifluormethyl-5-thiazolylmethylchlorid,

0
 2-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-5-thiazolylmethylchlorid,
 2-cyclopropyl-5-thiazolylmethylchlorid,
 2-imidazolylmethylchlorid,
 5 1-methyl-5-imidazolylmethylchlorid,
 2-fluor-4-imidazolylmethylchlorid,
 2-chlor-4-imidazolylmethylchlorid,
 4-nitro-2-imidazolylmethylchlorid,
 2-trifluormethylthio-4-imidazolylmethylchlorid,
 10 1,2-dimethyl-4-imidazolylmethylchlorid,
 1-methyl-2-trifluormethyl-4-imidazolylmethyl-
 chlorid,
 1-methyl-1,2,3-triazol-4-ylmethylchlorid,
 1-(1-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)ethylchlorid,
 15 3-methyl-1,2,4-triazol-5-ylmethylchlorid,
 3-trifluormethyl-1,2,4-triazol-5-ylmethylchlorid,
 1,2,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 1,3,4-oxadiazol-2-ylmethylchlorid,
 1,2,3-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 20 3-trifluormethyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-(2,2,2-trifluorethyl)-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethyl-
 25 chlorid,
 1,2,4-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
 1,2,3-thiadiazol-4-ylmethylchlorid,
 1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 1,3,4-thiadiazol-2-ylmethylchlorid,
 30 1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethylchlorid,
 1,2,5-thiadiazol-3-ylmethylchlorid,
 3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
 4-methyl-1,2,3-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-methyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
 35 2-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,

0 2-fluor-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
2-chlor-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
3-chlor-1,2,5-thiadiazol-4-ylmethylchlorid,
1-(3-tetrahydrofuryl)ethylchlorid,
5 3-tetrahydrothienylmethylchlorid,
1-(3-tetrahydrothienyl)ethylchlorid,
1-methyl-3-pyrrolydinylmethylchlorid,
1,3-oxathiolan-2-ylmethylchlorid,
1,3-dioxolan-4-ylmethylchlorid,
10 1,3-oxathiolan-4-ylmethylchlorid,
1,3-dithiolan-4-ylmethylchlorid,
thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethylchlorid,
2-methyl-1,3-oxathiolan-4-ylmethylchlorid,
15 2-chlormethyl-1,3-dioxolan-6-ylmethylchlorid,
2-trifluormethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethylchlorid,
2-oxo-1,3-dioxolan-4-ylmethylchlorid,
3-formyl-thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
3-acetyl-thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
20 3-thiolen-5-ylmethylchlorid,
2H,5H-1,1-dioxo-3-thiolen-3-ylmethylchlorid,
2-isoxazolin-5-ylmethylchlorid,
3-methyl-2-isoxazolin-5-ylmethylchlorid,
3-trifluormethyl-2-isoxazolin-5-ylmethylchlorid,
25 3-(2,2,2-trifluorethyl)-2-isoxazolin-5-ylmethyl-
chlorid,
2,4-dimethyl-2-oxazolin-4-ylmethylchlorid,
2-methyl-1,3-thiazolin-4-ylmethylchlorid,
2-oxazolidon-5-ylmethylchlorid,
30 3-methyl-2-thiazolidinon-5-ylmethylchlorid,
2-methylamino-5-thiazolylmethylchlorid,
2-trifluoracetamid-5-thiazolylmethylchlorid,
3-methyl-2-thioxo-thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
3-chlor-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
35 5-carboxy-2-oxazolylmethylchlorid

- 0 2-dimethylamino-5-thiazolylmethylchlorid,
5-phenoxyfurfurylchlorid,
1-phenyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
1-benzyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
5 2-phenyl-4-thiazolylmethylchlorid,
1-benzyl-2-imidazolylmethylchlorid,
2-methylsulfinyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-methylsulfonyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-carbamoyl-5-thiazolylmethylchlorid,
10 2-methylaminocarbonyl-5-thiazolylmethylchlorid,
2-dimethylaminocarbonyl-5-thiazolylmethylchlorid,
5-methylthio-1,3,4-thiadiazol-2-ylmethylchlorid,
5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-ylmethylchlorid,
4-pyrimidinylmethylchlorid,
15 2-methyl-4-pyrimidinylmethylchlorid,
2-methyl-6-oxo-1H,6H-dihydropyrimidin-4-ylmethyl-
chlorid,
5-pyrimidinylmethylchlorid,
2-methyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,
20 2-dimethylamino-5-pyrimidinylmethylchlorid,
2,4,6-trichlor-5-pyrimidinylmethylchlorid,
pyrazinylmethylchlorid,
1-(pyrazinyl)ethylchlorid,
2-methyl-5-pyrazinylmethylchlorid,
25 3-pyridazinylmethylchlorid,
2-chlor-4-pyrimidinylmethylchlorid,
4-chlor-6-pyrimidinylmethylchlorid,
4-methyl-6-pyrimidinylmethylchlorid,
2-fluor-5-pyrimidinylmethylchlorid,
30 1-(2-fluor-5-pyrimidinyl)ethylchlorid,
2-chlor-5-pyrimidinylmethylchlorid,
2-isopropyl-5-pyrimidinylmethylchlorid eller
bromid,
2-chlordifluormethyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,
35 2-trifluormethyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,

- 0 2-bromdifluormethyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 2-methoxy-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 2-difluormethoxy-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 2-trifluormethoxy-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 5 2-(2,2,2-trifluorethoxy)-5-pyrimidinylmethyl-
 chlorid,
 2-methylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 2-ethylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 2-difluorethylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 10 2-trifluormethylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 2-nitro-5-pyrazinylmethylchlorid,
 2-cyano-5-pyrazinylmethylchlorid,
 2-chlor-5-pyrazinylmethylchlorid,
 2-trifluormethyl-5-pyrazinylmethylchlorid,
 15 3-fluor-6-pyridazinylmethylchlorid,
 3-methyl-6-pyridazinylmethylchlorid,
 4-pyridazinylmethylchlorid,
 3-chlor-6-pyridazinylmethylchlorid,
 4-pyridazinylmethylchlorid,
 20 3-trifluormethyl-6-pyridazinylmethylchlorid,
 1,3,5-triazin-2-ylmethylchlorid,
 3-chlor-1,2,4-triazin-6-ylmethylchlorid,
 3,5-dichlor-1,2,4-triazin-6-ylmethylchlorid,
 og
 25 3-chlor-1,2,4,5-tetrazin-6-ylmethylchlorid.

I stedet for de ovenfor angivne chlorider kan man også som eksempler angive bromiderne eller p-toluensulfonaterne. De beskrives specifikt nedenfor.

De ovenfor nævnte halogenider, eksempelvis chloriderne, kan fremstilles uden vanskelighed ved chlorering af de tilsvarende alkoholer med thionylchlorid.

Eksempelvis kan man få 2-chlor-5-pyridylmethylchlorid ved chlorering af 2-chlor-5-pyridylmethylalkohol med thionylchlorid. (Jfr. J. Org. Chem., bind 34, s. 3547).

35 Bromiderne kan også fremstilles ved bromering af

0

en methylgruppe i sidekæden med N-bromosuccinimid.

Nogle af de trifluormethyl-substituerede eller trifluormethoxy-substituerede pyridylalkoholer er beskrevet i J. Med. Chem., bind 13, s. 1124-1130. Ved at anvende disse syntetiseringsmetoder omdannes 2-methyl-5-trifluormethylpyridin, der fås ved omsætning af 6-methylnikotinsyre med hydrogenfluoridsyre og svovltetrafluorid, til et N-oxid, og omlejningsreaktionen af N-oxidet kan give 5-trifluor-methyl-2-pyridylmethylalkohol.

10 Denne omsætning kan også anvendes til fremstillingen af 5-methyl-2-trifluormethylpyridin ud fra 5-methylpicolinsyre. Det ønskede udgangsstof, 2-trifluormethyl-5-pyridylmethylbromid (eller -chlorid), kan fremstilles ved monohalogenering af den ovennævnte 5-methyl-2-trifluormethylpyridin med N-bromsuccinimid eller N-chlorsuccinimid.

Man kan på lignende måde få 2-trifluormethoxy-5-pyridylmethylbromid (eller -chlorid) ved omsætning af 5-methyl-2-trifluormethoxypyridin, der fås fra 2-hydroxy-5-methylpyridin, med N-bromsuccinimid eller N-chlorsuccinimid.

20 Da halogenet ved ortho-stillingen i pyridinringen er aktivt, kan man fremstille en 2-halogenalkoxy-5-pyridylmethylalkohol, eksempelvis ved omsætningen af 6-chlornikotinsyre med et overskud af natriumalkoxid. Reduktion af denne forbindelse kan give udgangsmaterialet 2-halogenalkoxy-5-pyridylmethylalkohol.

Halogenmethyl-substituerede furaner og thiophener er kendte forbindelser. Eksempelvis er 2-ethoxycarbonyl-5-chlormethylfuran en kendt forbindelse, beskrevet Liebigs Annalen der Chemie, bind 580, s. 176. Man får 2-brommethyl-5-trifluormethylfuran ved halogenering af sidekæden i 2-methyl-5-trifluormethylfuran med et halogeneringsmiddel, såsom N-bromsuccinimid (NBS) (US-patentskrift nr. 3.442.913).

Man kan få mange brommethyl-substituerede heterocycliske forbindelser ved bromering af de tilsvarende methyl-substituerede heterocycliske forbindelser med N-bromsuc-

35

0

cinimid.

Man kan få halogenmethyl-substituerede isoxazoler ved halogenering af methylisoxazol med eksempelvis NBS, eller hydroxymethylisoxazol kan let omdannes til chlormethylisoxazol ved hjælp af thionylchlorid. Eksempelvis er 5-brommethylisoxazol en forbindelse, der er beskrevet i tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.716.687, og 4-brommethylisoxazol i en forbindelse, der er beskrevet i Chem. Abst., bind 65, s. 2242h.

10

Man kan fremstille chlormethyl-substituerede heterocycliske forbindelser ved en chlormethyleringsreaktion. 4-Chlormethylisoxazol og 4-chlormethyl-3,5-methylisoxazol, beskrevet i Zh. Obshch. Khim., bind 34, s. 4010-4015 er gode eksempler derpå. Yderligere kan halogenmethyl-substituerede isoxazoler også fremstilles ved direkte ringsyntese. 3-Brom-5-brommethylisoxazol (Rend. Ist. Lombardo Sci. Pt. I. Classe Sci. Mat. e. Nat., bind 94, s. 729-740 og 5-brommethyl-3-methylisoxazol (japansk patentskrift nr. 59.156/1977) er gode eksempler herpå.

20

Man kan få 5-chlormethyl-3-trimethylisoxazol ved syntetisering af 3-trifluormethyl-5-hydroxymethylisoxazol og chlorering deraf med thionylchlorid ifølge beskrivelse i Bull. Chem. Soc. Japan, bind 57, s. 2184-2187. Anvendelsen af andre halogenalkyler i stedet for trifluormethyl ved den ovennævnte omsætning kan føre til syntesen af de tilsvarende halogenalkylisoxazoler. Som ovenfor angivet kan man almindeligvis let få halogenalkylheterocycliske forbindelser ved behandling af de tilsvarende alkoholer med halogeneringsmidler, eksempelvis thionylchlorid.

30

5-Chlormethyl-3-hydroxyisoxazol fremstilles ifølge beskrivelsen i Tetrahedron Letters, 1965, nr. 25, s. 2077-2079. Chlorering af det med eksempelvis phosphonylchlorid kan give 3-chlor-5-chlormethylisoxazol.

35

Man kan eksempelvis få halogen-substituerede halogenmethyl-substituerede isothiazoler ved omdannelse af

0 halogen-substituerede methyl-substituerede isothiazoler med
halogeneringsmidler såsom NBS til halogen-substituerede
brommethyl-substituerede isothiazoler. 5-Brom-3-brommethyl-
isothiazol (beskrevet i J. Chem. Soc., 1965, s. 7274-7276)
5 er et godt eksempel.

Man kan let få 4-chlormethylpyrazol ved chlorering
af 4-hydroxymethylpyrazol med thionylchlorid (J.A.C.S.,
bind 71, s. 3994-4000).

Hvad angår halogen-halogenmethylpyrazoler, fremstil-
10 les 3-ethoxycarbonyl-5-hydroxy-1-pyrazol eksempelvis iføl-
ge beskrivelsen i Chem. Pharm. Bull., bind 31, nr. 4, s.
1228-1234. Påfølgende chlorering med phosphonylchlorid gi-
ver 5-chlor-1-methyl-3-pyrazolylcarbonylchlorid. Reduktion
af chloridet med natriumborhydrid giver 5-chlor-3-hydroxy-
15 methyl-1-methylpyrazol.

Chlorering af dette produkt på gængs måde kan give
5-chlor-3-chlormethyl-1-methylpyrazol.

Med hensyn til halogenmethyl-substituerede oxazoler
kan chlorering af hydroxymethyloxazoler med eksempelvis
20 thionylchlorid give chlormethyloxazol. De kan også frem-
stilles ved direkte ringsyntese.

Eksempelvis er 5-brommethyl-2-methyloxazol en kendt
forbindelse (J.A.C.S., bind 104, s. 4461-4465), og 2-brom-
ethyl-5-ethoxycarbonyloxazol er også en kendt forbindelse
25 (japansk patentskrift nr. 108.771/1984).

Man kan direkte fremstille 4-halogenmethylthiazoler
ved eksempelvis at omsætte dihalogenacetonen med thioacyl-
amider, såsom thioacetamid (J.A.C.S., bind 56, s. 470-471)
og ibid., bind 73, s. 2936).

30 5-Halogenmethylthiazoler kan fås ved omsætning af
et thioacylamid ved α -chlor- α -formylethylacetat, reducere-
af den resulterende 5-ethoxycarbonylthiazol med lithiumalu-
miniumhydrid på gængs måde, og halogenering af den resul-
terende 5-hydroxymethylthiazol. 5-Chlormethyl-2-methylthia-
35 som, beskrevet i Zh. Obshch. Khim., bind 32, s. 570-575 og

0

J.A.C.S., bind 104, s. 4461-4465 er et godt eksempel.

Omsætning af thiourinstof i stedet for thioacyl-
amidet kan give 2-amino-4-chlormethyl- eller 2-amino-5-
-chlormethyl-thiazol, og via diazotering kan man yderlige-
5 re indføre eksempelvis et halogenatom. Dette halogen er
aktivt og kan omdannes til en 2-alkoxygruppe ved hjælp af
et natriumalkoxid (japansk patentskrift nr. 5.972/1979 og
J. Chem. Soc., Perkin I, 1982, s. 159-164).

2-halogen-4- eller 5-brommethylthiazol kan frem-
10 stilles ved bromering af 2-halogen-4- eller 5-methylthiazo-
ler med NBS.

Anvendelsen af ammoniumdithiocarbamat (Org. Synthe-
sis, Coll. bind III, s. 763) i stedet for det ovennævnte
thioacetamid kan give 4- eller 5-halogenmethyl-2-mercapto-
15 thiazoler. Alkylering eller halogenalkylering kan give 2-
-alkylthio-4- eller 5-halogenmethylthiazoler, eller 2-sub-
stituerede alkylthio-4- eller 5-halogenmethylthiazoler
(J.A.C.S., bind 75, s. 102-103).

Man kan få en halogenmethylimidazol, eksempelvis
20 chlormethylimidazol, ved hydroxymethylering af en N-alkyl-
imidazol med formaldehyd, idet man eventuelt dealkylerer
den til dannelse af hydroxyimidazol, og chlorerer den
med eksempelvis thionylchlorid på gængs måde som beskrevet
i (A.C.S., bind 71, s. 383-386). 4-Hydroxymethylimidazol
25 som et eksempel på hydroxymethylimidazolerne kan direkte
fremstilles ud fra fructose, formaldehyd og ammoniak (be-
skrevet i Org. Synthesis Coll., bind III, s. 460).

Man kan fremstille hydroxymethyltriazol eksempelvis
ifølge den fremgangsmåde, der er beskrevet i J.A.C.S.,
30 bind 77, s. 1538-1540, og chlorering af den kan give chlor-
methyltriazol.

Man kan fremstille halogenmethyloxadiazoler og ha-
logenmethylthiazoler ved henholdsvis at bromere methyl-
-substitueret oxazol og methyl-substitueret thiazol med
35 NBS. 3-Brommethyl-1,2,5-thiadiazol, beskrevet i japansk

0 patentskrift nr. 24.963/1974 og 3-brommethyl-4-chlor-
-1,2,5-thiadiazol er gode eksempler derpå. Halogenmethyl-
oxadiazolerne og halogenmethylthiadiazolerne kan fremstilles ved di-
rette ringsyntese. Eksempelvis er 5-chlor-3-chlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
5 beskrevet i J. Org. Chem. bind 27, s. 2589-2592, 3-chlor-
-5-chlormethyl-1,2,4-oxadiazol, beskrevet i DE-OS nr.
2.054.342, og 5-chlormethyl-3-methyl-1,2,4-oxadiazol, be-
skrevet i Bull. Soc. Chim. Belges., bind 73, s. 793-798,
gode eksempler derpå. Den i 2-stillingen substituerede
10 5-chlormethyl-1,3,4-oxa(eller thia)diazol, der er beskre-
vet i fransk patentskrift nr. 1.373.290, er et andet godt
eksempel.

Chlormethyl-substituerede heterocycliske forbindel-
ser kan fremstilles ved at reducere carboxylsyrer eller
15 ester-derivater deraf med eksempelvis lithiumaluminiumhy-
drid for at omdanne den til alkoholderivater, og yderli-
gere at chlorere alkohol-derivaterne med eksempelvis thio-
nylchlorid. Som eksempler derpå beskrives der i japansk
patentskrift nr. 89.633/1984 5-chlormethyl-1,2,3-thiadia-
20 zol, 4-chlormethyl-1-methyl-1,2,3,5-tetrazol og 4-chlorme-
thyl-1-methyl-1,2,3-triazol.

Halogenalkyl-substituerede, mættede eller delvis
umættede heterocycliske forbindelser kan omdannes til
chlormethyl-substituerede produkter ved eksempelvis at
25 chlorere deres alkohol-derivater på gængs måde.

Brommethyldioxolan og brommethyloxothiolan kan
fremstilles ved omsætning af dimethylbromacetal med ethy-
lenglycol, eller omsætning af dimethylbromacetal med 2-
-mercaptoethanol, eller omsætning af en aldehyd eller ke-
30 ton med epibromhydrin. Eksempelvis er der i Beilstein,
bind 19, II, s. 8 beskrevet 2-brommethyl-1,3-dioxolan.

Hvad angår chlormethyl-substituerede oxazolinfor-
bindelser, kan man fremstille 5-chlormethyl-3-methyl-2-
-isoxazolin ifølge beskrivelsen i Pak. J. Sci. Res., bind
35 30, s. 91-94. 5-Chlormethyl-3-trifluormethyl-2-isoxazolin

0 kan fremstilles ved chlorering af 3-trifluormethyl-5-hydroxymethyl-2-oxazolin som beskrevet i Bull. Chem. Soc. Japan, bind 57, s. 2184-2187 på gængs måde. 5-Chlormethyl-2-methyl-oxazolin er en forbindelse, der er beskrevet i
5 Tetrahedron, bind 34, s. 3537-3544.

Man kan fremstille 4-chlormethyl-2-methyl-2-thiazolin ved at chlorere 4-hydroxymethyl-2-methyl-2-thiazolin, der er beskrevet i Heterocycles, bind 4, s. 1687-1692. 5-Chlormethyl-3-methyl-oxazolidin-2-on er en forbindelse,
10 der er beskrevet i DE-OS nr. 1.932.219. 3-Brommethyl-1,1-dioxo-3-thiolen er en forbindelse, der er beskrevet i US-patentskrift nr. 4.561.764 og kan fremstilles ved bromering med NBS.

Man får 5-pyrimidinylmethylalkohol ud fra 5-pyrimidincarbaldehyd, og 2-chlor-5-pyrimidinmethylalkohol ud
15 fra 2-chlor-5-pyrimidincarbaldehyd. Man kan fremstille 3-pyridazinylmethylalkohol ud fra furfurylacetat (Acta Chem. Scand., bind 1, s. 619). Hvad angår pyrazinylalkylhalogenider, kan methylpyrazin eller dimethylpyrazin,
20 som er let tilgængelige, omdannes til chlormethylpyrazin under anvendelse af N-chlorsuccinimid (Synthesis, 1984, s. 676-679). Denne omsætning kan anvendes på methylpyraziner med andre substituenten og halogen-substituerede methylpyridaziner, såsom 3-chlor-6-methylpyridazin (beskrevet i J. Chem. Soc., 1947, s. 242), og ved hjælp af
25 denne omsætning kan man fremstille 3-chlor-6-pyridazinylchlorid. Yderligere kan man få 2-chlor-5-pyridinylmethylbromid ud fra 2-chlor-5-methylpyrimidin (Reacts. Sposobnost. Org. Soedin., bind 5, s. 824-837) og N-bromsuccinimid.
30

Som beskrevet i J. Heterocycl. Chem., bind 19, s. 407 og Chem. Pharm. Bull., bind 28, s. 3057 og 3063, kan ethyl-2-chlorpyrazin-5-carboxylat fremstilles og reduceres til den tilsvarende methanol (patent nr.
35 2.910.824).

0

Hvad angår triazinylalkylhalogenider kan man eksempelvis få 2,5-triazin-2-ylmethyl-chlorid ved at omsætte 2-methyl-1,3,5-triazin med N-chlorsuccinimid (J. Org. Chem., bind 29, s. 1527-1537). 3,5-Dichlor-6-methyl-1,2,4-triazin (beskrevet i J. Med. Chem., bind 10, s. 883-887) og 3-chlor-6-methyl-1,2,4,5-tetrazin (J. Org. Chem., bind 46, s. 5102-5109) kan chloreres på lignende måde ved omsætning med N-chlorsuccinimid.

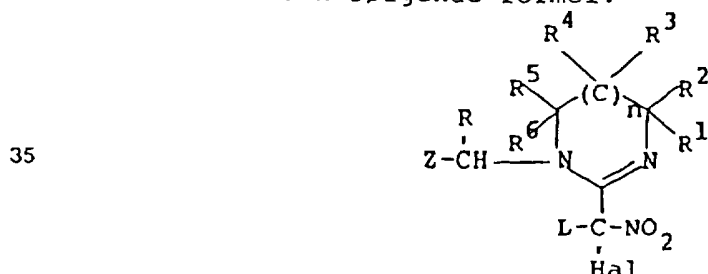
I formelen I, hvori X er -NH-gruppen, eller Y er =CH-gruppen, og som kan fås ved den ovennævnte fremgangsmåde a), b), c), d), e) eller f), kan hvert hydrogenatom i -NH-gruppen og =CH-gruppen substitueres med eller adderes til andre grupper.

Som specifikke eksempler kan nogle forbindelser med aktivt olefinisk binding, såsom methylvinylketon, ethylacrylat og acrylonitril adderes til et hydrogenatom i =CH-gruppen ved hjælp af Michael-reaktionen. (Se japansk patentansøgning nr. 151.882/1975).

Desuden kan man ved hjælp af Mannich-reaktionen og reaktioner, der ligner denne, specifikt indføre en dialkylaminomethylgruppe på α -carbonatomet i nitromethylengruppen, og man kan også addere aktive aldehyder såsom formaldehyd og chloral, (jfr. japansk patentansøgning nr. 151.882/1975).

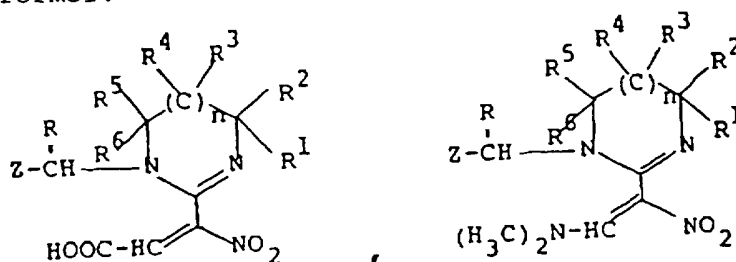
Yderligere kan hvert enkelt halogenatom i den ovennævnte -NH-gruppe og =CH-gruppe også halogeneres ved hjælp af et halogeneringsmiddel såsom N-chlorsuccinimid, N-bromsuccinimid, perchlorfluorid og halogen per se. (Se US patentskrift nr. 3.933.809 og 3.962.223, og japansk patentansøgning nr. 54.532/1974).

I de ovennævnte tilfælde kan forbindelserne med formelen I have den følgende formel:



0 hvor n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R , X og Hal har de samme betydninger som ovenfor angivet, og L er et halogenatom, en phenylthiogruppe eller en alkoxy-carbonylgruppe.

5 Man kan også omsætte glyoxalsyre og dimethylformaldehyddimethylacetal med α -carbonatomet i nitromethylen-gruppen, og forbindelserne med formlen I kan have den følgende formel:



15 hvori n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R og Z har de samme betydninger som ovenfor angivet.

Nitrogenatomet i den ovennævnte $-NH$ -gruppe og α -carbonatomet i nitromethylen-gruppe kan hver for sig acyleres, sulfonyleres eller sulfonyleres. (Jfr. hollandsk patentskrift nr. 7.306.145, US-patentskrift nr. 3.985.736, 3.996.372, 4.020.061, 4.022.775, 4.052.411, 4.053.612 og 4.076.813).

20 Man kan omsætte acylisocyanater og sulfonylisocyanater med α -carbonatomet i nitromethylen-gruppen. (Jfr. US-patentskrift nr. 4.013.776, 4.025.634, 4.029.791 og 4.034.091).

30 Man kan også alkylere nitrogenatomet i den ovennævnte $-NH$ -gruppe (jfr. belgisk patentskrift nr. 821.282), og ved at anvende nævnte omsætning kan man alkylere den tredje stilling af imidazolidinerne eller i tetrahydropyridinerne, hvorved man får de tilsvarende forbindelser med formlen I.

35 Ved udførelsen af fremgangsmåden a) kan egnede fortyndingsmidler være alle indifferente organiske opløsningsmidler. Eksempler på sådanne fortyndingsmidler omfatter vand,

0

aliphatiske, alicycliske og aromatiske carbonhydrider, (som eventuelt kan være chlorerede) såsom hexan, cyclohexan, petroleumsether, ligroin, benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, chloroform, carbontetrachlorid, ethylenchlorid, trichlorethylen og chlorbenzen, ethere, såsom diethylether, methylethylether, diisopropylether, dibutylether, propylenoxid, dioxan og tetrahydrofuran, nitriler såsom acetonitril, propionitril og acrylonitril, alkoholer såsom methanol, ethanol, isopropanol, butanol og ethylen-
glycol, syreamider såsom dimethylformamid og dimethylacetamid, sulfoner og sulfoxider såsom dimethylsulfoxid og sulfolan, og baser såsom pyridin.

Fremgangsmåden a) kan udføres over et bredt temperaturområde. Almindeligvis kan den udføres ved en temperatur mellem ca. -20°C og blandings kogepunkt, fortrinsvis mellem ca. 50°C og ca. 120°C . Det er ønskeligt, at reaktionen udføres under normal atmosfæretryk, men det er også muligt at arbejde under forhøjede eller formindskede tryk.

20

Ved fremgangsmåden a) kan man få de ønskede her omhandlede forbindelser med formlen I ved eksempelvis at omsætte forbindelserne med formlen II med fra 1 til ca. 1,2 mol, fortrinsvis fra 1 til ca. 1,1 mol pr. mol af forbindelserne med formlen II, af forbindelserne med formlen III i et indifferent opløsningsmiddel såsom en alkohol (eksempelvis methanol eller ethanol), indtil dannelsen af mercaptan ophører.

25

Ved udførelsen af fremgangsmåderne b) og c) kan egnede fortyndingsmidler være de ovennævnte indifferente opløsningsmidler, der er angivet som eksempler til fremgangsmåden a). Som basen kan man eksempelvis også nævne hydroxider, carbonater, bicarbonater og alkoholater af alkalimetaller, og tertiære aminer såsom triethylamin, diethylamin og pyridin.

35

Fremgangsmåderne b) og c) kan udføres over et bredt

0 temperaturområde, almindeligvis mellem ca. -20°C og blandingens kogepunkt, fortrinsvis mellem ca. 0°C og ca. 50°C .

Reaktionen udføres fortrinsvis under normalt atmosfæretryk, men det er også muligt at udføre den under forhøjet eller formindsket tryk.

5 Ved de ovennævnte fremgangsmåder d) og c) kan man eksempelvis anvende fra ca. 1 til ca. 5 mol, fortrinsvis fra ca. 2 til ca. 4 mol, af en base, og fra ca. 0,9 til ca. 4 mol, fortrinsvis fra ca. 1 til ca. 3 mol, af forbindelserne med formlerne IV eller V pr. mol af forbindelserne med formlen II.

Ved udførelsen af fremgangsmåde d) kan egnede fortyndingsmidler være de ovennævnte indifferente opløsningsmidler, der er angivet som eksempler til fremgangsmåden a).

15 Ifølge fremgangsmåden d) kan man let få de ønskede forbindelser med formlen I ved eksempelvis at omsætte et mol af forbindelserne med formlen II med fra 1 til ca. 1,2 mol, fortrinsvis fra 1 til ca. 1,1 mol nitroguanidin under varme i et vandigt opløsningsmiddel.

20 Fremgangsmåden b) kan udføres ved en temperatur på eksempelvis fra ca. 0°C til ca. 100°C , fortrinsvis fra ca. 30°C til ca. 80°C . Omsætningen udføres fortrinsvis under normalt atmosfæretryk, men den kan også udføres under forhøjede eller formindskede tryk.

25 I praksis opløses forbindelserne med formlen IV ved fremgangsmåden e) sædvanligvis i en syre, såsom koncentreret svovlsyre forud for reaktionen.

Ved udførelsen af fremgangsmåderne omsættes forbindelserne med formlen VI og rygende salpetersyre (med en renhedsgrad på mindst 98%) ved lave temperaturer, fortrinsvis 30 ved ca. 0°C eller lavere, hvorved man får de ønskede forbindelser med formlen I (ved at anvende fremgangsmåden ifølge britisk patentansøgning nr. 2.055.796).

35 Forbindelserne med den almene formel VI, der anvendes ved den ovennævnte fremgangsmåde, er almindeligvis til

0

stede i form af et hydrohalogenid som et resultat af dets fremstilling som ovenfor angivet, og det neutraliseres sædvanligvis på gængs måde, før det anvendes ved fremgangsmåden e).

5

I praksis kan egnede fortyndingsmidler ved fremgangsmåden f) være de ovennævnte indifferente organiske opløsningsmidler, der er angivet som eksempler ved fremgangsmåden a). Som baserne kan man eksempelvis også nævne hydrider såsom natriumhydrid og kaliumhydrid, hydroxider og carbonater af alkalimetaller.

10

Fremgangsmåden f) kan udføres over et bredt temperaturområde, almindeligvis mellem 0°C og ca. 100°C , fortrinsvis mellem ca. 10°C og ca. 80°C .

15

Reaktionen f) udføres fortrinsvis under normal atmosfæretryk, men det er også muligt at udføre den under forhøjet eller formindsket tryk.

20

Ved fremgangsmåden f) kan man få de ønskede forbindelser med formlen I ved eksempelvis at omsætte forbindelserne med formlen VII i nærværelse af fra ca. 1,1 til ca. 1,2 mol pr. mol af forbindelserne med formlen VII natriumhydrid som en base, med fra 1 til ca. 1,2 mol, fortrinsvis fra 1 til ca. 1,1 mol, pr. mol af forbindelsen med formlen VII, af forbindelserne med formlen VIII i et indifferent opløsningsmiddel såsom dimethylformamid. Ved fremgangsmåden f) foretrækkes det til omsætningen, at forbindelsen med den almene formel VII på forhånd omdannes til dens natriumsalt ved at anvende natriumhydrid. I betragtning af natriumhydrids egenskaber udføres sådan en omsætning ønskeligt under en nitrogenatmosfære.

30

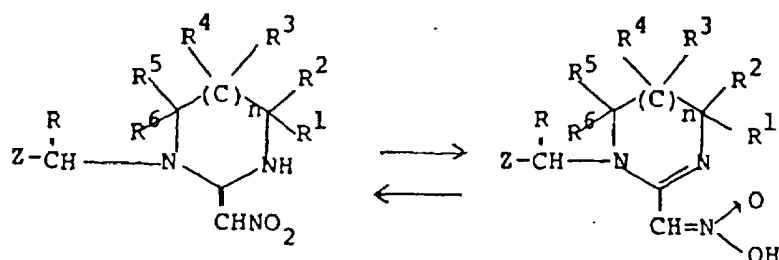
Forbindelserne med formlen I ifølge den foreliggende opfindelse omfatter en tautomer som vist ved den følgende formel.

Såfremt X er NH og Y er CH:

35

0

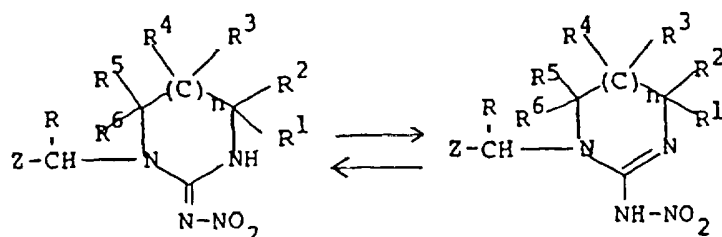
5



Såfremt X er NH og Y er N:

10

15



Yderligere kan de tilsvarende forbindelser med formel I, når Y er C-R⁹, omfatte E,Z-isomeren.

Forbindelserne med formel I kan også være til stede i form af et salt. Eksempler på salte er uorganiske syresalte, sulfonatsalte, organiske syresalte og metallsalte.

De aktive forbindelser ifølge opfindelsen har stærke insecticide virkninger.

De kan følgelig anvendes som insecticider. De aktive forbindelser kan anvendes til bekæmpelse og udryddelse af et bredt udvalg af skadelige insekter, herunder sugende insekter, bidende insekter og andre planteparasitter, skadelige insekter på lagret korn og skadelige insekter, der fremkalder sundhedsfarer.

Eksempler på de skadelige insekter er vist nedenfor.

Coleoptera-insekter
Callosobruchus chinensis,
Sitophilus zeamais,

35

0	<i>Tribolium castaneus</i> ,
	<i>Epilachna vigintioctomaculata</i> ,
	<i>Agriotes fuscicollis</i> ,
	<i>Anomala rufocuprea</i> ,
5	<i>Leptinotarsa decemlineata</i> ,
	<i>Diabrotica</i> spp.,
	<i>Monochamus alternatus</i> ,
	<i>Lissorhoptrus cryzophilus</i> og
	<i>Lyctus brunneus</i> .
10	<u>Lepidoptera-insekter</u>
	<i>Lymantria dispar</i> ,
	<i>Malacosoma neustria</i> ,
	<i>Pieris rapae</i> ,
15	<i>Spodoptera litura</i> ,
	<i>Manestra brassicae</i> ,
	<i>Chilo suppressalis</i> ,
	<i>Pyrausta nubilalis</i> ,
	<i>Ephestia cautella</i> ,
20	<i>Adoxophyes orana</i> ,
	<i>Carpocapsa pomonella</i> ,
	<i>Agrotis fucosa</i> ,
	<i>Galleria mellonella</i> ,
	<i>Plutella maculipennis</i> og
25	<i>Phyllocnistis citrella</i> .
	<u>Hemiptera-insekter</u>
	<i>Nephotettix cincticeps</i> ,
	<i>Nilaparvata lugens</i> ,
30	<i>Pseudococcus comstocki</i> ,
	<i>Unaspis yanonensis</i> ,
	<i>Myzus persicae</i> ,
	<i>Aphis pomi</i> ,
	<i>Aphis gossypii</i> ,
35	<i>Rhopalosiphum pseudobrassicae</i> ,

0 Staphanitis nashi,
 Nazara spp.,
 Cimex lectularius,
 Trialeurodes vaporariorum og
5 Psylla spp.

Orthoptera-insekter
 Blatella germanica,
 Periplaneta americana,
10 Cryllotalpa africana og
 Locusta migratoria migratoriodes.

Isoptera-insekter
 Deucotermes speratus og
15 Coptotermes formosanus.

Diptera-insekter
 Musca domestica,
 Aedes aegypti,
20 Hylemia platura,
 Culex pipens,
 Anopheles sinensis og
 Culex tritaeniorhynchus.

25 Inden for veterinærmedicinen er de her omhandlede
forbindelser ifølge opfindelsen virkningsfulde over for
forskellige skadelige dyreparasitter (endo og ecto-para-
sitter) såsom insekter og orme. Eksempler på sådanne dy-
reparasitter er vist nedenfor.

30 Insekter
 Gastrophilus spp.,
 Stomoxys spp.,
 Trichodectes spp.,
 Rhodium spp. og
35 Ctenocephalides canis.

0

Stoffer med pesticid virkning over for alle disse skadelige insekter kan nogle gange i denne ansøgning omtales simpelthen som insecticider.

De aktive forbindelser kan omdannes til de gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, 5 pulvere, skum, pastaer, granulater, aerosoler, naturlige og syntetiske materialer, imprægneret med aktiv forbindelse, særdeles fine kapsler i polymere substanser, overtrakspræparater til anvendelse på såsæd, og præparater, 10 der anvendes med brændsatser, såsom røgpatroner, røgbomber og røgspiraler, samt som ULV-koldtåge- og -varmtågepræparater.

Disse præparater kan fremstilles på kendt måde, eksempelvis ved blanding af de aktive forbindelser med strækemidler, dvs. flydende eller fordråbede gasformige eller 15 faste fortyndingsmidler eller bærere, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, dvs. emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumdannende midler. Såfremt vand benyttes som strækkemiddel, kan man 20 eksempelvis også anvende organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmidler.

Som flydende opløsningsmidler, fortyndingsmidler eller bærere, der er mest egnede, kan nævnes aromatiske carbonhydrider, såsom xylen, toluen eller alkylnaphthalener, chlorerede aromatiske eller chlorerede aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlorethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner, eksempelvis jordoliefraktioner, alkoholer, såsom butanol eller glycol samt deres ethere og 25 estere, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, eller stærkt polære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethylsulf-oxid, samt vand.

Ved fordråbede gasformige fortyndingsmidler eller 35 bærere menes væsker, som ville være gasformige ved normal

0 temperatur og under normalt tryk, eksempelvis aerosoldrivmidler, såsom halogenerede carbonhydrider samt butan, propan, nitrogen og carbondioxid.

5 Som faste bærere kan man anvende formalede naturlige mineraler, såsom kaoliner, lerjordarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjordarter, og formalede syntetiske mineraler, såsom højdispers kisel-
syre, aluminiumoxid og silicater. Som faste bærestoffer
10 til granulater kan man anvende knuste og fraktionerede naturlige sten såsom calcit, marmor, pimpsten, sepiolit og dolomit, samt syntetiske granulater af uorganiske og organiske melsorter, og granulater af organisk materiale, såsom savsmuld, kokosnødsaller, majskolber og tobaksstæng-
ler.

15 Som emulgerings- og/eller skumdannende midler kan man anvende ikke-ioniske og anioniske emulgatorer, såsom polyoxyethylen-fedtsyre-estere, polyoxyethylen-fedtalkohol-
ethere, eksempelvis alkylarylpolyglycolethere, alkylsulfo-
nater, alkylsulfater, arylsulfonater samt proteinhydrolysa-
20 ter. Dispergeringsmidler omfatter eksempelvis ligninsulfitaffaldslud og methylcellulose.

Hæftemidler, såsom carboxymethylcellulose og naturlige og syntetiske polymere i pulver-, korn- eller latex-
form, såsom gummi arabicum, polyvinylalkohol og polyvinyl-
25 acetat, kan anvendes i præparatet.

Det er muligt at anvende farvestoffer såsom uorganiske pigmenter, eksempelvis jernoxid, titanoxid og berliner
blåt, og organiske farvestoffer, såsom alizarinfarvestoffer, azofarvestoffer eller metalphthalocyaninfarvestof-
30 fer, og spornæringsstoffer, såsom salte af jern, mangan, bor, kobber, cobalt, molybden og zink.

Præparaterne indeholder almindeligvis fra 0,1 til 95 vægt% af aktiv forbindelse, fortrinsvis fra 0,5 til 90 vægt%.

35 De aktive forbindelser ifølge opfindelsen kan være

0 til stede i deres i handelen tilgængelige præparater og
i anvendelsesformerne, fremstillet ud fra disse præpara-
ter, som en blanding med andre aktive forbindelser, såsom
5 insecticider, lokkestoffer, steriliseringsmidler, acarici-
der, nematodicider, fungicider, vækstregulerende stoffer
eller herbicider. Insecticiderne omfatter eksempelvis phos-
phater, carbamater, carboxylater, chlorerede carbonhydri-
der, phenylurinstoffer og stoffer, fremstillet af mikroor-
ganismer.

10 De aktive forbindelser ifølge opfindelsen kan yder-
ligere være til stede i deres i handelen tilgængelige præ-
parater og i anvendelsesformerne, fremstillet ud fra dis-
se præparater, som en blanding med synergistiske midler.
Synergistiske midler er forbindelser, som øger virkningen
15 af de aktive forbindelser, uden at det er nødvendigt for
det tilsatte synergistiske middel selv at være aktivt.

Indholdet af aktiv forbindelse i anvendelsesformer-
ne, fremstillet ud fra de i handelen tilgængelige præpa-
rater, kan variere inden for vide grænser. Koncentrationen
20 af aktiv forbindelse i anvendelsesformerne kan være fra
0,0000001 til 100 vægt% aktiv forbindelse, fortrinsvis mel-
lem 0,0001 og 1 vægt%.

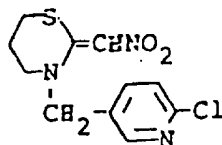
Forbindelserne anvendes på gængs måde, svarende til
anvendelsesformerne.

25 Når de anvendes mod skadelige insekter inden for
hygiejneområdet og skadelige insekter for produkter på la-
ger, udmærker de aktive forbindelser sig ved en fortrinlig
residualvirkning på træ og ler samt en god stabilitet over
for baser på kalkede underlag.

30 De følgende eksempler belyser den foreliggende op-
findelse specifikt. Det bør imidlertid fremhæves, at op-
findelsen ikke udelukkende er begrænset til disse.

0 Fremstillingseksempler

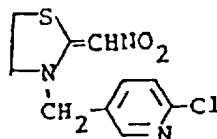
Eksempel 1



(Forbindelse nr. 1)

10 En blanding af 4,3 g N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-
-3-aminopropanthiol, 3,3 g 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethy-
len og 40 ml ethanol opvarmes ved tilbagesvaling i 10 ti-
mer under en strøm af nitrogen. Efter at reaktionen er til-
endebragt, bortdestilleres ca. 2/3 af ethanolen under for-
mindsket tryk. Ether sættes lidt efter lidt til reaktions-
15 blandingen for at udfælde krystaller. Krystallerne opsam-
les ved filtrering og vaskes med en blanding af ethanol og
ether, hvorved man får 1,3 g af det ønskede 3-(2-chlor-5-
-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetrahydro-2H-1,3-thiazin
som gule krystaller. Smeltepunkt 164-166°C.

20 Eksempel 2



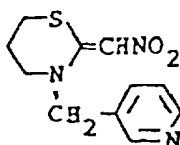
(Forbindelse nr. 2)

2,9 g 2-Nitromethylenthiiazolidin opløses i 30 ml
tørt acetonitril, og der tilsættes 60% natriumhydrid
30 (0,9 g) ved stuetemperatur i en strøm af nitrogen. Der-
efter omrøres blandingen ved stuetemperatur, indtil dan-
nelsen af hydrogen er ophørt. Derefter tilsætter man en
opløsning af 3,2 g 2-chlor-5-pyridylmethylchlorid i 5 ml
tørt acetonitril ved stuetemperatur, og blandingen omrø-
35 res ved stuetemperatur i 1 dag. Derpå bortdestilleres ace-

0 tonitril under formindsket tryk, og der sættes dichlormethan til remanensen. Blandingen vaskes derpå med vand. Dichlormethan bortdestilleres fra dichlormethanlaget. Den tilbageblevne olie renses ved hjælp af silicagelsøjle-
 5 chromatografi, hvorved man får 1,6 g af det ønskede 3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenthiazolidin (smeltepunkt 177-179°C).

Eksempel 3

10

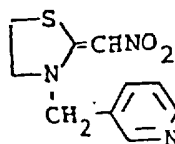


15 (Forbindelse nr. 3)

En blanding af 1,8 g N-(3-pyridylmethyl)-3-amino-propanthiol, 1,7 g 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen og 40 ml ethanol opvarmes ved tilbagesvaling i 5 timer under en nitrogenstrøm. Efter at reaktionen er tilendebragt,
 20 bortdestilleres ca. 2/3 (rumfang) ethanol under formindsket tryk. Derefter sættes lidt efter lidt til reaktionsblandingen for at udfælde krystaller. Krystallerne opsamles ved filtrering og vaskes med en blanding af ethanol og ether, hvorved man får 1,2 g af det ønskede 3-(3-pyridyl-
 25 methyl)-2-nitromethylentetrahydro-2H-1,3-thiazin. Smeltepunkt 143-146°C.

Eksempel 4

30



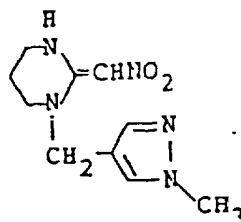
35 (Forbindelse nr. 4)

2,9 g 2-nitromethylenthiazolidin suspenderes i 30 ml

0 tørt acetonitril, og der tilsættes 60% natriumhydrid
 (0,9 g) under en nitrogenstrøm. Derpå omrøres blandingen
 ved stuetemperatur, indtil dannelsen af hydrogen er op-
 hørt. Der tilsættes en opløsning af 3,2 g 3-picolylchlorid
 5 i 5 ml tørt acetonitril, og blandingen omrøres ved stue-
 temperatur i 3 timer. Acetonitril bortdestilleres under
 formindsket tryk. Der sættes dichlormethan til remanen-
 sen, og blandingen vaskes med vand. Dichlormethan bortde-
 stilleres derpå fra dichlormethanlaget. Det tilbageblev-
 10 ne olieagtige produkt renses ved søjlechromatografi, hvor-
 ved man får 0,5 g af det ønskede. 3-(3-pyridylmethyl)-2-
 -nitromethylenthiazolidin. Smeltepunkt 96-100°C.

Eksempel 5

15



20 (Forbindelse nr. 5)

 En blanding af 16,8 g N-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-
 -trimethylen, 16,5 g 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen og
 200 ml ethanol opvarmes ved tilbagesvaling, indtil dannel-
 sen af methylmercaptan er ophørt. Blandingen afkøles, og
 25 de udfældede krystaller opsamles ved filtrering. Ved vask-
 ning med methanol fås 16,6 g af den ønskede 1-(1-methyl-4-
 -pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydropyrimidin
 som blegge krystaller. Smeltepunkt 186-190°C.

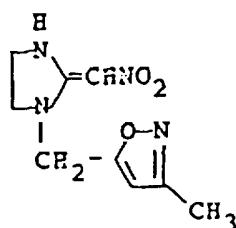
30

35

0

Eksempel 6

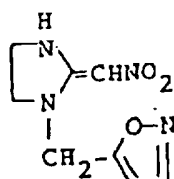
5



(Forbindelse nr. 6)

En blanding af 15,5 g N-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-ethylendiamin, 16,5 g 1-nitro-2,2-bis(methylthio)-ethylen og 200 ml ethanol opvarmes ved tilbagesvaling, indtil dannelsen af methylmercaptan er ophørt. Et tidsrum på ca. 3 timer er fornødent. Derpå afkøles reaktionsblandingen til stuetemperatur, hvorefter det ønskede produkt udfælder som krystaller. Krystallerne opsamles ved filtrering og vaskes med ethanol, hvorved man får 12,5 g 1-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin som gule krystaller. Smeltepunkt 168-170°C.

20

Eksempel 7

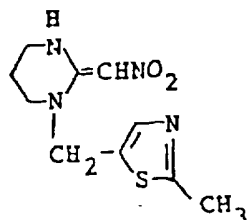
25 (Forbindelse nr. 7)

12,9 g 2-nitromethylenimidazolidin opløses i 60 ml tørt dimethylformamid, og der tilsættes lidt efter lidt 4,4 g 60% natriumhydrid i en nitrogenstrøm ved stuetemperatur, og efterfølgende omrøres blandingen ved fra stuetemperatur til 30°C i 3 timer til dannelse af natriumsaltet af imidazolidinforbindelsen. Derpå tilsættes der 11,8 g 5-isoxazolylmethylchlorid ved stuetemperatur, og blandingen omrøres ved stuetemperatur i 24 timer. Reaktionsblandingen hældes forsigtigt i 150 ml isvand og ekstraheres to gange med dichlormethan. Dichlormethanen bortdestille-

35

0 res fra dichlormethanlagene, hvorved man får 12 g af det
 ønskede 1-(5-isoxazolymethyl)-2-(nitromethylen)imidazo-
 lidin som brune krystaller. Smeltepunkt 156-158°C.

5 Eksempel 8

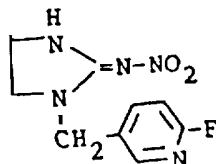


10

(Forbindelse nr. 8)

18,5 g N-(2-methyl-5-thiazolymethyl)trimethylendi-
 amin opløses i 100 ml acetonitril, og der tilsættes 16,5 g
 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen. Blandingen tilbagesva-
 15 les i 6 timer under omrøring. Efter at reaktionen er til-
 endebragt, afkøles reaktionsblandingen til stuetemperatur.
 De resulterende krystaller opsamles ved filtrering og va-
 skes med methanol, hvorved man får 10,2 g af den ønskede
 1-(2-methyl-5-thiazolymethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydro-
 20 pyrimidin. Smeltepunkt 204-207°C.

Eksempel 9



25

(Forbindelse nr. 9)

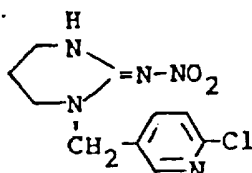
En blanding af 9,5 g 2-fluor-5-pyridylmethylbromid,
 6,5 g 2-(nitroimino)imidazolidin, 7,6 g kaliumcarbonat og
 30 100 ml acetonitril tilbagesvales i 2 timer under omrøring. Ef-
 ter at omsætningen er tilendebragt, afkøles reaktionsblan-
 dingen til stuetemperatur, og der tilsættes 100 ml koldt
 vand. De resulterende krystaller opsamles ved filtrering
 35 og vaskes med ether, hvorved man får 6,0 g let farvet 1-(2-

0

-fluor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin som den ønskede forbindelse. Smeltepunkt 121-124°C.

Eksempel 10

5



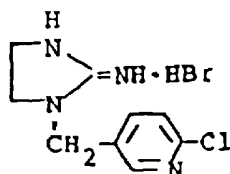
10 (Forbindelse nr. 10)

En opløsning, sammensat af 10 g N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-trimethylen-diamin, 5,7 g nitroguanidin og 80 ml vand opvarmes til 80°C i 3 timer. Reaktionsblandingen afkøles til stuetemperatur og ekstraheres to gange med 50 ml dichlormethan. Dichlormethan bortdestilleres fra ekstrakterne, og den tjæreagtige remanens renses ved silicagelsøjlechromatografi, hvorved der fås 6,1 g næsten farveløs 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)-tetrahydropyrimidin. Smeltepunkt 113-117°C.

20

Eksempel 11-i

25



30

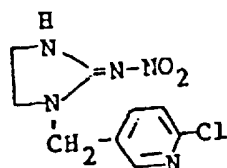
En opløsning af 18,6 g N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-ethylen-diamin i 200 ml toluen omrøres ved stuetemperatur, og der tilsættes portionsvis 10,6 bromcyanid. Derpå omrøres blandingen yderligere. Da det ønskede 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin fældes ud som et hydrobromid, filtreres reaktionsblandingen, og filtratet vaskes med ether. Smeltepunkt 202-205°C.

35

0

Eksempel 11-ii

5



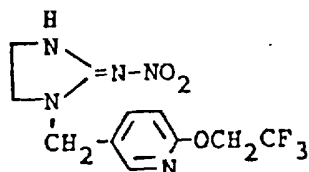
(Forbindelse nr. 11)

5,8 g af hydrobromidet, fremstillet i eksempel 11-i, sættes til 30 ml 98% svovlsyre ved 0°C. Derpå tilsættes der dråbevis under omrøring 2 ml rygende salpetersyre ved 0°C. Efter at tilsætningen er tilendebragt, omrøres blandingen ved 0°C i 2 timer. Reaktionsblandingen hældes på 100 g isvand og ekstraheres med dichlormethan. Dichlormethan bortdestilleres fra ekstraktet under formindsket tryk, hvorved man får bleggule krystaller. Krystallerne vaskes med ether, hvorved man får 1,5 g 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin. Smeltepunkt 136-139°C.

15

Eksempel 12

20



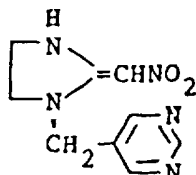
(Forbindelse nr. 12)

0,48 g natriumhydrid sættes til en opløsning af 2,4 g 2,2,2-trifluorethanol i 30 ml ethanol, og blandingen omrøres, indtil dannelsen af hydrogen er ophørt. Som et resultat fremstilles der 2,2,2-trifluorethanolnatriumsalt. Til produktet sættes der 5,1 g 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge eksempel 3, og en katalytisk mængde 4-dimethylaminopyridin. Blandingen opvarmes til 80°C i 10 timer under omrøring. Efter afkøling af reaktionsblandingen opsamles de udfældede krystaller ved

35

filtrering, vaskes med vand og ether og renses derpå ved silicagelchromatografi, hvorved man får 1,5 g 1-[2-(2,2,2-trifluorethoxy)-5-pyridylmethyl]-2-(nitroimino)imidazolidin. Smeltepunkt 109-112°C.

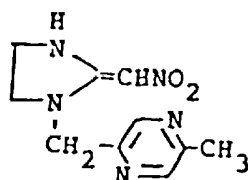
Eksempel 13



(Forbindelse nr. 13)

En blanding af 15,2 g N-(5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin, 14,9 g 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen og 100 g ethanol tilbagesvales under omrøring, indtil dannelsen af methylmercaptan er ophørt (i ca. 3 timer). Reaktionsblandingen afkøles til stuetemperatur, og de resulterende krystaller opsamles ved filtrering. Krystallerne vaskes med ethanol og tørres, hvorved man får 12,7 g 1-(5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin som bleggule krystaller. Dette produkt dekomponerer ved 236°C.

Eksempel 14

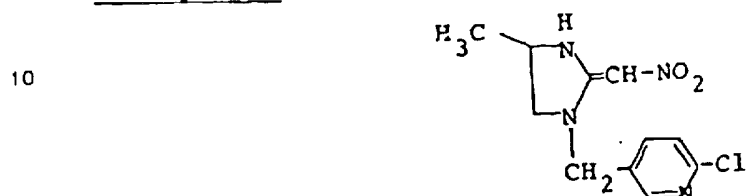


(Forbindelse nr. 14)

12,9 g 2-nitromethylenimidazolidin opløses i 100 ml tørt dimethylformamid, og ved stuetemperatur tilsættes der 4,4 g 60% olieagtig natriumhydrid-opløsning. Blandingen omrøres ved stuetemperatur, indtil dannelsen af hydrogen er ophørt. Derpå tilsættes der 14,3 g 2-methyl-5-pyrazinylmethylchlorid ved stuetemperatur, og blandingen omrøres

0 ved 40°C i 8 timer. Efter afkøling til stuetemperatur sæt-
tes reaktionsblandingen til 200 ml vand og ekstraheres med
dichlormethan. Ved bortdestillering af dichlormethan fra
det organiske lag under formindsket tryk fås 5,4 g 1-(2-
5 -methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin
som gule krystaller med et smeltepunkt fra 163-166°C.

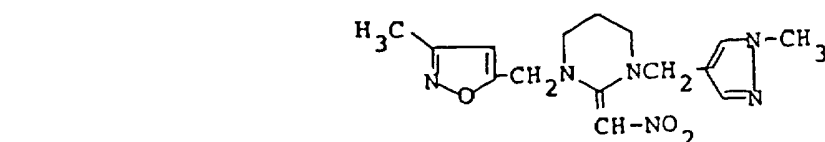
Eksempel 15



15 (Forbindelse nr. 15)

En blanding af 2 g 2-amino-1-(2-chlor-5-pyridylme-
thylamino)-propan, 1,6 g 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethy-
len og 20 ml methanol tilbagesvales i 5 timer under omrø-
ring. Et krystallinsk produkt udfældes efter henstand ved
20 stuetemperatur. Produktet filtreres ved sugning, vaskes
med methanol og tørres derpå i vakuum. Man får 1,9 g 1-(2-
-chlor-5-pyridylmethyl)-4-methyl-2-(nitromethylen)imidazo-
lidin i form af lysegule krystaller. Smeltepunkt 170-174°C.

25 Eksempel 16



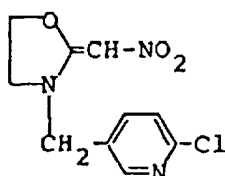
30 (Forbindelse nr. 16)

En blanding af 2,6 g N-(3-methyl-5-isoxazolylme-
thyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)trimethylenediamin,
1,6 g 1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen og 10 ml etha-
35 nol tilbagesvales i 15 timer under omrøring. Efter at re-

0 aktionen er tilendebragt, fjernes ethanolen ved vakuumde-
stillering. Den tjæreagtige remanens renses ved chromato-
grafi på en silicagelsøjle. Man får 0,7 g af produktet 1-
- (3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-3-(1-methyl-4-pyrazolylme-
5 thyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin som en viskos
olie. $n_D^{20} = 1,5670$.

Eksempel 17

10

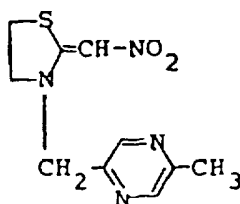


(Forbindelse nr. 17)

15 6,6 g finpulveriseret 1-nitro-2,2-bis(methylthio)-
ethylen blandes godt med 7,5 g 2-(2-chlor-5-pyridylmethyl-
amino)ethanol. Blandingen opvarmes til fra 110 til 120°C i
30 minutter, eller indtil dannelsen af methylmercaptan er
ophørt. Den resulterende olie afkøles til stuetemperatur
20 og renses ved chromatografi på en silicagelsøjle. Produk-
tet, 3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)oxazoli-
din, vejer 1,7 g. Smeltepunkt 123-124°C.

Eksempel 18

25



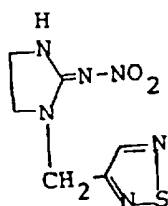
30

(Forbindelse nr. 18)

2,6 g kaliumhydroxid opløses i 20 ml vandfri etha-
nol. Til opløsningen sættes der 3,7 g 2-(2-methyl-5-pyrazi-
nylmethylamino)ethanthiol under nitrogenatmosfære. Opløs-
35 ningen afkøles derpå til 0°C, og der tilsættes dråbevis ved

0 fra 0 til 10°C 3,0 g 2,2-dichlor-1-nitroethylen. Efter at
tilsætningen er tilendebragt, omrøres blandingen i 1 time
ved 10°C. Ethanolen fjernes ved vakuumdestillering, der
sættes chloroform til remanensen, og chloroformlaget va-
5 skes med 1% natriumhydroxid-opløsning og vand. Chloroform-
laget behandles på gængs måde, man får lysegule krystaller
af 3-(2-methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)thiazo-
lidin, og de vejer 2,0 g. Smeltepunkt 147-150°C.

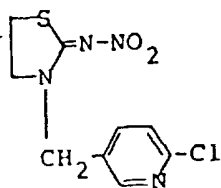
10 Eksempel 19



(Forbindelse nr. 19)

En blanding af 4,7 g N-(1,2,5-thiadiazol-3-ylme-
thyl)ethylendiamin, 3,4 g nitroguanidin og 20 ml vand om-
20 røres ved fra 50 til 60°C i 1 time, og derpå ved 70°C i
20 minutter. Den resulterende opløsning afkøles derpå lang-
somt til 5°C, og produktet fældes ud. Det krystallinske
produkt opsamles ved filtrering, vaskes med vand og metha-
nol, og tørres. Udbyttet af 1-(1,2,5-thiadiazol-3-ylmethyl)-
25 -2-(nitroimino)imidazolidin er 2,9 g. Smeltepunkt 162-165°C.

Eksempel 20



(Forbindelse nr. 20)

35 En blanding af 2,9 g 2-nitroiminodiazolidin, 2,9 g

0

vandfrit kaliumcarbonat, 3,2 g 2-chlor-5-pyridylmethylchlorid og 50 ml acetonitril tilbagesvales i 5 timer under kraftig omrøring. Efter at reaktionen er tilendebragt, fjernes det meste af acetonitrilet ved destillering, og der sættes vand til remanensen. Idet det faste produkt skilles fra, opsamles det ved filtrering. Det rå materiale omkry-

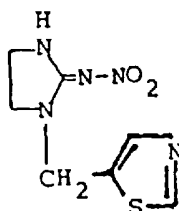
5

stalliseres fra ethanol, hvorved man får det ønskede 3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)thiazolidin. Udbyttet 3,8 g. Smeltepunkt 137-138°C.

10

Eksempel 21

15



(Forbindelse nr. 21)

Til en blanding af 1,3 g finpulveriseret 2-nitroiminoimidazolidin og 30 ml tørt acetonitril sættes der portionsvis 0,4 g natriumhydrid (60% i olie) ved stuetemperatur, og den omrøres, indtil dannelsen af hydrogengas er ophørt. En opløsning af 1,7 g 2-chlor-5-thiazolylmethylchlorid i 10 ml acetonitril tilføres derpå dråbevis ved stuetemperatur. Efter at tilsætningen er tilendebragt, om-

25

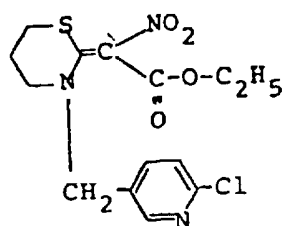
30

35

0

Eksempel 22

5



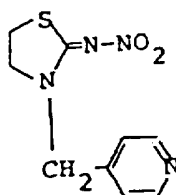
(Forbindelse nr. 22)

Ved den fremgangsmåde, der er beskrevet i eksempel
 7, får man et gummiagtigt stof ud fra 2,3 g ethyl, nitro-
 (tetrahydro-2H-1,3-thiazin-2-yliden)acetat og 1,6 g 2-
 -chlor-5-pyridylmethylchlorid. Dette tritureres i ethanol,
 og uopløseligt materiale vaskes med hexan, og renses der-
 på ved chromatografi på en silicagelsøjle. Det ønskede
 ethyl, [3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)tetrahydro-2H-1,3-thia-
 zin-2-yliden]acetat vejer 0,2 g. Smeltepunkt 180-184°C.

15

Eksempel 23

20



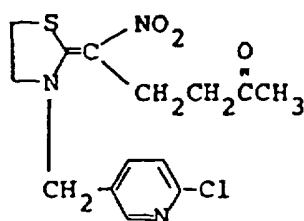
25

(Forbindelse nr. 23)

5,8 g 2-imino-3-(4-pyridylmethyl)thiazolidin sæt-
 tes til 20 ml koncentreret svovlsyre ved fra -5 til ca.
 0°C. Derpå sættes der dråbevis 6 ml rygende salpetersy-
 re til opløsningen ved den samme temperatur. Efter omrø-
 ring i 30 minutter ved fra 0 til 5°C hældes reaktions-
 blandingen på knust is. Ved to ganges ekstrahering med
 dichlormethan, fulgt af behandling på gængs måde fås
 1,4 g af det ønskede 2-nitroimino-3-(4-pyridylmethyl)-
 -thiazolidin. Smeltepunkt 151-152°C.

35

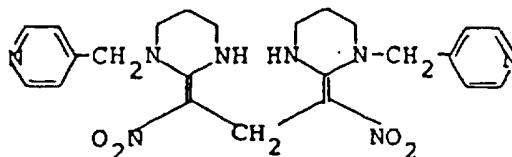
Eksempel 24



(Forbindelse nr. 24)

En blanding af 2,7 g 3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-
 -2-(nitromethylen)thiazolidin, 3,5 g methylvinylketon
 og 30 ml chloroform omrøres i 2 dage ved 40°C under en
 nitrogenatmosfære. Derpå sættes 3,5 g methylvinylketon
 til reaktionsblandingen, og der omrøres atter i 2 dage
 ved den samme temperatur. Efter at flygtigt materiale
 er fjernet i vakuum, renses remanensen ved chromatogra-
 fi på en silicagelsøjle. Det ønskede 3-(2-chlor-5-pyridyl-
 methyl)-2-(1-nitro-4-oxopentyliden)thiazolidin vejer
 0,1 g. Smeltepunkt 75-80°C.

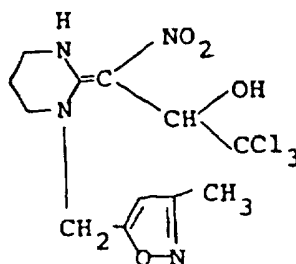
Eksempel 25



(Forbindelse nr. 25)

En blanding af 2,3 g 1-(4-pyridylmethyl)-2-(nitro-
 methylen)tetrahydropyrimidin, 0,5 g paraformaldehyd og
 30 ml dioxan omrøres kraftigt i 2 timer ved fra 70 til
 80°C. Efter at reaktionen er tilendebragt, bortdampes
 dioxanen til omkring 1/3 af dets rumfang under formind-
 sket tryk. Det krystalliserede produkt filtreres og tør-
 res. Udbyttet af den ønskede bis-[α-nitro-1-(4-pyridyl-
 methyl)tetrahydropyrimidin-2-ylidenmethyl]methan er 1,8 g.
 Smeltepunkt 222-223°C.

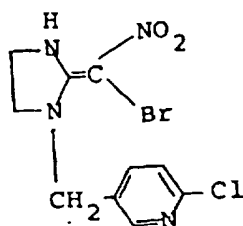
Eksempel 26



(Forbindelse nr. 26)

Til en opløsning af 2,4 g 1-(3-methyl-5-isoxazolyl)-methyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin og 30 ml tør dichlormethan sættes der 1,6 g trichloracetaldehyd ved stuetemperatur. Efter omrøring i 3 timer ved fra 25 til 30°C, filtreres det krystalliserede produkt, vaskes med ether og tørres. Den ønskede 1-(3-methyl-5-isoxazolyl)-methyl)-2-(1-nitro-2-hydroxy-3,3,3-trichlorpropyliden)tetrahydropyrimidin vejer 3,1 g. Smeltepunkt 128-130°C (decomp.).

Eksempel 27



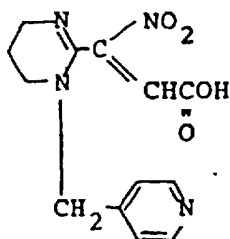
(Forbindelse nr. 27)

2,5 g 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin opløses i 40 ml tør dichlormethan, og der tilsættes 10 ml vand. I løbet af 10 minutter sættes der en opløsning af 1,6 g brom i 10 ml dichlormethan til blandingen ved fra 0 til 5°C under god omrøring. Efter omrøring i 10 minutter ved fra 0 til 5°C filtreres det krystalliserede produkt, vaskes med koldt vand og en lille mængde dichlormethan og tørres. Udbyttet af 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(bromnitromethylen)imidazolidin er 2,5 g. Smeltepunkt 110-115°C (decomp.).

0

Eksempel 28

5



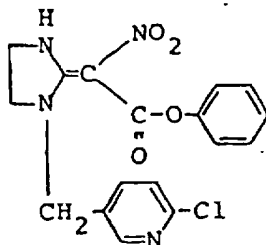
(Forbindelse nr. 28)

Til en blanding af 1,2 g finpulveriseret 1-(4-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin i 20 ml methanol sættes to dråber koncentreret svovlsyre og derpå 1,6 g 25% vandig glyoxalsyre. Blandingen omrøres i 3 timer ved stuetemperatur. Efter indstilling af pH-værdien til 7 filtreres det udfældede produkt, vaskes med henholdsvis vand, methanol og ether og tørres. Den ønskede 3-[1-(4-pyridylmethyl)-1H,4H,5H,6H-tetrahydropyrimidin-4-yl]-3-nitroacrylsyre vejer 1,1 g. Smeltepunkt 150-155°C (decomp.).

20

Eksempel 29

25



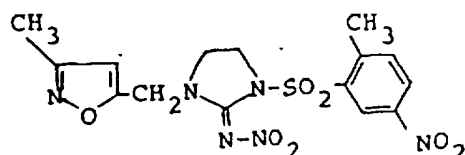
(Forbindelse nr. 29)

3,1 g phenylchlorformiat sættes til en opløsning af 1,6 g 1-methylimidazol i 50 ml dichlormethan ved en temperatur, der ligger under 0°C. Efter omrøring i 30 minutter ved den samme temperatur sættes der 2,5 g 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-(2-nitromethylen)imidazolidin til blandingen, og den resulterende blanding omrøres i 24 timer ved stuetemperatur. Blandingen vaskes derpå med henholdsvis vand, 1% saltsyre og 1% natriumhydroxid-opløsning. Ved

35

0 at fjerne dichlormethanen ved destillering fås 3,2 g
 glasagtigt phenyl, nitro{1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-3-
 -phenoxy-carbonylimidazolidin-2-yliden}acetat. Dette op-
 løses derpå i 20 ml dimethylformamid, der sættes 1,7 g
 5 natriumcarbonat til opløsningen, og blandingen omrøres
 i 3 dage ved stuetemperatur. Derpå tilsættes der vand,
 og det organiske lag ekstraheres med dichlormethan. Eks-
 traktet vaskes med 1% natriumhydroxidopløsning og vand.
 Efter bortdampning af dichlormethanen renses remanensen
 10 ved chromatografi på en silicagelsøjle. Det ønskede pro-
 dukt, phenyl, nitro{1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)imidazo-
 lidin-2-yliden}acetat, vejer 0,2 g. Smeltepunkt 224-228°C
 (decomp.).

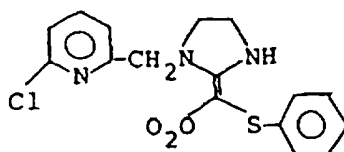
15 Eksempel 30



20 (Forbindelse nr. 30)

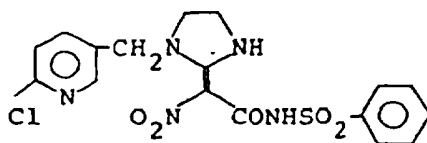
O,2 g natriumhydrid (60% i olie) sættes til en op-
 løsning af 1,1 g 1-(3-methylisoxazol-5-ylmethyl)-2-nitro-
 iminoimidazolidin i 15 ml tørt dimethylformamid, og blan-
 25 dingen omrøres, indtil dannelsen af hydrogengas er ophørt.
 Derpå sættes der 1,2 g 2-methyl-5-nitrobenzenesulfonylchlor-
 id til blandingen. Efter omrøring i 1 dag ved stuetempe-
 ratur hældes reaktionsblandingen i isvand, og det organi-
 ske lag ekstraheres med dichlormethan. Dichlormethanen
 30 fjernes ved destillering til dannelse af et krystallinsk
 produkt, og dette vaskes med ether. Det ønskede 1-(2-me-
 thyl-5-nitrobenzenesulfonyl)-3-(3-methylisoxazol-5-ylme-
 thyl)-2-nitroiminoimidazolidin vejer 1,1 g. Smeltepunkt
 154-156°C.

35

Eksempel 31

(Forbindelse nr. 31)

0,2 g natriumhydrid (60% i olie) sættes til en opløsning af 1,3 g 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin i 15 ml tørt dimethylformamid, og blandingen omrøres ved stuetemperatur, indtil dannelsen af hydrogengas er ophørt. Der dryppes der 0,9 g 4-chlorbenzen-sulfenylchlorid til opløsningen ved 0°C under omrøring. Efter omrøring i 1 time ved stuetemperatur holdes reaktionsblandingen i isvand. De udfældede krystaller filtreres og omkrystalliseres fra ethanol, hvorved man får 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-((4-chlorophenylthio)nitromethylen)imidazolidin. Udbyttet er 1,3 g. Smeltepunkt 159-161°C.

Eksempel 32

(Forbindelse nr. 32)

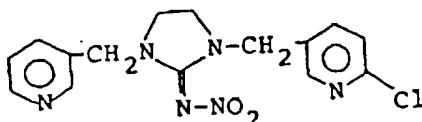
En opløsning af 0,9 g benzensulfonylisocyanat i 10 ml tør dichlormethan sættes dråbevis til en opløsning af 1,3 g 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin i 25 ml tør dichlormethan ved stuetemperatur. Opløsningen omrøres i 2 timer ved den samme temperatur, og derpå bortdampes ca. det halve rumfang af dichlormethanen under formindsket tryk. Produktet, som krystalliserer, filtreres og vaskes med ether. Det ønskede N-benzensulfonyl,

0

2- {1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)imidazolidin-2-yliden}-2-nitroacetamid vejer 1 g. Smeltepunkt 95-100°C.

Eksempel 33

5

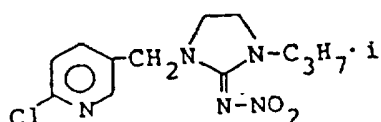


10 (Forbindelse nr. 33)

En blanding af 2,2 g 2-nitroimino-1-(3-pyridylmethyl)imidazolidin, 1,6 g 2-chlor-5-chlormethylpyridin, 1,4 g vandfrit kaliumcarbonat i 30 ml acetonitril tilba-
gesvales i 16 timer under omrøring. Acetonitrilen fjer-
15 nes derpå under formindsket tryk, der sættes dichlorme-
than til remanensen, og der vaskes med vand og 1% natri-
umhydroxid-opløsning. Remanensen renses efter fjernelse
af dichlormethanen under formindsket tryk ved chromato-
grafi på en silicagelsøjle, hvorved man får 1-(2-chlor-
20 -5-pyridylmethyl-2-nitroimino-3-(3-pyridylmethyl)imidazo-
lidin. Udbyttet er 2,1 g. Smeltepunkt 143-144°C.

Eksempel 34

25



(Forbindelse nr. 34)

30 0,4 g natriumhydrid (60% i olie) sættes portions-
vis til en opløsning af 2,6 g 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-
-2-nitroiminoimidazolidin i 20 ml tørt dimethylformamid.
Blandingen omrøres ved stuetemperatur, indtil udviklingen
af hydrogen er ophørt. En opløsning af 1,5 g isopropylbro-
35 mid i 5 ml tørt dimethylformamid sættes dråbevis til blan-

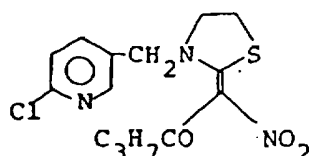
0

dingen ved stuetemperatur og omrøres i 3 timer ved stuetemperatur, efter at tilsætningen er tilendebragt. Reaktionsblandingen hældes derpå i isvand, og de udfældede krystaller filtreres. Disse omkrystalliseres fra ethanol, hvorved man får 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-3-isopropyl-2-nitroiminoimidazolidin. Udbyttet er 1,5 g. Smeltepunkt 138-142°C.

5

Eksempel 35

10



15 (Forbindelse nr. 35)

En blanding af 2,7 g 3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenthiazolidin og 8 ml smørsyreanhydrid omrøres i 8 timer ved 60°C under en nitrogenatmosfære. De flygtige materialer fjernes derpå ved destillering ved et tryk på 1 mm Hg, idet badtemperaturen holdes under 60°C. Remanensen opløses i dichlormethan og vaskes med 1% natriumhydroxid-opløsning. Dichlormethanlaget renses derpå ved chromatografi på en silicagelsøjle, hvorved man får viskos olieagtig 1-{3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-thiazolidin-2-yliden}-1-nitro-2-pentanone. Udbyttet er 0,15 g. $n_D^{20} = 1,6342$.

25

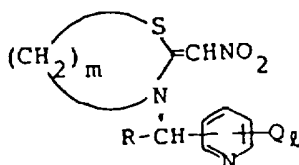
Ifølge den samme fremgangsmåde som i de ovennævnte eksempler er forbindelserne med formlen I vist i de følgende tabeller.

30

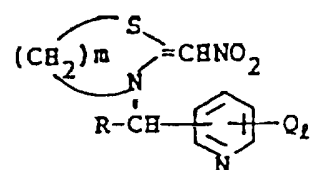
I tabellerne betyder " - " -markeringen i R^3 og R^4 , at n er 0, og i det tilfælde er den tilsvarende ringstruktur en 5-leddet heterocyclisk ring.

Det tilfælde, hvor X er et svovlatom, og formlen I betegner den følgende formel: - (tabel I).

35



Tabel I



Forbin- delse nr.	m	R	Bindingsposi- tioner i pyri- dinringen	Q_2
36	2	H	5-	2-F
37	3	H	5-	2-F
38	2	$-CH_3$	5-	2-Cl
39	2	H	5-	2-Br
40	2	H	5-	2,3-Cl ₂
41	2	H	5-	2,3,4,6-F ₄
42	2	H	4-	2-Cl
43	3	H	5-	2-Br
44	2	H	5-	2-F, 3-Cl
45	2	H	2-	3-Cl
46	3	H	2-	5-Cl
47	2	H	2-	3,5-Cl ₂
48	3	H	2-	5-F
49	2	H	2-	6-Br
50	3	H	3-	2-Cl
51	3	H	3-	5-Cl
52	2	H	3-	5-Br
53	2	H	3-	5-F

Tabel I (fortsat)

54	2	-CH ₃	5-	2-F
55	3	H	5-	2,4-Cl ₂
56	2	H	5-	2,4-Br ₂
57	2	H	4-	2,6-F ₂
58	3	H	4-	2-F
59	2	H	4-	2,6-Br ₂
60	2	H	5-	2-F, 3-Br
61	2	H	5-	2-Cl, 3-F
62	2	-C ₂ H ₅	5-	2-Cl ₃
63	2	H	4-	-
64	3	H	4-	-
65	2	H	5-	2-CH ₃
66	3	H	5-	2-CH ₃
67	2	H	5-	2-C ₂ H ₅
68	2	H	5-	2-CH ₂ CH=CH ₂
69	2	H	5-	2-CH ₂ C≡CH
70	3	H	5-	2-OCH ₃
71	2	H	5-	2-SCH ₃
72	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
73	2	H	5-	2-Cl, 3-CH ₃
74	2	-CH ₃	3-	-
75	2	H	5-	2-CF ₃
76	3	H	5-	2-CF ₃
77	2	H	5-	2-NO ₂
78	3	H	5-	2-NO ₂
79	2	H	5-	2-CN

Tabel I (fortsat)

80	3	H	5-	2-CN
81	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$
82	2	H	5-	2- 
83	2	H	5-	2-CH ₂ - 
84	3	H	5-	2-O- 
85	2	H	5-	2-CCl ₃
86	3	H	5-	2-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
87	2	H	5-	2-CH ₂ OCH ₃
88	2	H	5-	2-OCHF ₂
89	2	H	5-	2-OCF ₃
90	2	H	5-	2-OCH ₂ CF ₃
91	3	H	5-	2-SCClF ₂
92	2	H	5-	2-SCF ₃
93	2	H	5-	2-CHF ₂
94	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{S}-\text{CF}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
95	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{S}-\text{CF}_3 \end{array}$
96	2	H	5-	2-CH=CCl ₂

0

Foruden tabel I det tilfælde, hvor X er et svovl-
atom: - (tabel II).

5

10

15

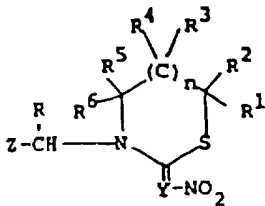
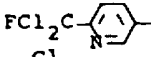
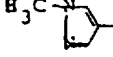
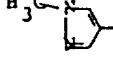
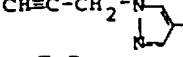
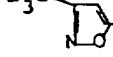
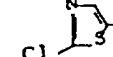
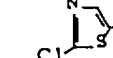
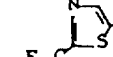
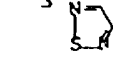
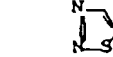
20

25

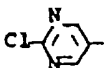
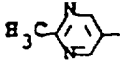
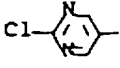
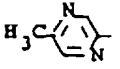
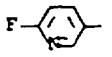
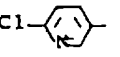
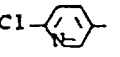
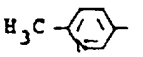
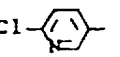
30

35

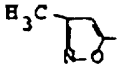
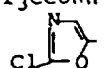
Tabel II

											
Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y	
97		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
98		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
99		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
100		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
101		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
102		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
103		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
104		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
105		H	H	H	—	—	H	H	0	N	Smp. 143-145°C
106		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
107		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
108		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
109		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
110		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
111		H	H	H	—	—	H	H	0	N	
112		H	H	H	—	—	H	H	0	CH	

Tabel II (fortsat)

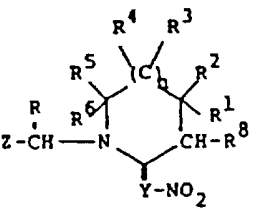
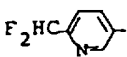
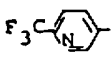
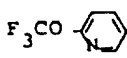
Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y	
113		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
114		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
115		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
116		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
117		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
118		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
119		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
120		H	H	H	H	H	H	H	1	C-CH ₃	
121		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₂ F	
122		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CF ₃	
123		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₂ OCH ₃	
124		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₂ SC ₂ H ₅	
125		H	H	H	H	H	H	H	1	C-CH ₂ N(CH ₃) ₂	
126		H	H	H	H	H	H	H	1	C-CH ₂ CH=CH ₂	
127		H	H	H	-	-	H	H	0	C-(CH ₂) ₂ CN	
128		H	H	H	-	-	H	H	0	C-(CH ₂) ₂ COOCH ₃	
129		H	H	H	-	-	H	H	0	$\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CCl}_3$	
130		H	H	H	H	H	H	H	1	$\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	
131		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COCH ₃	n_D^{25}
132		H	H	H	H	H	H	H	1	C-COCH ₂ OCH ₃	1.6358

Tabel II (fortsat)

Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y
153	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}$ 	H	H	H	—	—	H	H	0	CH
154		H	H	H	H	H	H	H	1	CH
155		H	H	H	H	H	H	H	1	CH
156		H	H	H	H	H	H	H	1	CH
157	Cl_3CCONH 	H	H	H	—	—	H	H	0	CH
158		H	H	H	—	—	H	H	0	CH
159		H	H	H	—	—	H	H	0	CH
160		H	H	H	H	H	H	H	1	CH

Det tilfælde, hvor X er $\text{CH}-\text{R}^8$: - (tabel III).

Tabel III

												
Forb. nm.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁸	Y	
161		CH ₃	H	H	H	-	-	H	0	H	CH	
162		H	H	H	H	H	H	H	1	H	CH	
163		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
164		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
165		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
166		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
167		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
168		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
169		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
170		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	n _D ²⁰ 1.5995
171		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
172		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
173		CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
174		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
175		H	H	H	H	H	H	H	1	H	CH	
176		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
177		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
178		H	H	H	H	H	H	H	1	H	CH	

Tabel III (fortsat)

Forb. nr.	z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁸	Y	
179		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
180		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
181		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
182		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
183		H	H	H	-	-	H	H	0		N	
184		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
185		H	H	H	H	H	H	H	0	H	CH	
186		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
187		CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	
188		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
189		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
190		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
191		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
192		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
193		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₃	CH	
194		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₂ H ₅	
195		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S	
196		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-Br	
197		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-S	
198		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	N	

0

Det tilfælde, hvor X er et oxygenatom: - (tabel IV).

5

10

15

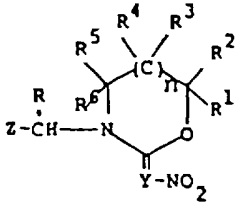
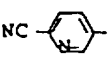
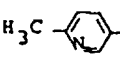
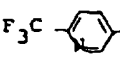
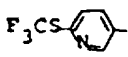
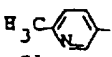
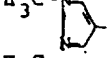
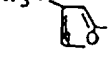
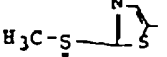
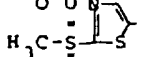
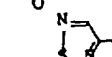
20

25

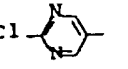
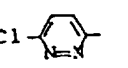
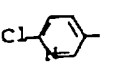
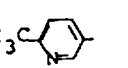
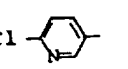
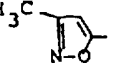
30

35

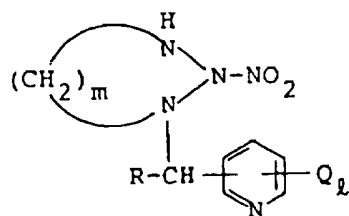
Tabel IV

											
Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y	
199		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	Smp. 137-140°C
200		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
201		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
202		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
203		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
204		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
205		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
206		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
207		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
208		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
209		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
210		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
211		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
212		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
213		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
214		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	

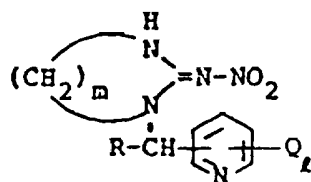
Tabel IV (fortsat)

Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y
215		H	H	H	H	H	H	H	1	CH
216		H	H	H	-	-	H	H	0	N
217		H	H	H	-	-	H	H	0	CH
218		H	H	H	-	-	H	H	0	CH
219		H	H	H	-	-	H	H	0	CH
220		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₃
221		H	H	H	-	-	CH ₃	H	0	CH
222		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COO- 
223		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CO- 
224		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CO-(CH ₂) ₂ CH ₃

Det tilfælde, hvor formelen I betegner den følgende formel: - (tabel V).



Tabel V



Forbin- delse nr.	m	R	Bindings- positio- ner i py- ridinrin- gen	Q ₁	
225	2	H	3-	-	Smp, 90-94°C (dek.)
226	3	H	3-	-	
227	2	-CH ₃	3-	-	
228	2	-C ₂ H ₅	3-	-	
229	2	-CH(CH ₃) ₂	3-	-	
230	2	H	4-	-	Smp. 154-157°C
231	3	H	4-	-	Smp. 163-165°C
232	2	H	2-	5-Cl	Smp. 157-160°C Smp. 155.5- 158.5°C
233	3	H	5-	2-F	
234	2	-CH ₃	5-	2-Cl	
235	2	H	5-	2-Br	
236	2	H	5-	2-CH ₃	
237	3	H	5-	2-CH ₃	
238	2	H	5-	2-C ₂ H ₅	
239	2	H	5-	2-OCH ₃	
240	2	H	5-	2-OC ₂ H ₅	
241	2	H	5-	2-SCH ₃	

Tabel V (fortsat)

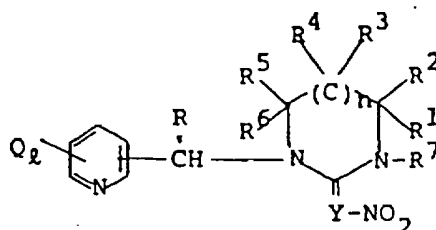
242	2	H	5-	2-NO ₂	Smp. 154-156°C
243	2	H	5-	2-CN	
244	2	H	5-	2-NH ₂	
245	3	H	5-	2-NHC(=O)CH ₃	
246	2	H	5-	2-N(CH ₃) ₂	
247	2	H	5-	2-C(=O)OC ₂ H ₅	
248	2	H	5-	2-C(=O)CH ₃	
249	2	H	5-	2-S(=O) ₂ -CH ₃	
250	2	H	5-	2-S(=O) ₂ -CH ₃	
251	2	H	5-	2-CHF ₂	
252	2	H	5-	2-CF ₃	
253	3	H	5-	2-CF ₃	
254	2	H	5-	2-CCl ₃	
255	2	H	5-	2-CF ₂ Cl	
256	2	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ F	
257	2	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ Cl	
258	2	H	5-	2-CH ₂ CF ₃	
259	3	H	5-	2-OCHF ₂	
260	2	H	5-	2-OCF ₃	

Tabel V (fortsat)

261	3	H	5-	2-OCH ₂ CF ₃	Smp. 198-201°C
262	2	H	5-	2-SCF ₃	
263	2	H	5-	2-SCF ₂ Cl	
264	2	H	5-	3-Br	
265	2	H	2-	5-CF ₃	
266	2	H	5-	2-CH ₂ C≡CH	
267	2	H	5-	2-CH ₂ CH=CH ₂	
268	2	H	5-	2-CH=C(Cl) ₂	
269	2	H	5-	2,3-Cl ₂	
270	2	H	5-	2-Cl, 3-CH ₃	
271	2	H	4-	2,3,5,6-F ₄	
272	2	H	5-	2-CHO	
273	2	H	5-	2-CF ₂ Br	

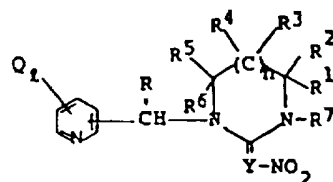
Det tilfælde, hvor Z er en eventuelt substitueret pyridylgruppe, og X er N-R⁷: - (tabel VI).

Forbindelserne med formel I har den følgende formel:



I tabel V betyder " - " -markeringen i Q_l ikke-substituent, og " - " -markeringerne i både R² og R⁵ betyder, at R² danner en enkeltbinding med R⁵.

Tabel VI



Forb nr.	Q_1	Bindings- positioner i pyridin- ringen	R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	n	R^7	Y	
274	—	4-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	smp. 184-187°C
275	—	3-position	CH_3	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
276	—	3-position	H	CH_3	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	smp. 177-180°C
277	—	4-position	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H	1	H	CH	smp. 190-191°C
278	—	4-position	H	H	H	OH	H	H	H	1	H	CH	smp. 209-212°C
279	2-F	5-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
280	2-Cl	5-position	H	H	H	H	CH_3	H	H	1	H	CH	
281	2-Cl	5-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
282	2-Cl	5-position	H	H	CH_3	—	—	CH_3	H	0	H	CH	
283	2-Br	5-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
284	2- CF_3	5-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
285	2- CH_3	5-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
286	2- CF_3	5-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
287	2- NO_2 , 3- OCH_3	5-position	H	H	CH_3	—	—	H	H	0	H	CH	
288	—	3-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH_3	CH	smp. 107-110°C

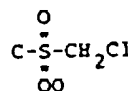
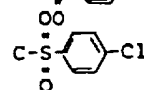
Tabel VI (fortsat)

Forb. nr.	Q ₁	Bindingspositioner i pyridinringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
289	2-F	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH(CH ₃) ₂	CH	Smp. 128-130°C
290	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₃	CH	
291	2-Cl	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₃	CH	
292	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	OH	CH	
293	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	OC ₂ H ₅	CH	
294	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	OCH ₂ - 	CH	
295	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ OC ₂ H ₅	CH	
296	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉	CH	
297	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	CH	
298	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ CH=CH ₂	CH	
299	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ CH ₂ CN	CH	
300	—	3-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	Smp. 175-178°C
301	—	4-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	Smp. 176-180°C
302	2-F	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ - 	CH	
303	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	Smp. 152-153°C
304	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	Smp. 158-160°C
305	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
306	2-CH ₃	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
307	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	n _D ²⁰ 1.6495
308	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₂ - 	CH	Smp. 154-156°C

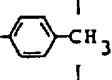
131
Tabel VI (fortsat)

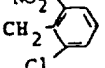
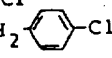
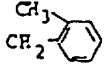
Forb. nr.	O ₁	Bindingspositioner i pyridinringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
309	2-F	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0		CH	n _D ²⁰ 1.648
310	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0		CH	
311	2-Br	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0		CH	
312	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0		CH	
313	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0		CH	
314	—	3-position	H	H	H	—	—	H	H	0	H	C-Cl	
315	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	H	C-F	
316	2-Cl	5-position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	C-Br	
317	—	4-position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CH ₃	
318	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	H	C-CH ₃	
319	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	H	C-CH ₂ F	
320	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	H	C-CF ₃	
321	—	3-position	H	H	H	—	—	H	H	0	H	C-CH ₂ OH	
322	2-F	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CH(OH)CCl ₃	Smp. 135-140°
323	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0	H	C-CH(OH)CCl ₃	
324	2-Cl	5-position	H	H	H	—	—	H	H	0			Smp. 155-158°
325	—	3-position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-OH	

Tabel VI (fortsat)

Forb. nr.	Q_1	Bindings- positio- ner i py- ridinringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
326	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-OCH ₃	
327	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-OCH ₂ - 	
328	-	4-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S-C ₃ H ₇	
329	2-CH ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S- 	
330	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H		
331	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S- 	
332	2-CF ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H		
333	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COCH ₃	
334	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COCCl ₃	
335	2-NO ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COCH=CH ₂	
336	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COC ₃ H ₇	Smp. 102-105°C
337	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CO- 	Smp. 213-215°C
338	-	3-position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CO- 	
339	-	4-position	CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOCH ₃	
340	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₂ H ₅	Smp. 169-171°C
341	2-CN	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₄ H ₉	
342	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COO- 	
343	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COO- 	
344	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COS-C ₄ H ₉	

Tabel VI (fortsat)

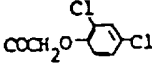
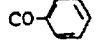
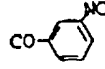
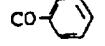
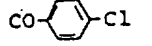
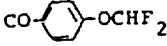
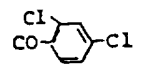
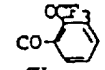
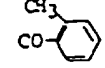
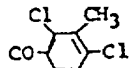
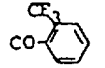
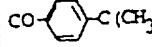
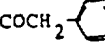
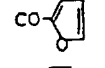
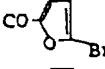
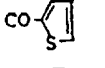
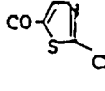
Forb. nr.	Q ₁	Bindings- positio- ner i py- ridinringer	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
345	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHCO- 	Smp. 89-94°C (dekomp.)
346	2-CF ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHCO- 	
347	2,3-Cl ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHS-CH ₃ O O	
348	2-CHF ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHS-  O O	Smp. 100-105°C
349	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	C-COCH ₃	
350	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	C-COC ₃ H ₇	
351	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	C-COCH ₃	glas
352	2-CH ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	Cl	C-Cl	
353	-	3-position	H	H	H	H	H	H	H	1	COOC ₂ H ₅	C-COOC ₂ H ₅	
354	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COO- 	C-COO- 	
355	2-CF ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COO- 	C-COO- 	
356	-	4-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COS- 	COS- 	
357	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	S- 	C-S- 	
358	-	3-position	H	H	H	CH ₃	H	H	H	1	H	N	
359	2-Cl	5-position	H	H	CH ₃	-	-	H	H	0	H	N	
360	2-Cl	5-position	H	CH ₃	CH ₃	-	-	H	H	0	H	N	
361	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	N	
362	2-SCN	5-position	H	H	H	-	-	H	H	U	CH(CH ₃) ₂	N	

Forb. nr.	O ₂	Bindings-positioner i pyridin-ringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
363	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ Cl	N	n _D ³⁰ 1.5854
364	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH=CH ₂	N	
365	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CCl=CCl ₂	N	
366	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ CN	N	
367	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ C=CH	N	
368	2-CF ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	N	
369	2-Cl	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ OCH ₃	N	
370	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	N	
371	2-CH ₂ F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ SC ₄ H ₉	N	
372	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CN	N	
373	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	N	Smp. 126-128°C
374	5-CF ₃	2-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	N	
375	2-Cl	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1		N	
376	2-NO ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
377	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
378	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
379	5-OCF ₃	2-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
380	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
381	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	Smp. 146-148°C
382	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	Smp. 128-131°C

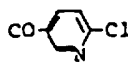
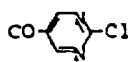
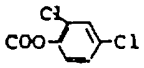
Tabel VI (fortsat)

Forb. nr.	O ₁	Bindings- positio- ner i py- ridinringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
383	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
384	2-CH ₃	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1		N	
385	2-Cl	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1		N	
386	2-Cl	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1		N	
387	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
388	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
389	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
390	2-CH ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
391	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ COCH ₃	N	
392	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CO-	N	
393	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	OCH ₂ -	N	
394	-	3-position	CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N	
395	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CHO	N	
396	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N	Smp. 144.5-146°C
397	2-Cl	5-position	H	H	H	H	H	H	H	1	COCH ₃	N	
398	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCCl ₃	N	
399	2-Cl, 4-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COC ₃ H ₇	N	
400	2-C ₂ H ₅	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N	
401	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COC(CF ₃) ₃	N	
402	2-CH ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	

Tabel VI (fortsat)

Førb. nr.	Q ₁	Bindings- positioner i pyridin- ringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
403	2,3-F ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₂ OCH ₃	N	
404	2-Br	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH=CH ₂	N	
405	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
406	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
407	-	4-position	H	H	H	H	H	H	H	1		N	
408	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	Smp. 146-150°C
409	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	149-152°C
410	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
411	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
412	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
413	2-CH=CCl ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
414	2-CF ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
415	2-CH ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
416	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
417	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
418	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
419	-	3-position	H	H	H	H	H	H	H	1		N	
420	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
421	2-CH ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
422	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	

Tabel VI (fortsat)

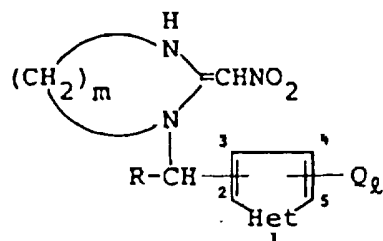
Forb. nr.	O_1	Bindingspositioner i pyridinringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
423	2,6-Cl ₂	4-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	Smp. 118-122°C
424	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
425	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
426	-	3-position	H	H	H	H	CH ₃	H	H	1	COOCH ₃	N	
427	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOC ₂ H ₅	N	Smp. 125-126°C
428	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOC ₂ H ₅	N	
429	2-CH ₃	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOC ₄ H ₉	N	
430	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOCH ₂ CF ₃	N	
431	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COO-C ₆ H ₅	N	Smp. 135-140°C
432	2-Cl	5-position	CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	COO-C ₆ H ₄ -CH ₃	N	
433	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
434	2-CHF ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOCH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	N	
435	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	COSC ₂ H ₅	N	Smp. 191-192°C
436	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
437	2,3-F ₂	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
438	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
439	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
440	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	

Forb. nr.	Q _L	Bindings- positioner i pyridin- ringen	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
441	2- COOCH ₃	6-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	Smp. 186-188°C Smp. 120-123°C
442	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
443	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
444	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CON(CH ₃) ₂	N	
445	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONH-	N	
446	2-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CON-	N	
447	2-Cl, 6-F	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHCO-	N	
448	2-CN	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHCO-	N	
449	-	4-position	H	H	H	H	H	H	H	1	CONHS-CH ₃	N	
450	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHS-	N	
451	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHS-	N	n _D ²⁴ 1.5760 n _D ²⁰ 1.5615
452	-	3-position	H	H	H	-	-	H	H	0	P(OCH ₃) ₂	N	
453	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	P(OC ₂ H ₅)(SC ₃ H ₇)	N	
454	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	S-P(OC ₂ H ₅) ₂	N	
455	2-Cl	5-position	H	H	H	-	-	H	H	0	S-	N	
456	2-Cl	5-position	H	H	-	H	H	-	H	1	H	CH	

0

Foruden tabel V det tilfælde (tabel VII), hvor
formlen I betegner den følgende formel:

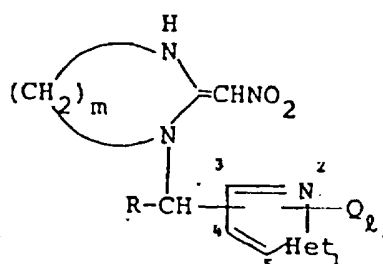
5



10

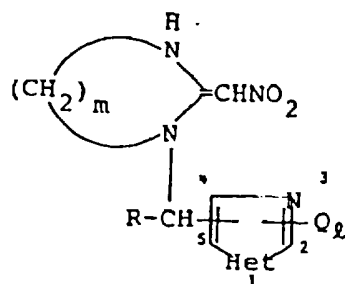
det tilfælde (tabel VIII), hvor formelen I betegner den
følgende formel:

15



det tilfælde (tabel IX), hvor formelen I betegner den føl-
gende formel:

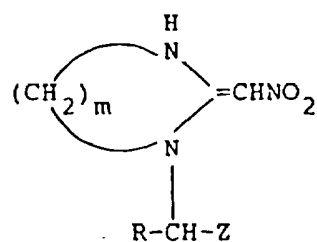
20



25

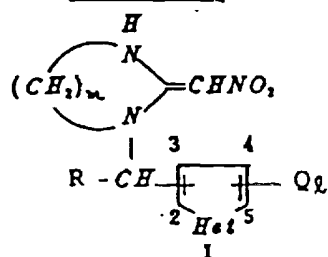
det tilfælde (tabel X), hvor formelen I betegner den føl-
gende formel:

30



35

Tabel VII



Forb. nr.	Het	Bindingsposition i den heterocycliske forbindelse	Q ₂	R	m	
457	O	2	-	H	2	Smp. 194~196°C
458	O	2	-	H	3	
459	O	3	-	H	3	
460	S	2	-	H	2	
461	S	2	-	H	3	Smp. 189~190°C
462	S	3	-	H	3	Smp. 196~198°C
463	S	3	-	-CH ₃	2	Smp. 201~205°C
464	N	2	1-H	H	2	
465	N	2	1-H	H	3	
466	N	3	1-H	H	3	
467	N	2	1-CH ₃	H	2	Smp. 207~213°C
468	N	2	1-CH ₃	H	3	
469	N	2	1-C ₂ H ₅	H	2	
470	N	3	1-CH ₃	H	3	
471	O	2	5-CH ₃	H	2	Smp. 151~152°C
472	O	2	5-CH ₃	H	3	
473	O	3	5-CH ₃	H	2	
474	S	2	5-CH ₃	H	2	
475	S	3	5-CH ₃	H	3	

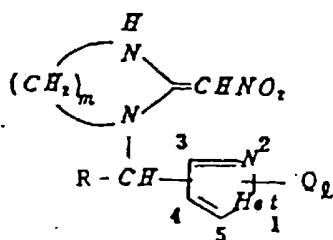
Tabel VII (fortsat)

476	N	3	1-H, 5-CH ₃	H	3	Smp. 130~131°C
477	N	3	1-H, 5-CH ₃	H	2	
478	O	3	2,5-(CH ₃) ₂	H	3	
479	S	3	2,5-(CH ₃) ₂	H	3	
480	O	3	5-F	H	2	
481	O	2	4-Cl	H	2	
482	O	2	5-Cl	H	2	
483	O	3	5-Cl	H	3	
484	S	3	5-Cl	H	2	
485	N	3	1-CH ₃ , 5-Cl	H	3	
486	O	3	5-Br	H	2	Smp. 184~186°C
487	S	2	5-Br	H	3	
488	O	2	4,5-Cl ₂	H	2	
489	S	3	4,5-Cl ₂	H	2	
490	S	2	4,5-Br ₂	H	2	
491	O	2	5-NO ₂	H	2	Smp. 212~215°C
492	S	2	4-NO ₂	H	3	
493	S	2	5-NO ₂	H	2	
494	N	3	1-CH ₃ , 5-NO ₂	H	3	
495	O	2	5-CN	H	2	
496	O	3	5-CN	H	3	
497	S	3	5-CN	H	2	
498	N	3	1-CH ₃ , 5-CN	H	2	
499	O	2	5-CF ₃	H	2	
500	O	2	5-CHP ₂	H	3	
501	S	3	5-CF ₃	H	3	

Tabel VII (fortsat)

502	N	3	1-CH ₃ , 5-CP ₃	H	2	
503	S	2	5-OCH ₃	H	2	
504	O	2	5-SCH ₃	H	3	
505	S	3	2,5-(SCH ₃) ₂	H	2	
506	O	2	5-SCP ₃	H	2	Smp. 143~144°C
507	O	2	5-SCP ₃	H	3	Smp. 120~124°C
508	S	2	5-CH=CCl ₂	H	2	
509	O	2	5-O 	H	2	Smp. 127~129°C
510	O	2	5-COOC ₂ H ₅	H	2	
511	S	2	5-CHO	H	2	
512	S	2	4-CH ₃	-CH ₃	2	Smp. 170~171.5°C

Tabel VIII



Forb. nr.	Het	Bindingspositionen i den heterocycliske forb.	Q ₂	R	m	
513	O	3	-	H	3	
514	O	4	-	H	2	
515	O	4	-	H	3	
516	O	4	-	-CH ₃	2	
517	O	5	-	H	3	
518	O	3	5-CH ₃	H	3	Smp. 186~188°C
519	O	5	3-CH ₃	H	3	Smp. 200~201°C
520	O	5	3-C ₂ H ₅	H	2	
521	O	5	3-C ₂ H ₅ -iso	H	2	
522	O	5	3-F	H	3	
523	O	5	3-Cl	H	2	
524	O	5	3-Br	H	2	
525	O	5	3-OH	H	2	
526	O	5	3-NO ₂	H	3	
527	O	5	3-CN	H	3	
528	O	5	3-CP ₃	H	2	
529	O	5	3-CP ₃	H	3	Smp. 177~180°C
530	O	5	3-CHP ₂	H	2	

Tabel VIII (fortsat)

531	O	5	3-CP,Cl	H	2	
532	O	5	3-CH ₂ Cl	H	2	
533	O	5	3-CH ₂ OCH ₃	H	2	
534	O	5	3-CH ₂ OCH(CH ₃)	H	2	
535	O	5	3-CCl ₃	H	2	
536	O	5	3-OCH ₃	H	3	
537	O	5	3-OCF ₃	H	2	
538	O	4	2,5-(CH ₃) ₂	H	2	
539	S	3	-	H	3	
540	S	4	-	H	2	
541	S	5	-	H	2	
542	S	3	5-CH ₃	H	3	
543	S	5	3-CH ₃	H	2	
544	S	5	3-F	H	2	
545	S	3	5-Cl	H	2	
546	S	5	3-Cl	H	2	
547	S	3	5-Br	H	2	
548	S	5	3-NO ₂	H	3	
549	S	5	3-SCF ₃	H	2	
550	N	5	1-H	H	2	Smp. 190~193°C
551	N	5	1-H	H	3	
552	N	4	1-H	H	2	Smp. 196~198°C
553	N	4	1-H	-CH ₃	2	
554	N	4	1-H	H	3	Smp. 222~225°C
555	N	3	1-CH ₃	H	2	Smp. 212~215°C
556	N	4	1-CH ₃	H	2	Smp. 179~180°C
557	N	4	1-CH ₃	-CH ₃	3	

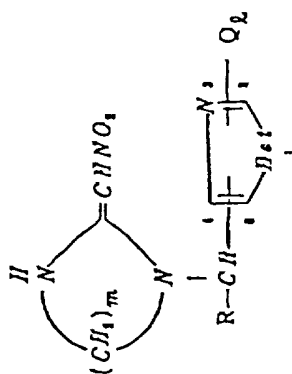
Tabel VIII (fortsat)

558	N	5	1-CH ₃	H	2	
559	N	4	1-C ₂ H ₅	H	2	
560	N	4	1-C ₂ H ₅	H	3	Smp. 145~148°C
561	N	4	1-C ₂ H ₅	H	3	Smp. 99~101°C
562	N	4	1-C ₂ H ₅ -iso	H	2	
563	N	4	1-C ₂ H ₅ -iso	H	3	Smp. 136~137°C
564	N	4	1-CH ₂ CH=CH ₂	H	3	Smp. 109~112°C
565	N	4	1-CH ₂ C≡CH	H	2	
566	N	4	1-C ₄ H ₉ -tert	H	2	Smp. 126~128°C
567	N	4	1-C ₄ H ₉ -tert	H	3	Smp. 153~156°C
568	N	4	1- 	H	2	Smp. 151~153°C
569	N	4	1- 	H	3	Smp. 177~180°C
570	N	4	1-CH ₂ - 	H	2	Smp. 111~113°C
571	N	4	1-CH ₂ - 	H	3	Smp. 159~163°C
572	N	4	1-CP ₃	H	2	
573	N	3	1-CH ₂ CF ₃	H	2	
574	N	4	1-CH ₂ CF ₃	H	2	
575	N	5	1-H, 3-CH ₃	H	2	Smp. 183~185°C
576	N	5	1-H, 3-CH ₃	H	3	
577	N	3	1-H, 5-Cl	H	2	
578	N	3	1-CH ₃ , 5-F	H	2	
579	N	3	1-CH ₃ , 5-Cl	H	2	Smp. 195~198°C
580	N	3	1-CH ₃ , 5-Cl	H	3	Smp. 222~224°C
581	N	3	1-C ₂ H ₅ , 5-Cl	H	2	

Tabel VIII (fortsat)

582	N	3	1-C ₂ H ₅ -iso,5-Cl	H	2	
583	N	5	1-CH ₃ ,5-Cl	H	2	
584	N	3	1-H,5-CF ₃	H	2	
585	N	3	1-CH ₃ ,5-CF ₃	H	2	
586	N	5	1-CH ₃ ,5-CF ₃	H	2	
587	N	4	1,3,5-(CH ₃) ₃	H	3	Smp.192~194°C
588	N	5	1-CH ₂ CF ₃	H	2	Smp.165~168°C

Tabel IX



Forb. nr.	n	Bindingsp. i den heterocycliske forb.	Q_2	R	m	
589	0	4	—	H	2	
590	0	5	—	H	2	
591	0	5	—	H	3	
592	0	4	2- CH_3	H	2	
593	0	5	2- CH_3	H	2	
594	0	5	2- CH_3	H	3	
595	0	5	4- CH_3	H	2	Smp. 200~202°C
596	0	5	4- CH_3	H	3	Smp. 221~224°C
597	0	5	2- H	H	2	

Tabel IX (fortsat)

598	0	5	2-Cl	H	2	
599	0	5	2-Cl	H	3	
600	0	5	2-CF ₃	H	2	
601	0	5	2-SCF ₃	H	2	
602	0	5	2-OCF ₃	H	2	
603	0	5	2,4-(CH ₃) ₂	H	2	
604	0	2	3-COOC ₂ H ₅	H	3	
605	5	4	—	H	2	Smp. 213~216°C
606	5	4	—	H	3	Smp. 181~183°C
607	5	5	—	H	2	Smp. 168~174°C
608	5	5	—	-CH ₃	2	
609	5	5	—	-C ₂ H ₅ -i s o	2	
610	5	5	—	H	3	
611	5	4	2-CH ₃	H	2	Smp. 170~172°C
612	5	4	2-CH ₃	H	3	Smp. 203~206°C
613	5	5	2-CH ₃	H	2	Smp. 162~166°C

Tabel IX (fortsat)

614	S	5	2-CH ₃	-CH ₃	2	
615	S	5	2-CH ₃	-CH ₃	3	
616	S	5	2-C ₂ H ₅	H	2	
617	S	5	2-C ₃ H ₇ -iso	H	3	
618	S	5	4-CH ₃	H	2	
619	S	4	2-F	H	2	
620	S	4	2-Cl	H	2	Smp. 162~165°C
621	S	4	2-Cl	H	3	Smp. 100~194°C
622	S	5	2-F	H	3	
623	S	5	2-Cl	H	2	Smp. 191~192°C
624	S	5	2-Cl	H	3	Smp. 203~205°C
625	S	5	2-Cl	-CN	3	
626	S	5	2-Cl	-C ₂ H ₅	3	
627	S	5	2, 4-Cl ₂	H	2	Smp. 179~181°C
628	S	4	2-NO ₂	H	2	
629	S	5	2-NO ₂	H	3	

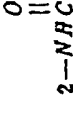
Tabel IX (fortsat)

630	S	4	2-CN	H	2	
631	S	5	2-CN	H	2	
632	S	4	2-SCN ₂	H	3	
633	S	5	2-SH	H	2	
634	S	5	2-SCH ₃	H	3	
635	S	5	2-SCHF ₂	H	2	
636	S	5	2-SCF ₃	H	2	
637	S	5	2-SCT ₂ Cl	H	2	
638	S	5	2-SCN ₂ CF ₃	H	2	
639	S	5	2-SCN ₂ C=CCl ₂ Cl	H	2	
640	S	5	2-SCN	H	2	
641	S	4	2-NH ₂	H	2	Smp. 165~167°C
642	S	4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ 2\text{-NHCOCH}_3 \end{array}$	H	2	
643	S	4	2-OCN ₂	H	3	

Tabel IX (fortsat)

644	S	5	2- OCH_3	H	3	
645	S	5	2- OCH_3	H	2	
646	S	5	2- OCH_2F	H	3	
647	S	5	2- CH_2Cl	H	2	
648	S	5	2- CH_2F	H	2	
649	S	5	2- CF_3	H	2	
650	S	5	2- CF_3	H	3	
651	S	5	2- CF_3CH_2F	H	2	
652	S	5	2- 	H	3	
653	S	4	2- 	H	2	Smp. 169~172°C
654	S	4	2- 	H	3	Smp. 158~159°C
655	N	2	1-H	H	2	Smp. 239~240°C
656	N	4	1-H	H	2	
657	N	4	1-H	H	3	Smp. 169~173°C

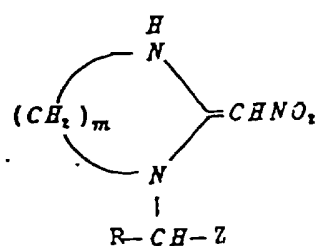
Tabel IX (fortsat)

658	N	2	1-CH ₃	H	2	Smp. 248~252°C
659	N	5	1-CH ₃	H	2	
660	N	2	1-CH ₃ - 	H	2	Smp. 142~145°C
661	N	5	1-H, 4-CH ₃	H	2	
662	N	4	1-H, 2-F	H	3	
663	N	4	1-H, 2-Cl	H	2	
664	N	2	1-H, 4-NO ₂	H	2	
665	N	4	1-H, 2-SCF ₃	H	2	
666	N	4	1, 2-(CH ₃) ₂	H	2	
667	N	4	1-CH ₃ , 2-CP ₃	H	2	
668	O	2	5-COOH	H	3	
669	S	5	2-NHCH ₃	H	2	
670	S	5	2-N(CH ₃) ₂	H	3	Smp. 188~191°C
671	S	5		H	2	
672	S	5	2-CH ₃	H	4	

Tabel IX (fortsat)

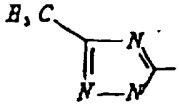
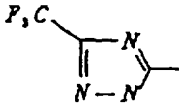
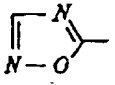
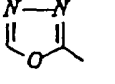
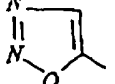
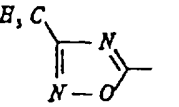
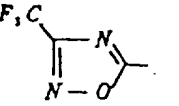
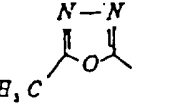
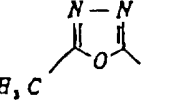
673	S	2	5-CONH ₂	H	2	
674	S	2	5-CONHCH ₃	H	2	
675	S	2	5-CON(CH ₃) ₂	H	3	
676	S	5	2-SOCH ₃	H	2	
677	S	5	2-SO ₂ CH ₃	H	2	
678	S	5	2-N(CH ₃) ₂	H	2	Smp. 148~150°C
679	S	5	2-SCH ₃	H	2	Smp. 150~153°C
680	S	5	2-Br	H	3	

Tabel X

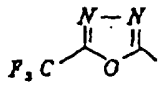
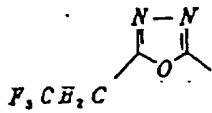
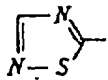
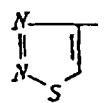
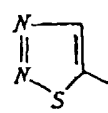
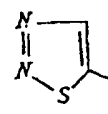
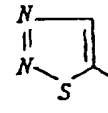
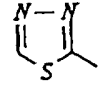
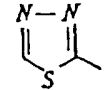
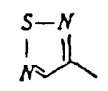


Forb. nr.	Z	R	m	
681		H	2	Smp. 206~210°C
682		H	3	
683		H	2	Smp. 265~267°C
684		H	2	
685		H	3	
686		-CH ₃	2	

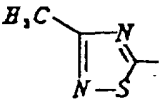
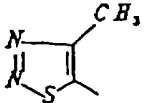
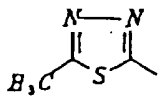
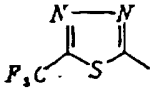
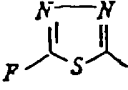
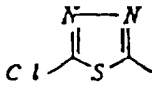
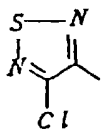
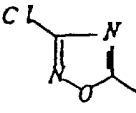
Tabel X (fortsat)

687		H	2	
688		H	2	
689		H	2	
690		H	3	
691		H	2	
692		H	2	Smp. 221~225°C
693		H	2	
694		H	2	Smp. 178~180°C
695		H	3	

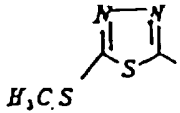
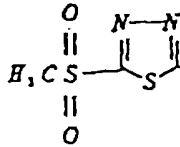
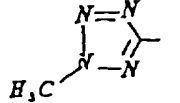
Tabel X (fortsat)

696		H	2	
697		H	2	
698		H	2	
699		H	2	
700		H	2	
701		H	3	
702		-CH ₃	2	
703		H	2	
704		-CH ₃	3	
705		H	2	Smp. 188~190°C

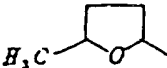
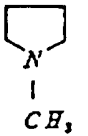
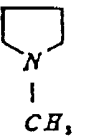
Tabel X (fortsat)

706		H	3	Smp. 207~210°C
707		H	2	
708		H	2	
709		H	2	
710		H	3	
711		H	2	
712		H	2	
713		H	2	
714		H	2	

Tabel X (fortsat)

715	 <chem>CC1=NC=NS1</chem>	H	2	
716	 <chem>CC1=NC(=O)NS1</chem>	H	2	
717	 <chem>CC1=NN=NN1</chem>	H	2	

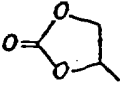
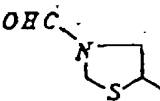
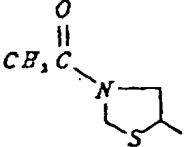
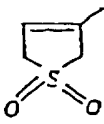
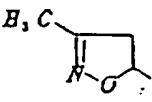
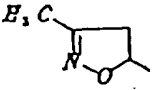
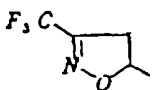
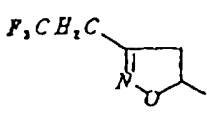
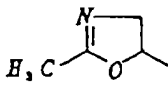
Tabel X (fortsat)

718		H	2	Smp. 163 ~ 166 °C
719		H	2	
720		H	3	
721		-CH ₃	3	
722		H	2	
723		-CH ₃	2	
724		H	2	
725		H	3	

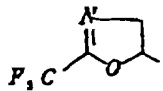
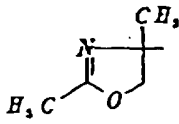
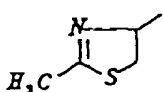
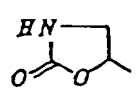
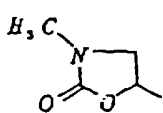
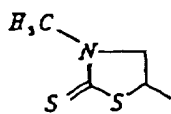
Tabel X (fortsat)

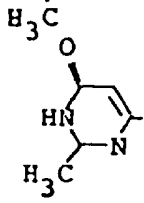
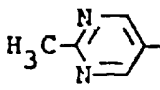
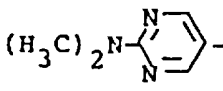
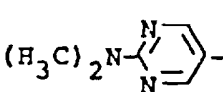
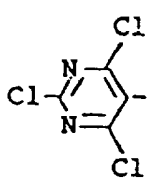
726		H	3	Smp. 144~148°C
727		H	2	
728		H	3	
729		H	2	
730		H	3	
731		H	2	Smp. 142~143°C
732		H	2	
733		H	2	
734		H	2	
735		H	2	
736		H	3	
737		H	2	

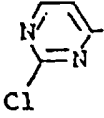
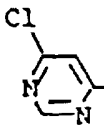
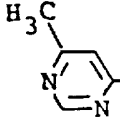
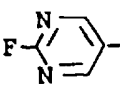
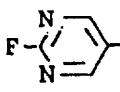
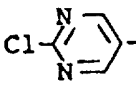
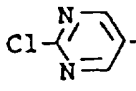
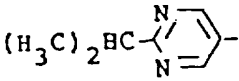
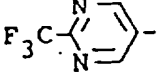
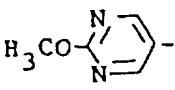
Tabel X (fortsat)

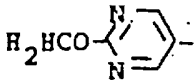
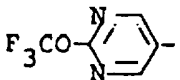
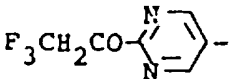
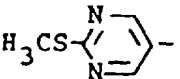
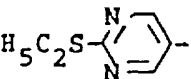
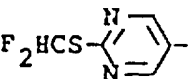
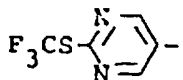
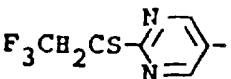
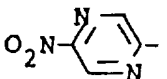
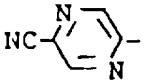
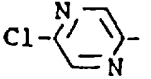
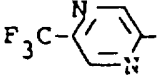
738		H	2	
739		H	2	
740		H	3	
741		H	2	
742		H	2	
743		H	2	
744		H	2	Smp. 212 ~ 215 °C
745		H	3	
746		H	2	
747		H	2	
748		H	3	

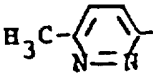
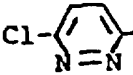
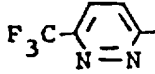
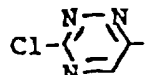
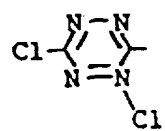
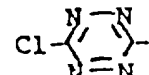
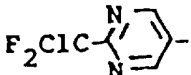
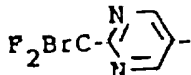
Tabel X (fortsat)

749	 <chem>F[C@H]1OC[C@H]1F</chem>	H	2	
750	 <chem>CC1(C)OCC1</chem>	H	2	
751	 <chem>CC1(C)SCC1</chem>	H	2	
752	 <chem>CC1(C)OC(=O)CC1=O</chem>	H	2	
753	 <chem>CC1(C)OC(=O)CC1=O</chem>	H	2	
754	 <chem>CC1(C)SC(=S)CC1=O</chem>	H	2	

755		H	2	Smp. 185-187°C
756		H	2	Smp. 216-217°C
757		H	3	
758		H	2	Smp. 188-189°C
759		H	2	Smp. 200-203°C
760		H	3	Smp. 219-222°C
761		H	2	
762		H	2	Smp. 259-260°C
763		-CH ₃	2	Smp. 173-174°C

764		H	2	Smp. 216-218°C
765		H	2	
766		H	2	
767		H	3	
768		H	2	
769		H	3	
770		H	2	
771		H	3	
772		H	2	
773		H	2	
774		H	2	

775		H	2	
776		H	2	
777		H	3	
778		H	2	
779		H	2	
780		H	2	
781		H	2	
782		H	2	
783		H	2	
784		H	3	
785		H	2	
786		H	2	

787		H	2	Smp. 172-175°C
788		H	3	
789		H	2	
790		H	2	
791		H	3	
792		H	2	
793		H	2	
794		H	2	
795		H	2	
796		H	2	
797		H	2	
798		H	2	

0

Foruden tabellerne nr. V-X, det tilfælde, hvor X
er $N-R^7$: -(tabel XI).

5

10

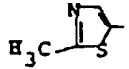
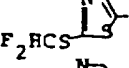
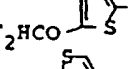
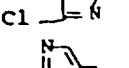
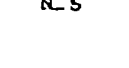
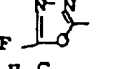
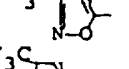
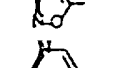
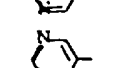
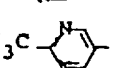
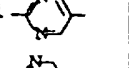
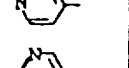
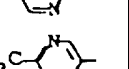
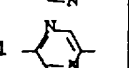
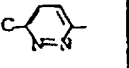
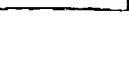
15

20

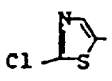
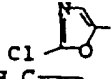
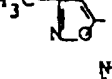
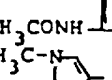
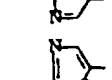
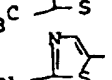
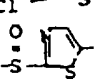
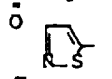
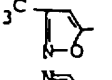
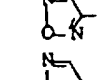
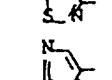
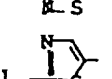
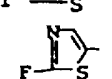
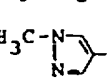
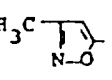
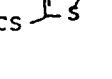
25

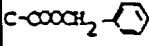
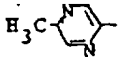
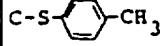
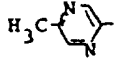
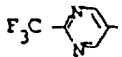
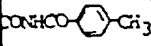
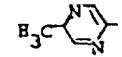
30

35

Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
815		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	Smp. 141-145°C
816		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
817		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
818		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
819		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
820		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	Smp. 181-183°C
821		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
822		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
823		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
824		CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
825		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
826		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
827		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
828		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
829		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
830		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	Smp. 142-144°C
831		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
832		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	Smp. 216-219°C
833		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
834		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	

Forb. nr.	z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
835		H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	1	H	CH	Smp. 210-213°C
836		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₃	CH	
837		H	H	H	H	H	H	H	1	C ₂ H ₅	CH	
838		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	
839		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	
840		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	
841		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	Smp. 154-156°C
842		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂	CH	glas
843		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	n _D ²⁰ 1.5980
844		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂	CH	
845		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂	CH	
846		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	
847		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂	CH	
848		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₂ H ₅	Smp. 153-155°C
849		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-COO	
850		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-COO	
851		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CO(CH ₂) ₃ CH ₃	
852		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S	
853		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	N	

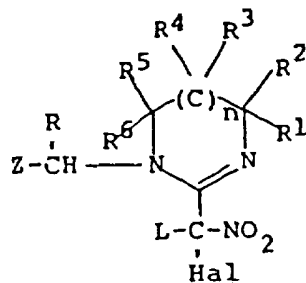
Comp. No.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
854		H	H	H	-	-	H	H	0	$C(CH_3)_3$	N	
855		H	H	H	H	H	H	H	1	CH_2SCH_3	N	
856		H	H	H	H	H	H	H	1	$CH_2CH_2OC_2H_5$	N	
857		H	H	H	-	-	H	H	0	CH_2COCH_3	N	
858		H	H	H	-	-	H	H	0	$COCH_3$	N	
859		H	H	H	H	H	H	H	1	CHO	N	
860		H	H	H	H	H	H	H	1	$COCH_3$	N	
861		H	H	H	-	-	H	H	0	$CON(C_2H_5)_2$	N	
862		H	H	H	-	-	H	H	0	$CO-C_6H_4-NO_2$	N	
863		H	H	H	-	-	H	H	0	$COCH_3$	N	Smp. 134-136°C
864		H	H	H	-	-	H	H	0	$CO-C_6H_5$	N	
865		H	H	H	-	-	H	H	0	$CO-C_6H_3Cl_2$	N	
866		H	H	H	-	-	H	H	0	$COCH_2-C_6H_4-Cl$	N	
867		H	H	H	-	-	H	H	0	$COOC_2H_5$	N	
868		H	H	H	H	H	H	H	1	$COS-C_6H_4-Cl$	N	
869		H	H	H	-	-	H	H	0	$COO-C_6H_5$	N	
870		H	H	H	-	-	H	H	0	O $-S-CH_3$ O	N	Smp. 156-158°C
871		H	H	H	H	H	H	H	1	O $-S-CH_2Cl$ O	N	

Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
872		H	CH ₃	H	—	—	H	H	0	H	CH	
873		H	H	H	—	—	H	H	0	H		
874		H	H	H	—	—	H	H	0	H		
875		H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₃	N	
876		H	H	H	—	—	H	H	0	COCH ₂ OCH ₃	N	
877		H	H	H	—	—	H	H	0	 COCH ₂ -C(CH ₃) ₃	N	
878		H	H	H	—	—	H	H	0		N	
879		H	H	H	—	—	H	H	0	 CO-phenyl	N	
880		H	H	H	—	—	H	H	0		N	
881		H	H	H	—	—	H	H	0	   	N	

0

Det tilfælde, hvor formelen I betegner den følgende formel: -(tabel XII)

5



10

15

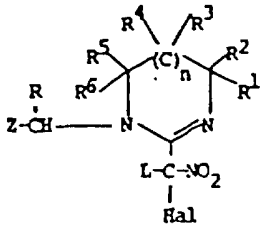
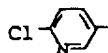
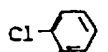
20

25

30

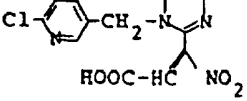
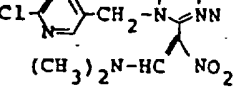
35

Tabel XII

												
Forb. nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	L	Hal	
882		H	H	H	—	—	H	H	0	Cl	Cl	Smp. 140-143°C (decomp.)
883		H	H	H	—	—	H	H	0	Cl	Cl	
884		H	H	H	—	—	H	H	0	Br	Br	
885		H	H	H	—	—	H	H	0	Cl	Br	

Det tilfælde, hvor formelen I betegner den følgende formel: -(tabel XIII).

Tabel XIII

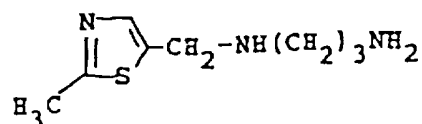
Forb. nr.	Forbindelser
886	 Smp. 170-175°C (decomp.)
887	

0

Typiske eksempler på fremstilling af mellemproduktet med formlen II er vist nedenfor.

Eksempel 36

5



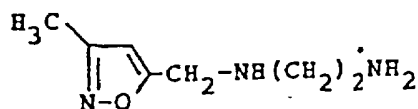
37 g trimethylendiamin opløses i 120 ml acetonitril, og der tilsættes dråbevis en opløsning af 14,8 g 5-chlor-methyl-2-methylthiazol i 30 ml acetonitril ved fra 10 til 15°C. Efter at tilsætningen er tilendebragt, omrøres blandingen ved fra 30 til 40°C i en stund, og derpå tilsættes der 8 g af en 50% 's vandig opløsning af natriumhydroxid. Derpå fjernes de flygtige materialer ved en badtemperatur på mindre end 50°C ved et tryk på under 5 mm Hg. De uorganiske materialer fjernes fra remanensen ved filtrering, hvorved man får 16,7 g N-(2-methyl-5-thiazolylmethyl)trimethylendiamin (renhedsgrad ca. 90%) som en farveløs olie.

$n_D^{22} = 1,5126$.

20

Eksempel 37

25



30 g ethylendiamin opløses i 120 g acetonitril, og der tilsættes dråbevis en opløsning af 17,6 g 5-brom-methyl-3-methylisoxazol i 30 ml acetonitril ved fra 5 til 10°C. Efter at tilsætningen er tilendebragt, omrøres blandingen i 1 time, medens man passer på ikke at tillade temperaturen i reaktionssystemet at stige op over 20°C. Derpå fjernes det meste af de flygtige materialer under vakuum (mindre end 2 mm Hg), medens man holder badtemperaturen på 20°C. Der sættes isvand til remanensen, og blandingen

35

0 dingen ekstraheres med dichlormethan. Dichlormethanlaget
 dehydratiseres, og dichlormethan bortdestilleres under
 formindsket tryk, hvorved man får 10,0 g N-(3-methyl-5-
 -isoxazolylmethyl)ethylendiamin (renhedsgrad ca. 95%)
 5 som en farveløs olie.

NMR spektrum (δ i CDCl_3):

NH, NH_2 : 1,47 (ppm)

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$: 2,23

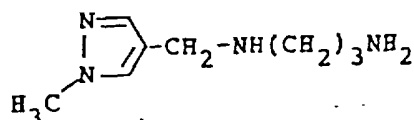
$-\text{CH}_3$: 2,7

10 $-\text{CH}_2-$: 5,8

Hetero-H: 5,9.

Eksempel 38

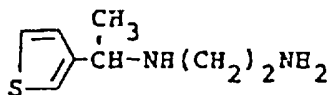
15



Ved stuetemperatur sættes der langsomt 11 g 1-me-
 thyl-4-pyrazolcarbaldehyd til 37 g ethylendiamin i 150 ml
 20 tørt acetonitril. Molekylsigte 4A (et produkt fra Wako
 Pure Chemicals, Co.) sættes til opløsningen som et dehy-
 dratiseringsmiddel. Blandingen omrøres ved stuetemperatur
 i 2 timer og filtreres. Acetonitril bortdestilleres under
 formindsket tryk fra filtratet. Til remanensen sættes der
 25 100 ml ethanol, og derpå tilsættes der lidt efter lidt
 4 g natriumborhydrid ved stuetemperatur. Blandingen omrø-
 res derpå ved stuetemperatur i 2 timer, og ethanol bort-
 destilleres under formindsket tryk. Der sættes vand til
 remanensen, og blandingen ekstraheres med dichlormethan.
 30 Opløsningsmidlet bortdestilleres fra dichlormethanlaget,
 og remanensen vakuumdestilleres, hvorved man får 10 g
 N-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)trimethylendiamin som en
 farveløs olie. Kogepunkt: 120-125°C ved et tryk på 0,8
 mm Hg.

35

0

Eksempel 39

5

En opløsning, sammensat af 12,6 g 3-acetylthiophen, 30 g ethylendiamin og 150 ml benzen, tilbagesvales under omrøring, medens man fjerner vand som en azeotrop. Når man ikke længere iagttager dannelse af vand, bortdestilleres benzen under formindsket tryk. Der sættes 100 ml ethanol til remanensen, og derpå tilsættes der lidt efter lidt 4 g natriumborhydrid. Blandingen omrøres derpå ved 40°C i 2 timer. Ethanol bortdestilleres under formindsket tryk. En lille mængde af det uorganiske materiale fjernes fra remanensen. Ved efterfølgende vakuumdestillering fås 8,2 g N-[1-(3-thienyl)ethyl]ethylenediamin. Kogepunkt: 102-105°C ved et tryk på 3,5 mm Hg.

10

15

Hidtil ukendte forbindelser med formlen II, tilvejebragt ved de samme fremgangsmåder som beskrevet i eksemplerne 36-39, er vist nedenfor.

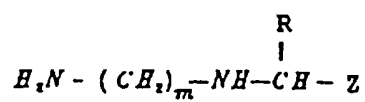
20

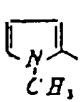
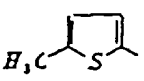
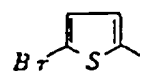
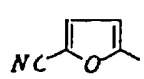
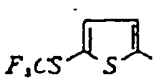
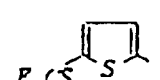
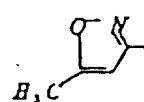
25

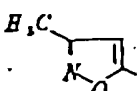
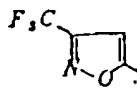
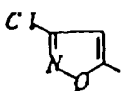
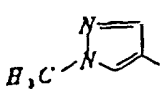
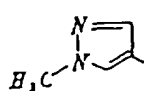
30

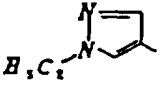
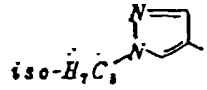
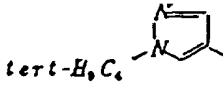
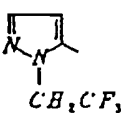
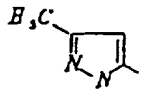
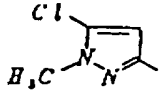
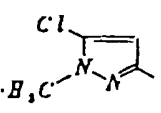
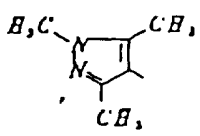
35

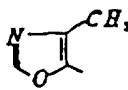
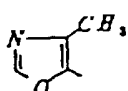
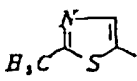
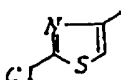
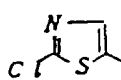
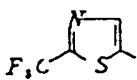
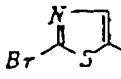
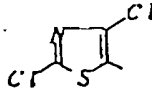
Tabel XIV

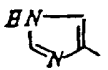
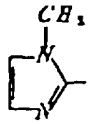
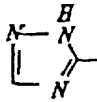
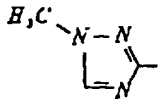
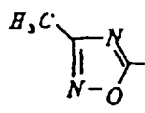
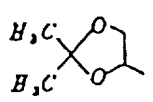
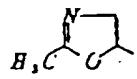
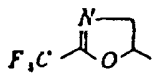


Z	R	m	
	H	3	
	H	2	$n_D^{20} 1.5523$
	H	3	$n_D^{20} 1.5495$
	H	3	
	H	2	Kp. $108 \sim 110^\circ C$ / 4 mm Hg
	H	3	Kp. $135 \sim 140^\circ C$ / 0.5 mm Hg
	H	2	
	H	2	$n_D^{20} 1.4775$
	H	3	$n_D^{20} 1.4752$
	H	3	
	H	3	

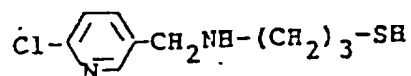
	H	3	
	H	3	
	H	3	n_D^{20} 1.4683
	H	2	
	H	3	
	H	2	n_D^{20} 1.5335
	H	3	n_D^{20} 1.5230
	H	2	
	H	3	
	H	2	Kp. 125 ~ 127°C / 1 mm Hg
	-CH ₃	2	Kp. 133 ~ 135°C / 1.2 mm Hg

	H	3	n_D^{20} 1.5251
	H	3	
	H	3	n_D^{20} 1.5085
	H	2	n_D^{20} 1.5045
	H	2	n_D^{20} 1.4651
	H	2	
	H	2	n_D^{20} 1.4940
	H	3	n_D^{20} 1.4904
	H	3	
	B	2	n_D^{20} 1.5003

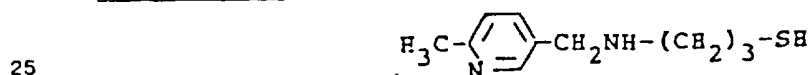
	H	3	
	H	2	π_D^{17} 1 5 1 6 0
	H	3	π_D^{17} 1 5 1 3 0
	H	2	π_D^{18} 1 5 7 2 2
	H	2	
	H	3	
	H	2	π_D^{14} 1 5 2 0 5
	H	2	π_D^{14} 1 5 6 9 1
	H	3	
	H	2	
	H	2	
	H	2	π_D^{18} 1 5 7 8 8

	H	3	
	H	2	
	H	2	
	H	2	
	H	2	$n_D^{20} 1.5457$
	H	2	
	H	3	
	H	2	
	H	3	Kp. 90°C / 25 mm Hg
	H	2	$n_D^{17} 1.4715$
	H	2	
	H	2	

0

Eksempel 40

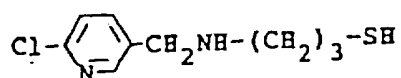
- 5 En opløsning, sammensat af 14,2 g 6-chlornikotin-
aldehyd, 7,7 g 2-aminoethanthiol og 80 ml benzen, opvar-
mes under omrøring i 5 timer, medens man fjerner vandet
som en azeotrop. Efter at reaktionen er tilendebragt,
bortdestilleres benzen under formindsket tryk, og yder-
10 ligere flygtige materialer fjernes ved et tryk på 1 mm Hg
og 70°C, hvorved man får 18 g 2-(2-chlor-5-pyridyl)-thia-
zolidin som en remanens. 10 g 2-(2-chlor-5-pyridyl)thiazo-
lidin opløses i 100 ml ethanol, og der tilsættes natrium-
borhydrid. Under omrøring opvarmes blandingen gradvis og
15 tilbagesvales derefter i 1 time. Ethanol bortdestilleres
under formindsket tryk, og der sættes chloroform til re-
manensen. Uopløselige materialer skilles fra ved filtre-
ring, og chloroformlaget vaskes med vand og dehydratiseres.
Chloroform bortdestilleres under formindsket tryk, hvorved
20 man får 8,3 g af den ønskede N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-
-aminoethanthiol. $n_D^{24} = 1,5917$.

Eksempel 41

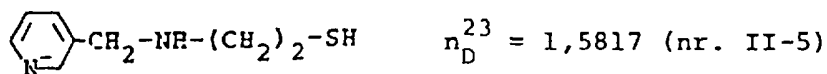
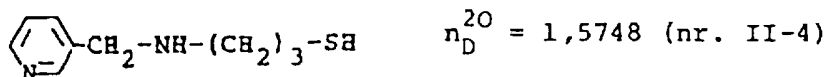
- En opløsning, sammensat af 12,1 g 6-methylnikotin-
aldehyd, 9,1 g 3-aminopropanthiol og 120 ml benzen, tilba-
gesvales i 5 timer under omrøring, medens man fjerner van-
30 det som en azeotrop. Efter at reaktionen er tilendebragt,
bortdestilleres benzen under formindsket tryk, og flygtige
materialer fjernes ved et tryk på 1 mm Hg og 70°C. Man får
som en remanens 16,5 g 3-pyridyltetrahydrothiazin. Derpå
opløses 10 g 3-pyridyltetrahydrothiazin i 100 ml ethanol,
35 og der tilsættes natriumborhydrid. Blandingens opvarmes grad-

vis under omrøring og tilbagesvales derpå i 1 time. Ethanol bortdestilleres under formindsket tryk. Chloroform sættes til remanensen, og uopløselige materialer skilles fra ved filtrering. Chloroformlaget vaskes med vand og dehydratiseres. Ved at bortdestillere chloroform under formindsket tryk får man 6,2 g af den ønskede N-(3-pyridyl)-3-aminopropanthiol. $n_D^{20} = 1,5733$.

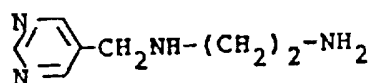
Forbindelse nr. II med den følgende formel fremstilles også ved den samme fremgangsmåde som i eksemplerne 40 og 41.



N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol
($n_D^{22} = 1,5890$)

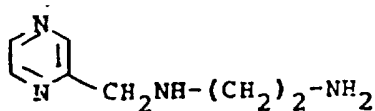


0

Eksempel 42

5 60 g ethylendiamin opløses i 200 ml benzen, og
 der tilsættes 21,6 g 5-formylpyrimidin ved stuetempera-
 tur. Derpå opvarmes blandingen og tilbagesvales i 3 ti-
 mer, medens man fjerner vandet som en azeotrop. Efter at
 reaktionen er tilendebragt, bortdestilleres benzen og
 10 overskuddet af ethylendiamin under formindsket tryk. Re-
 manensen opløses i 200 ml ethanol. Der sættes portions-
 vis 8,4 g natriumborhydrid til denne opløsning ved stue-
 temperatur, og derpå omrøres blandingen ved stuetempera-
 tur i 5 timer. Ethanol bortdestilleres under formindsket
 15 tryk. 100 ml dichlormethan sættes til remanensen, og en
 i dichlormethan opløselig portion skilles fra. Dichlor-
 methan bortdestilleres fra dichlormethanlaget under for-
 mindsket tryk, hvorved man får 25,8 g N-(5-pyrimidinyl-
 methyl)ethylendiamin som en farveløs olie. $n_D^{25} = 1,5532$.

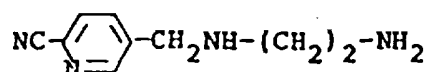
20

Eksempel 43

25 30 g ethylendiamin opløses i 200 ml acetonitril,
 og der sættes dråbevis 12,9 g pyrazinylmethylchlorid til
 denne opløsning ved fra 5 til 10°C. Efter at tilsætnin-
 gen er tilendebragt, omrøres blandingen ved stuetempera-
 tur i 1 time. Derpå tilsættes der 8 g af en 50% 's vandig
 30 opløsning af natriumhydroxid, og derefter fjernes flyg-
 tige materialer ved en badtemperatur på 60°C ved et tryk
 på 5 mm Hg. Det uorganiske salt fjernes derpå ved filtre-
 ring. Således fås 14,1 g N-(pyrazinylmethyl)ethylendi-
 amin som en farveløs olie. $n_D^{20} = 1,5359$.

35

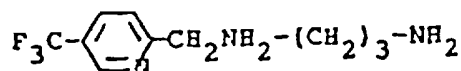
0

Eksempel 44

- 5 En opløsning af 4,6 g 2-cyano-5-pyridylmethylchlorid i 20 ml acetonitril sættes dråbevis til en opløsning af 9 g ethylendiamin i 50 ml acetonitril fra 5 til 10°C. Efter at tilsætningen er tilendebragt, omrøres blandingen ved stuetemperatur i 3 timer. Acetonitril og overskuddet af ethylendiamin bortdestilleres under formindsket tryk fra reaktionsblandingen. Dichlormethan sættes til remanensen, og en portion af den, opløselig i dichlormethan, skilles fra. Dichlormethan bortdestilleres under formindsket tryk. Flygtige materialer fjernes ved 50°C og et tryk på 1 mm Hg, hvorved man får 4,5 g N-(2-cyano-5-pyridylmethyl)ethylendiamin som en farveløs olie. $n_D^{20} = 1,5718$.

Eksempel 45

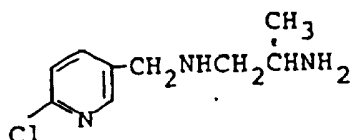
20



- 3,5 g 5-trifluormethylpicolinaldehyd sættes dråbevis ved stuetemperatur til en opløsning af 7,4 g trimethylen-diamin i 70 ml benzen. Efter at tilsætningen er tilendebragt, opvarmes blandingen gradvis under omrøring, og derpå tilbagesvales den i 2 timer, medens man skiller vandet fra som en azeotrop. Benzen bortdestilleres under formindsket tryk, og derpå opløses remanensen i 100 ml ethanol. Under omrøring tilsættes der lidt efter lidt 0,9 g natriumborhydrid ved fra 10 til 15°C. Blandingen omrøres derpå ved stuetemperatur i 2 timer. Ethanol bortdestilleres ved en temperatur på under 30°C. Der sættes dichlormethan til remanensen, og en portion af den, opløselig i dichlormethan, skilles fra. Dichlormethan bortdestilleres under formindsket tryk, og flygtige materialer fjernes ved et tryk

0 på 1 mm Hg og en temperatur på mindre end 60°C, hvorved
man får 3,5 g N-(5-trifluormethyl-2-pyridylmethyl)trime-
thylendiain som en farveløs olie. $n_D^{20} = 1,4651$.

5 Eksempel 46



10 En opløsning af 8,1 g 2-chlor-5-chlormethylpyridin
i 30 ml acetonitril sættes dråbevis til en blanding af
14,8 g 1,2-diaminopropan, 5 g 40% s natriumhydroxid-opløs-
ning og 100 ml acetonitril ved 0°C i 2 timer med kraftig
15 fjernes acetonitrilet, vand og overskydende 1,2-diamino-
propan ved formindsket tryk. Uorganiske salte frafiltre-
res under sugning fra remanensen. Filtratet er det ønske-
de produkt, 9,3 g 2-amino-1-(2-chlor-5-pyridylmethylami-
no)propan. $n_D^{17} = 1,5450$.

20 På samme måde som i eksempel 46 fremstilles de føl-
gende forbindelser.

N-methyl-N'-3-pyridylmethylethylendiain

kp. 140°C/2,5 mm Hg,

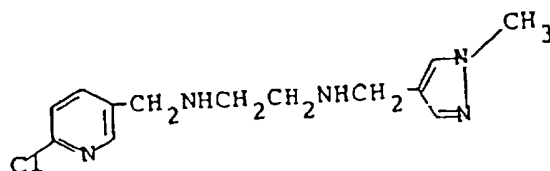
2-amino-2-methyl-1-(3-pyridylmethylamino)propan

25 kp. 115°C/1,5 mm Hg,

2-aminomethyl-2-methyl-1-(1-methyl-4-pyrazolyl-
methyl)propan. $n_D^{25} = 1,5109$.

Eksempel 47

30



35

En opløsning af 18,6 g N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-

0 ethylendiamin og 11 g 1-methylpyrazol-4-carbaldehyd i
 150 ml benzen omrøres på et varmt vandbad. Efter kort tids
 forløb skilles vandet fra opløsningen, hvorved man får
 Schiff-base. Benzenen og vandet fjernes derpå under for-
 5 mindsket tryk, og der sættes 100 ml ethanol til remanen-
 sen. Til opløsningen sættes der portionsvis ved stuetem-
 peratur 3,8 g natriumborhydrid, og blandingen omrøres i
 1 dag. Efter fjernelse af ethanolen under formindsket
 tryk, opløses remanensen i dichlormethan og vaskes med
 10 vand. Ved behandling af dichlormethanopløsningen på
 gængs måde fås det ønskede mellemprodukt, N-(2-chlor-5-
 -pyridylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendi-
 amin, som en viskos olie. Udbyttet er 23,5 g. $n_D^{20} = 1,5655$.

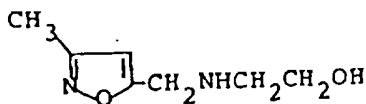
På samme måde som i eksempel 47 fremstilles eksem-
 15 pelvis de følgende forbindelser:

N-(3-pyridylmethyl)-N'-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-
 ethylendiamin, $n_D^{20} = 1,5846$,

N-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-N'-(1-methyl-4-py-
 razolylmethyl)trimethylendiamin, $n_D^{20} = 1,5224$.

20

Eksempel 48



25 En opløsning af 7 g 5-brommethyl-3-methylisoxazol
 i 20 ml acetonitril sættes dråbevis til en opløsning af
 12,2 g 2-aminoethanol i 100 ml acetonitril ved en tempe-
 ratur, der ligger under 10°C. Efter omrøring i et stykke
 tid ved stuetemperatur fjernes acetonitrilet og oversky-
 30 dende 2-aminoethanol under formindsket tryk. Der sættes
 chloroform til remanensen, og der vaskes med en lille
 mængde vand. Ved behandling af chloroformopløsningen på
 gængs måde fås den ønskede 2-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl-
 amino)ethanol. Udbyttet er 4,4 g. $n_D^{20} = 1,5130$.

35 På samme måde som i eksempel 48 fremstilles eksem-

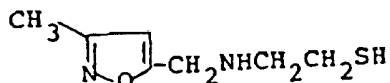
0

pelvis de følgende forbindelser:

3-(2-chlor-5-pyridylmethylamino)propanol, $n_D^{27} = 1,5391$,
 N-(4-pyridylmethyl)ethanolamin,
 kp. 148-150°C/3 mm Hg.

5

Eksempel 49



10

Til en opløsning af 15,6 g 2-(3-methyl-5-isoxazol-ylmethylamino)ethanol i 100 ml chloroform sættes der katalytisk pyridin og derpå 15 g thionylchlorid ved stuetemperatur. Efter at tilsætningen er tilendebragt, tilbagesvales blandingen i 30 minutter, og ved bortdampning af flygtigt materiale i vakuum fås en rå chloreret forbindelse som dens hydrochlorid. Smeltepunkt 136-139°C.

15

En ethanolisk kaliumhydrogensulfid-opløsning fremstilles ved mætning med hydrogensulfidgas i en opløsning af 13,4 g kaliumhydroxid i 120 ml ethanol. Til den resulterende opløsning sættes der portionsvis det ovennævnte chloridhydrochlorid ved fra 25 til 30°C under omrøring. Reaktionsblandingen opvarmes langsomt og omrøres derpå i 2 timer ved 60°C. Efter afkøling til stuetemperatur filtreres uorganisk salt hurtigt fra ved sugning. Opløsningsmidlet fjernes fra filtratet under formindsket tryk, hvorved man får 12,9 g 2-(3-methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanthiol som en olie. $n_D^{25} = 1,5490$.

20

25

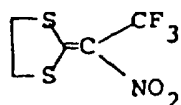
På samme måde som i eksempel 49 fremstilles eksempelvis den følgende forbindelse:

30

2-(2-methyl-5-pyrazinylamino)ethylmercaptan,
 $n_D^{28} = 1,5581$.

35

0

Eksempel 50

5

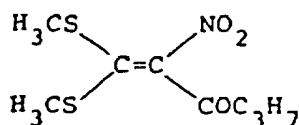
2,72 g ethylentrithiocarbonat og 2,52 g dimethylsulfat blandes og opvarmes til 100°C i 1 time. Der sættes 10 ml eddikesyre og 2,02 g triethylamin til det resulterende 2-methylmercapto-1,3-dithiolaniummethylsulfat. Der sættes derpå dråbevis 2,6 g 2,2,2-trifluornitroethan til blandingen under afkøling på et isbad. Hele blandingen opvarmes langsomt til 100°C og holdes ved denne temperatur i 4 timer. Efter henstand natten over ved stuetemperatur sættes 100 ml vand til reaktionsblandingen. De udfældede krystaller filtreres og omkrystalliseres fra ethanol, hvorved man får 1-nitro-2,2-ethylendimercapto-1-trifluormethylethylen. Udbyttet er 4,35 g. Smeltepunkt 130-133°C.

10

15

Eksempel 51

20



25

30

35

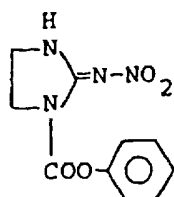
Til en opløsning af 13,1 g 1-nitro-2-pentanon i 200 ml dimethylsulfoxid sættes der dråbevis 44 g 20% 's natriumhydroxidopløsning ved en temperatur fra 10 til 20°C. Derpå sættes der dråbevis 12 g carbondisulfid til opløsningen ved 10°C, og blandingen omrøres i 2 timer ved fra 0 til 10°C. Der dryppes 57 g methyliodid i opløsningen under isafkøling, og reaktionsblandingen henstår natten over ved stuetemperatur. Denne hældes derpå i isvand, og det organiske lag ekstraheres med dichlormethan. Ekstraktet vaskes med vand nogle få gange, og efter fjernelse af opløsningsmidlet renses remanensen ved chromatografi på en silicagelsøjle, hvorved man får

den ønskede 1-butyroyl-1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen.
Udbyttet er 3,0 g. $n_D^{22} = 1,5880$.

På samme måde som i eksempel 51 fremstilles eksempelvis den følgende forbindelse:

1-benzensulfonyl-1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen.
 $n_D^{20} = 1,5868$.

Eksempel 52

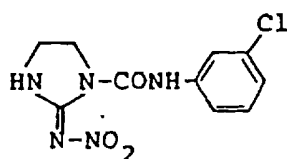


2,5 g natriumhydrid (60% i olie) sættes i små portioner til en opløsning af 3,9 g 2-nitroiminoimidazolidin i tørt dimethylformamid. Efter at tilsætningen er tilendebragt, omrøres blandingen, indtil dannelsen af hydrogen-gas er ophørt. Blandingen afkøles til -5°C , og der tilsættes dråbevis 4,7 g phenylchlorformiat ved en temperatur, der ligger under 0°C . Efter omrøring i 1 time ved stuetemperatur hældes reaktionsblandingen i isvand, indstilles til en pH-værdi på 7, og ekstraheres med dichlormethan. De hvide krystaller bliver tilbage efter fjernelse af dichlormethanen og vaskes med ether, hvorved man får 1-(phenoxycarbonyl)-2-nitroiminoimidazolidin, der vejer 5,1 g. Smeltepunkt $171-175^{\circ}\text{C}$.

På samme måde som i eksempel 52 fremstilles eksempelvis de følgende forbindelser:

1-(2-methyl-5-nitrobenzensulfonyl)-2-(nitroimino)imidazolidin. Smeltepunkt $193-197^{\circ}\text{C}$,

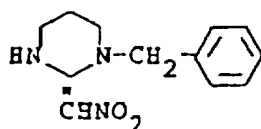
1-(2,4-dichlorbenzoyl)-2-(nitroimino)imidazolidin. Smeltepunkt $184-186^{\circ}\text{C}$.

Eksempel 53

En opløsning af 3,9 g 2-nitroiminoimidazolidin og 4,6 g 3-chlorphenylisocyanat i 80 ml tørt acetonitril tilbagesvales i 3 timer. Efter afkøling til stuetemperatur filtreres de udfældede krystaller og vaskes med ether, hvorved man får det ønskede 1-(3-chlorphenylcarbamoyl)-2-nitroiminoimidazolidin. Udbyttet er 4,7 g. Smeltepunkt 214-216°C.

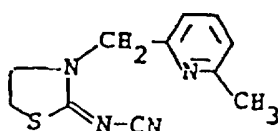
Anvendelseseksempel

Sammenligningsforbindelse A-1:



(Forbindelse beskrevet i DE-OS nr. 2.514.402).

Sammenligningsforbindelse A-2:

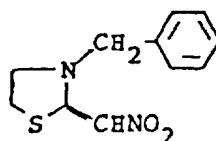


(Beskrevet i japansk patentskrift nr. 196.877/1984)

0

Sammenligningsforbindelse A-3:

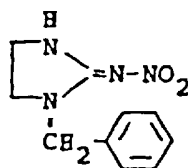
5



(Beskrevet i det samme patentskrift som nævnt ovenfor)

Sammenligningsforbindelse A-4:

10



15

(Forbindelse beskrevet i Can. J. Chem., bind 38, s. 1787-1796).

Eksempel 54

Afprøvning af Nephotettix concticeps med resistens over for organophosphor-midler:-

Fremstilling af et forsøgskemikalie

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele xylen

Emulgator: 1 vægtdel polyoxyethylenalkylphenylether

25

Til dannelselse af et egnet præparat blandes 1 vægtdel af den aktive forbindelse med den ovennævnte mængde af opløsningsmidlet, der indeholder den ovennævnte mængde af emulgatoren. Blandingen fortyndes med vand til en på forhånd bestemt koncentration.

30

Afprøvningsmetode

Risplanter, omkring 10 cm høje, plantede i pletter, der hver har en diameter på 12 cm, sprøjteforstøves med 10 ml pr. plette af vandfortyndingerne af hver aktiv forbindelse med en på forhånd bestemt koncentration, fremstillet

35

0 som ovenfor angivet. Det sprøjteforstøvede kemikalie tør-
res, og et trådnat med en diameter på 7 cm og en højde på
14 cm sættes over hver potte, og man udsætter 30 hun-ima-
goer af slægten *Nephotettix cincticeps*, der har resistens
5 over for organophosphor-midler, på nettet. Potterne anbrin-
ges i et kammer med konstant temperatur, og antallet af dø-
de insekter undersøges to dage senere, og udryddelsesfor-
holdet beregnes.

Som et resultat viser eksempelvis forbindelserne nr.
10 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20,
22, 26, 27, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 65, 75, 76, 105,
164, 290, 304, 323, 336, 340, 396, 409, 431, 444, 453, 518,
556, 612, 623, 624, 705, 706, 755, 762, 813, 827, 884 et
udryddelsesforhold på 100% ved en koncentration på 8 ppm
15 A.I.,

På den anden side viser til sammenligning

A-1 et udryddelsesforhold på 65% ved en koncentra-
tion på 40 ppm A.I.,

A-2 viser et udryddelsesforhold på 40% ved en kon-
20 centration på 200 ppm A.I. og et udryddelsesforhold på 0%
ved en koncentration på 40 ppm A.I.,

A-3 viser et udryddelsesforhold på 0% ved en koncen-
tration på 200 ppm A.I., og

A-4 viser et udryddelsesforhold på 30% ved en kon-
25 centration på 200 ppm A.I..

Eksempel 55

Afprøvning på "planthoppers":-

30 Afprøvningsmetode

En vandfortynding med en på forhånd bestemt koncen-
tration af den aktive forbindelse, fremstillet som i ek-
sempel 54, sprøjteforstøves på risplanter, ca. 10 cm høje,
der dyrkes i potter med en diameter på 12 cm, i en mængde
35 på 10 ml pr. potte. Det sprøjteforstøvede kemikalie tørres,

0 og der sættes et trådnet, 7 cm i diameter og 14 cm højt,
 over hver af potterne. 30 hun-imagoer af slægten *Nilapar-*
vata lugens Stal fra en stamme, som viser resistens over for
 organophosphor-kemikalier, sættes ud på nettet. Potterne
 5 henstår i et kammer med konstant temperatur, og antallet
 af døde insekter undersøges 2 dage senere. Udryddelsesfor-
 holdet beregnes derpå.

På den samme måde som ovenfor angivet beregnes ud-
 ryddelsesforholdet for *Sogatella furcifera* Horvath og or-
 ganophosphor-resistent *Laodelphax striatellus* Fallen.
 10

Som et resultat viser eksempelvis forbindelserne
 nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16,
 17, 18, 19, 20, 22, 29, 35, 39, 43, 65, 70, 75, 79, 146,
 164, 230, 303, 308, 324, 331, 350, 396, 409, 424, 453, 518,
 15 529, 550, 556, 579, 612, 623, 624, 649, 701, 706, 755, 756,
 758, 848 et udryddelsesforhold på 100% ved en koncentration
 på 40 ppm A.I. over for hver enkelt "planthopper".

På den anden side viser A-1 til sammenligning ved
 en koncentration på 40 ppm A.I. et udryddelsesforhold på
 20 50% over for *N. lugens*, et udryddelsesforhold på 40% over
 for *S. furcifera* og *L. striatellus*, A-2 viser ved en kon-
 centration på 200 ppm A.I. et udryddelsesforhold på 30%
 over for *N. lugens*, et udryddelsesforhold på 20% over for
L. striatellus og et udryddelsesforhold på 50% over for
 25 *S. furcifera*, og ved en koncentration på 40 ppm A.I. et ud-
 ryddelsesforhold på 0% over for hvert enkelt "planthopper",
 A-3 viser ved en koncentration på 200 ppm A.I. et udryd-
 delsesforhold på 0% over for hver enkelt "planthopper",
 og A-4 viser ved en koncentration på 200 ppm A.I. et ud-
 30 ryddelsesforhold på 100% over for *N. lugens*, et udryddel-
 sesforhold på 0% over for *L. striatellus* og *S. furcifera*.

Eksempel 56

Afprøvning på *Myzus persicae* (grønne ferskenblad-
 35 lus) med resistens over for organophosphor-kemikalier og

0

carbamat-kemikalier:-

Afprøvningsmetode

5 Grønne ferskenbladlus, som man har opdrættet, og
som har resistens over for organophosphor-kemikalier og
carbamat-kemikalier, inokuleres på aubergine-spirer
(sorte aflange auberginer), med en højde på ca. 20 cm, der
dyrkes i uglacerede potter med en diameter på 15 cm (ca.
200 lus pr. spire). En dag efter inokuleringen sprøjtefor-
10 støves en vandfortynding af hver aktiv forbindelse med
en på forhånd bestemt koncentration, fremstillet som i ek-
sempel 9, i en tilstrækkelig mængde på planterne under an-
vendelse af en sprøjtepistol. Efter sprøjteforstøvningen
henstår potterne i et væksthuse ved en temperatur på 28°C. 24
15 timer efter sprøjteforstøvningen beregnes udryddelsesforholdet.
For hver enkelt forbindelse gentages afprøvnningen to gange.

Som resultat viser eksemplvis forbindelserne nr.
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17,
18, 19, 20, 21, 22, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33,
20 35, 71, 74, 75, 98, 105, 164, 230, 231, 373, 396, 409,
518, 529, 550, 556, 579, 612, 623, 624, 649, 705, 706, 755,
756, 758, 763, 831 et udryddelsesforhold på 100% med en
koncentration på 200 ppm A.I..

På den anden side viser A-1 et udryddelses-forhold
25 på 80% ved en koncentration på 1000 ppm A.I., et udryddel-
sesforhold på 30% ved en koncentration på 200 ppm A.I.,
A-3 viser et udryddelsesforhold på 60% ved en koncentra-
tion på 1000 ppm A.I., et udryddelsesforhold på 0% ved
en koncentration på 200 ppm A.I., og A-4 viser et udryd-
30 delsesforhold på 60% ved en koncentration på 1000 ppm A.I.,
et udryddelsesforhold på 0% ved en koncentration på 200
ppm A.I..

Eksemplerne 54, 55 og 56 er typiske eksempler på
insecticide anvendelser, og forbindelserne ifølge den
35 foreliggende opfindelse, der anvendes som eksempler, er

198

0

også typiske eksempler.

5

10

15

20

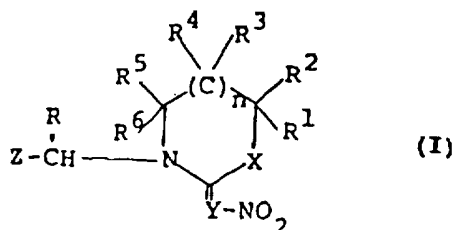
25

30

35

P A T E N T K R A V

1. Heterocycliske forbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel (I)



hvor

n er 0 eller 1,

15 R¹, R², R⁵ og R⁶ uafhængigt af hverandre er et hydrogenatom eller en methylgruppe,

R³ og R⁴ uafhængigt af hinanden er et hydrogenatom, en hydroxygruppe eller en methylgruppe,

X er et svovlatom, et oxygenatom eller en gruppe

20 $\begin{array}{c} | \\ -N-R^7 \end{array}$ eller $\begin{array}{c} | \\ -CH-R^8 \end{array}$,

hvor

R⁷ er et hydrogenatom, et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en hydroxygruppe, en alkoxygruppe med 1-4 carbonatomer,
 25 en benzyloxygruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt alkoxygrupper med 1-4 carbonatomer, alkylthiogrupper med 1-4 carbonatomer, en cyanogruppe, et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en dimethylaminogruppe og trimethylsilyl substitueret alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en
 30 eventuelt med et chloratom substitueret prop-2-enylgruppe, en propargylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, en methoxygruppe, et fluoratom, et chloratom, et bromatom og en nitrogruppe substitueret benzylgruppe, en formylgruppe, en alkenylcarbonylgruppe med
 35 2 eller 3 alkenylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en methylgruppe, en trifluormethylgruppe, en meth-

oxygruppe, en difluormethoxygruppe, en trifluormethoxygruppe og en nitrogruppe substitueret benzoylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret benzylcarbonylgruppe, 5 en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkoxycarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en alkylthiocarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenoxy carbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylthiocarbonylgruppe, en benzyloxycarbonylgruppe, en dimethylaminocarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en 10 methylgruppe, et fluoroatom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylaminocarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret benzoylamino carbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylsulfonylaminocarbonylgruppe, en phenylthiogruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkylsulfonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom, 20 et bromatom og en nitrogruppe substitueret phenylsulfonylgruppe, en methylcarbonylmethylgruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret phenacylgruppe eller en af følgende grupper

30 -CH₂-W eller -CO-W,

hvor

W er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indeholder 1 eller 2 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovlatomer 35 og nitrogenatomer, og som eventuelt er substitueret med

mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom og alkylgrupper med 1-4 carbonatomer, og R^8 er et hydrogenatom, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en phenylgruppe eller en benzylgruppe,

5

Y er et nitrogenatom eller en gruppe $\begin{array}{c} | \\ =C-R^9 \end{array}$,
hvor

R^9 er et hydrogenatom, et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en alkoxygruppe med 1-4 carbonatomer, en benzyloxygruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt alkoxygrupper med 1 eller 2 carbonatomer, alkylthiogru-
10 pper med 1 eller 2 carbonatomer, en cyanogruppe, et fluoratom, et chloratom, en dimethylaminogruppe, en hydroxygruppe, alkylcarbonylgrupper med 1 eller 2 alkylcarbonatomer og
15 alkoxycarbonylgrupper med 1 eller 2 alkylcarbonatomer substitueret alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en prop-2-enylgruppe, en phenylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methoxygruppe, et chloratom og et
20 fluoratom substitueret alkylcarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en alkenylcarbonylgruppe med 2 eller 3 alkenylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, en methylgruppe og en methoxygruppe substitueret benzoylgruppe, en eventuelt med
25 et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkoxycarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en alkylthiocarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en methoxygruppe og en nitrogruppe
30 substitueret phenoxycarbonylgruppe, en phenylthiocarbonylgruppe, en benzyloxycarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret benzoylaminocarbonylgruppe, en eventuelt med mindst én substituent valgt
35 blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom og en methylgruppe substitueret phenylsulfonylaminocarbonylgruppe, en alkylsulfonylaminocarbonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer,

en alkylthiogruppe med 1-4 carbonatomer, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkylsulfonylgruppe med 1-4 alkylcarbonatomer, en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylthiogruppe eller en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methylgruppe, et fluoratom, et chloratom og et bromatom substitueret phenylsulfonylgruppe, eller hvor R^9 danner den ene halvdel af en bis-form af formlen (I) via en methylen-
10 gruppe, R er et hydrogenatom eller en methylgruppe, og Z er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indeholder 1-3 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovlatomer og nitrogenatomer, af hvilke mindst ét atom er et nitrogen-
15 atom, og som eventuelt er substitueret med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom, eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substituerede alkylgrupper med 1-4 carbonatomer, en nitrogruppe, en cyanogruppe, alkylsulfinylgrupper med 1-4 carbonatomer, 20 alkylsulfonylgrupper med 1-4 carbonatomer, eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substituerede alkoxygrupper med 1-4 carbonatomer, eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substituerede alkylthiogrupper med 1-4 carbonatomer, en eventuelt med et chloratom substitueret prop-
25 2-enylgruppe, en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret acetamidgruppe, alkoxycarbonylgrupper med 1-4 alkylcarbonatomer, en thiocyanatogruppe, en propargylgruppe, en aminogruppe, en methylaminogruppe, en dimethylaminogruppe, en acetylgruppe, en formylgruppe, en carboxygruppe, en hydroxygruppe, en mercaptogruppe, cycloalkyl-
30 grupper med 3-7 carbonatomer, en oxogruppe, en thioxogruppe, eventuelt med et fluoratom, et chloratom og/eller et bromatom substituerede alkenylthiogrupper med 2 eller 3 carbonatomer, alkoxyalkylgrupper med i alt 2-4 carbonatomer, alkylaminocarbonylgrupper med 1-2 alkylcarbonatomer, dialkylaminogrup-
35 per med 1-2 alkylcarbonatomer, en phenylgruppe, en phenoxy-

gruppe og en benzylgruppe, med det forbehold, at
 Z ikke er en pyridylgruppe, som eventuelt er substitueret
 som ovenfor angivet for Z, når
 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 og R^6 samtidigt er hydrogenatomer,

5

X er $\begin{array}{c} | \\ -NH, \end{array}$ og

10 Y er $\begin{array}{c} | \\ =CH, \end{array}$

og med det yderligere forbehold, at
 Z ikke er en pyridylgruppe, som eventuelt er substitueret
 med halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer, halogenalkyl med
 15 1-4 carbonatomer, nitro, alkoxy med 1-4 carbonatomer, hal-
 ogenalkoxy med 1-4 carbonatomer og hydroxy, når
 R, R^1, R^2, R^5 og R^6 samtidigt er hydrogenatomer,
 n er 0,
 X er svovl, og

20 Y er $\begin{array}{c} | \\ =CH. \end{array}$

2. Forbindelser ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
 ved, at
 25 n, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$, X og Y har de i krav 1 angivne
 betydninger,
 R^7 er et hydrogenatom,
 en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en meth-
 oxygruppe, en ethoxygruppe, en methylthiogruppe, en ethyl-
 30 thiogruppe, en cyanogruppe, et fluoratom, et chloratom og
 en trimethylsilylgruppe substitueret alkylgruppe med 1-4
 carbonatomer,
 en eventuelt med et chloratom substitueret allylgruppe,
 en propargylgruppe,
 35 en eventuelt med en methylgruppe og/eller et chloratom sub-
 stitueret benzylgruppe,

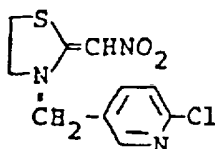
- en formylgruppe,
- en vinylcarbonylgruppe,
- en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt en methoxygruppe, en phenoxygruppe og et chloratom substitueret
- 5 alkylcarbonylgruppe med 1-3 alkylcarbonatomer,
- en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et chloratom, et bromatom, en methylgruppe, en trifluormethylgruppe, en methoxygruppe og en nitrogruppe substitueret benzoylgruppe,
- 10 en eventuelt med et chloratom substitueret benzylcarbonylgruppe,
- en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret alkoxycarbonylgruppe med 1 eller 2 alkylcarbonatomer,
- 15 en alkylthiocarbonylgruppe med 1 eller 2 alkylcarbonatomer,
- en eventuelt med en methylgruppe og/eller et chloratom substitueret phenoxycarbonylgruppe,
- en eventuelt med et chloratom substitueret phenylthiocarbonylgruppe,
- 20 en benzyloxycarbonylgruppe,
- en dimethylaminocarbonylgruppe,
- en phenylaminocarbonylgruppe,
- en benzoylaminocarbonylgruppe,
- en eventuelt med en methylgruppe og/eller et chloratom substitueret phenylsulfonylaminocarbonylgruppe,
- 25 en phenylthiogruppe,
- en eventuelt med et chloratom substitueret methylsulfonylgruppe,
- en eventuelt med en methylgruppe substitueret phenylsulfonylgruppe,
- 30 en methylcarbonylgruppe,
- en eventuelt med et chloratom substitueret phenacylgruppe,
- en O,O-diethylthionophosphonogruppe,
- en O-ethyl-S-n-propylthiolophosphonogruppe,
- 35 en gruppe $-CH_2-W$ eller $-CO-W$,
hvor

- W er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indeholder 1 eller 2 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovl-atomer og nitrogenatomer, og som eventuelt er ubstitueret med et fluoratom, et chloratom, et bromatom og en methylgruppe,
- 5 R^8 er et hydrogenatom, en methylgruppe, en phenylgruppe eller en benzylgruppe,
 R^9 er et hydrogenatom,
et chloratom,
et bromatom,
- 10 en hydroxygruppe,
en methoxygruppe,
en benzyloxygruppe,
en eventuelt med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, en hydroxygruppe, en methoxygruppe, en
- 15 cyanogruppe, en dimethylaminogruppe, en acetylgruppe og en methoxycarbonylgruppe substitueret alkylgruppe med 1-4 carbonatomer,
en allylgruppe,
en phenylgruppe,
- 20 en eventuelt med et chloratom substitueret acetylgruppe,
en vinylcarbonylgruppe,
en allylcarbonylgruppe,
en benzoylgruppe,
en eventuelt med et fluoratom substitueret alkoxy-carbonyl-
- 25 gruppe med 1-2 alkylcarbonatomer,
en n-butylthiocarbonylgruppe,
en eventuelt med et chloratom og/eller en methylgruppe substitueret phenoxycarbonylgruppe,
en phenylthiocarbonylgruppe,
- 30 en benzyloxycarbonylgruppe,
en eventuelt med et chloratom substitueret benzoylaminocarbonylgruppe,
en eventuelt med en methylgruppe substitueret phenylsulfonylaminocarbonylgruppe,
- 35 en methylsulfonylaminocarbonylgruppe,
en propylthiogruppe,

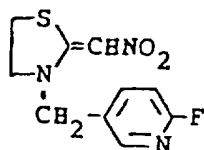
- en eventuelt med et fluoratom og/eller et chloratom substitueret methylsulfonylgruppe,
 en eventuelt med et chloratom substitueret phenylthiogruppe eller
- 5 en phenylsulfonylgruppe, eller hvor
 R^9 danner den ene halvdel af en bis-form af formlen (I) via en methylen­gruppe,
 R er et hydrogenatom eller en methylgruppe, og
 Z er en 5- eller 6-leddet heterocyclisk ring, som indeholder 1-3 heteroatomer valgt blandt oxygenatomer, svovlatomer og nitrogenatomer, idet mindst ét atom er et nitrogenatom, og som eventuelt er substitueret med mindst én substituent valgt blandt et fluoratom, et chloratom, et bromatom, en methylgruppe, fluoralkylgrupper med 1 eller 2 carbonatomer,
- 10 en methoxygruppe, en methylthiogruppe, en methylsulfinylgruppe, en methylsulfonylgruppe, en nitrogruppe, en cyanogruppe, en trifluormethoxygruppe, en nitrogruppe, en cyanogruppe, en trifluormethoxygruppe, en trifluormethylthiogruppe, en allylgruppe, en acetamidgruppe, en methoxycarbonylgruppe, en
- 15 acetylgruppe, en formylgruppe og en carboxygruppe, med det forbehold, at
 Z ikke er en pyridylgruppe, som eventuelt er substitueret som angivet ovenfor for Z, når
 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ samtidigt er hydrogenatomer,
- 25 X er $\begin{array}{c} | \\ -NH, \end{array}$ og
 Y er $\begin{array}{c} | \\ =CH, \end{array}$
 og med det yderligere forbehold, at
- 30 Z ikke er en pyridylgruppe, som eventuelt er substitueret med fluor, chlor, brom, methyl, fluoralkyl med 1-2 carbonatomer, nitro, methoxy og trifluormethoxy, når
 R, R^1, R^2, R^5 og R^6 samtidigt er hydrogenatomer,
 n er 0,
- 35 X er svovl, og
 Y er $\begin{array}{c} | \\ =CH. \end{array}$

3. Forbindelser ifølge krav 1 eller 2, valgt blandt
3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin med
følgende formel

5



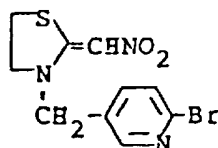
3-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin
10 med følgende formel



15

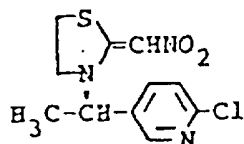
3-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin
med følgende formel

20



3-[1-(2-chlor-5-pyridyl)-ethyl]-2-(nitromethylen)-thiazolidin
med følgende formel

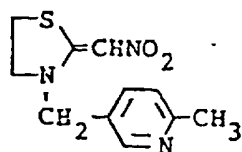
25



30

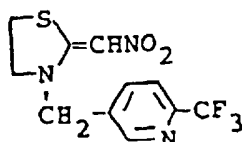
3-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin
med følgende formel

35



5

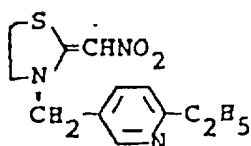
3-(trifluormethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin med følgende formel



10

3-(2-ethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin med følgende formel

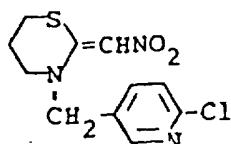
15



20

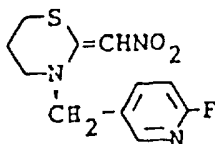
4. Forbindelser ifølge krav 1 eller 2, valgt blandt 3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin med følgende formel

25

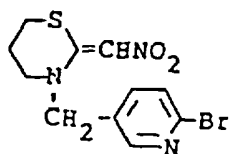


3-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin med følgende formel

30

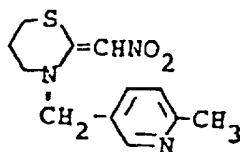


35 3-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin med følgende formel



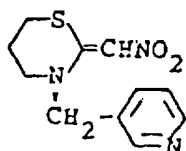
5

3-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin med følgende formel



10

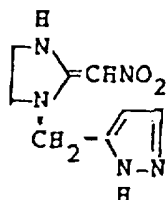
3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin med følgende formel



15

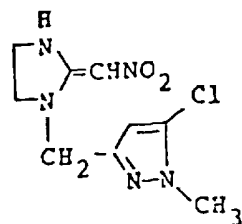
20

5. Forbindelser ifølge krav 1 eller 2, valgt blandt 1-(5-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med følgende formel



25

1-(5-chlor-1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med følgende formel

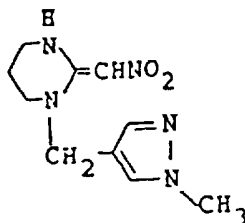


30

35

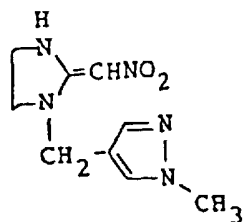
1-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-
pyrimidin med følgende formel

5



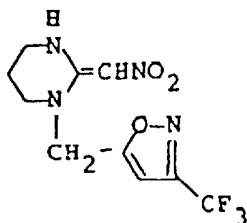
10 1-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin
med følgende formel

15



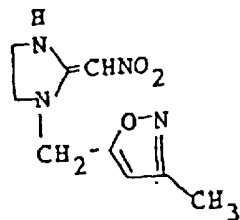
20 1-(3-trifluormethyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-
tetrahydropyrimidin med følgende formel

25

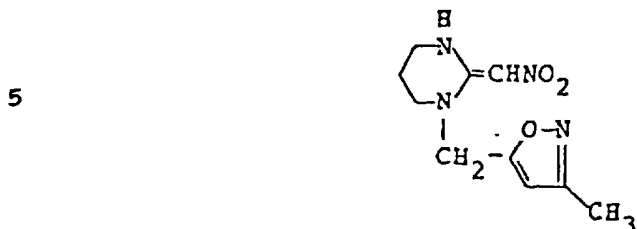


30 1-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazol-
idin med følgende formel

35



1-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-pyrimidin med følgende formel



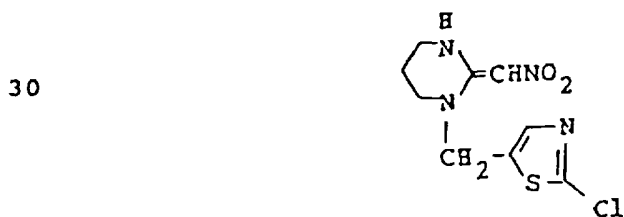
10 1-(5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med følgende formel



1-(2-methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med følgende formel

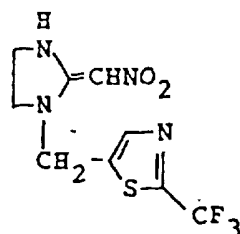


25 1-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-pyrimidin med følgende formel



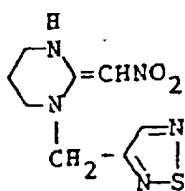
35 1-(2-trifluormethyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med den følgende formel

5



1-(1,2,5-thiadiazol-3-ylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-
pyrimidin med følgende formel

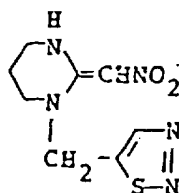
10



15

1-(1,2,3-thiadiazol-5-ylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-
pyrimidin med følgende formel

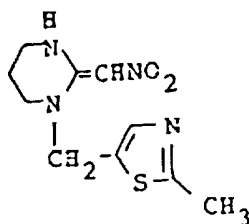
20



25

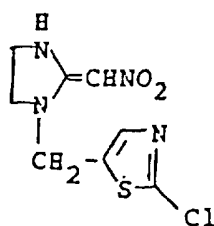
1-(2-methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-
pyrimidin med følgende formel

30



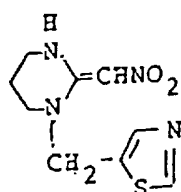
35 1-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin
med den følgende formel

5



1-(5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydropyrimidin
med følgende formel

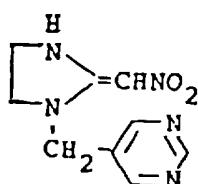
10



15

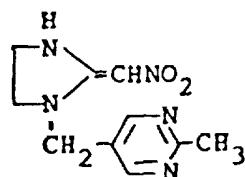
6. Forbindelser ifølge krav 1 eller 2, valgt blandt
1-(5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med
følgende formel

20



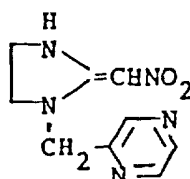
25 1-(2-methyl-5-pyridinylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazol-
idin med følgende formel

30



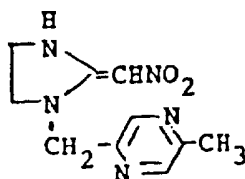
1-(2-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med
35 følgende formel

5



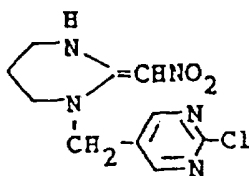
1-(5-methyl-2-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin
med følgende formel

10



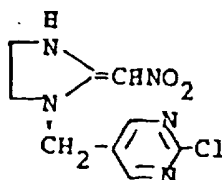
15 1-(2-chlor-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-
pyrimidin med følgende formel

20



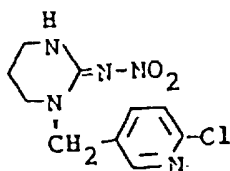
1-(2-chlor-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazol-
idin med følgende formel

25



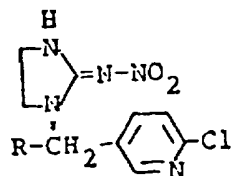
30 7. Forbindelse ifølge krav 1 eller 2, valgt blandt
1-(2-chlor-5-pyridinylmethyl)-2-(nitroimino)-tetrahydropyrim-
idin med følgende formel

35



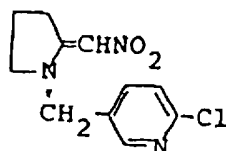
1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)-imidazolidin med følgende formel

5



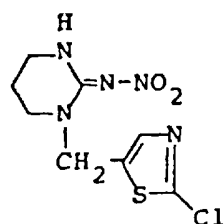
8. Forbindelse ifølge krav 1 eller 2, valgt blandt
10 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-pyrrolidin med følgende formel

15



1-(2-chlor-5-thiazolylmethyl)-2-(nitroimino)-tetrahydropyrimidin med følgende formel

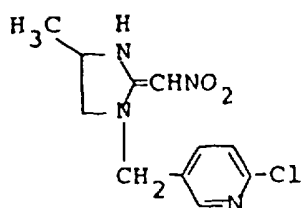
20



25

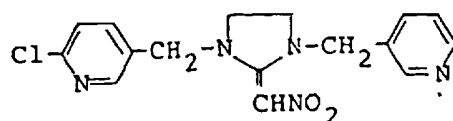
1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med følgende formel

30



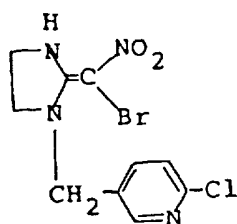
35 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin med følgende formel

5



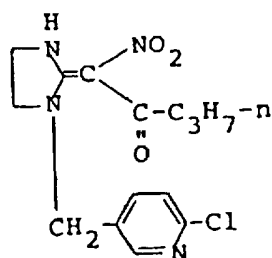
- 10 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(bromnitromethylen)-imidazol-
idin med følgende formel

15



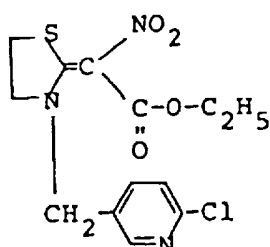
- 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(1-nitro-2-oxopentyliden)-
20 imidazolidin med følgende formel

25

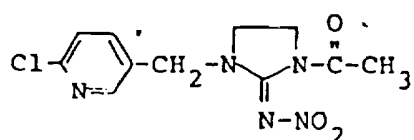


ethyl-nitro-[3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-thiazolidin-2-yl-
iden]-acetat med følgende formel

5



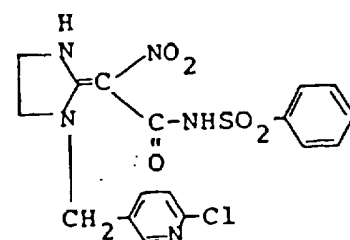
1-acetyl-3-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)-imidazol-
 10 idin med følgende formel



15

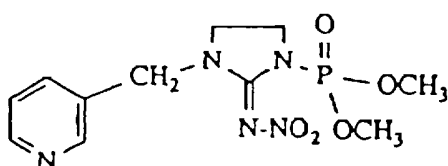
N-phenylsulfonyl-nitro-[1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-imidazol-
 idin-2-yliden]-acetamid med følgende formel

20



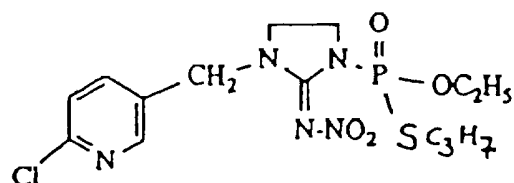
25 9. Forbindelse ifølge krav 1 eller 2, valgt blandt

30

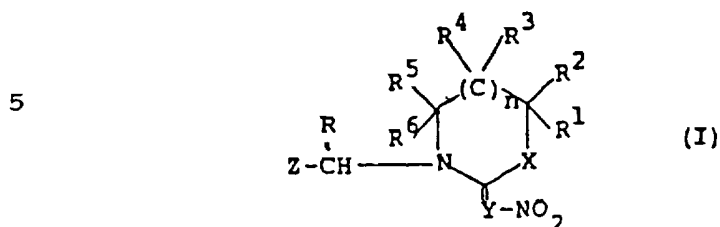


og

35



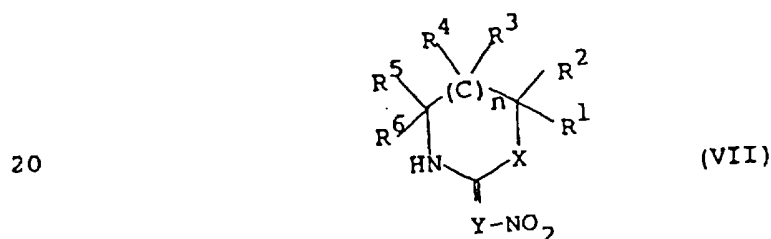
10. Fremgangsmåde til fremstilling af heterocycliske forbindelser ifølge krav 1 med formlen (I)



10 hvor

n, R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, Y og Z har de i krav 1 angivne betydninger, k e n d e t e g n e t ved, at man a), eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler og i nærværelse af syreaccepterende midler, omsætter

15 en forbindelse med formlen (VII)

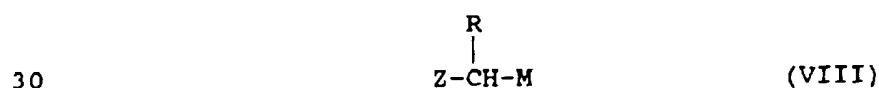


hvor

n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X og Y har de ovenfor angivne

25 betydninger,

med en forbindelse med formlen (VIII)



hvor

R og Z har de ovenfor angivne betydninger,

M er et halogenatom eller en gruppe -OSO₂T, hvor

T er en lavere alkylgruppe, en phenylgruppe eller en tolyl-

35 gruppe, eller

b) til fremstilling af forbindelser med formlen (I),

hvor

Y er en gruppe $\overset{|}{=C-R^9}$, hvor

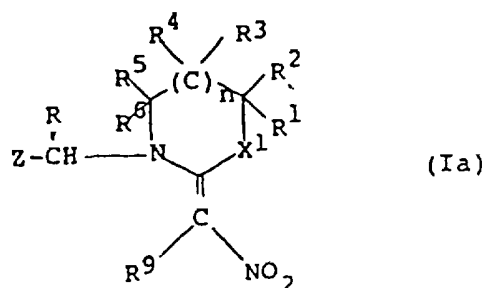
R^9 har den i krav 1 angivne betydning, og

X er X^1 , hvor

- 5 X^1 er et svovlatom, et oxygenatom eller en gruppe $=N-R^{10}$,
hvor

R^{10} har den for R^7 i krav 1 angivne betydning med undtagelse af en acylgruppe, herunder en sulfonylgruppe og en phosphono-
gruppe, dvs. forbindelser med formlen (Ia)

10

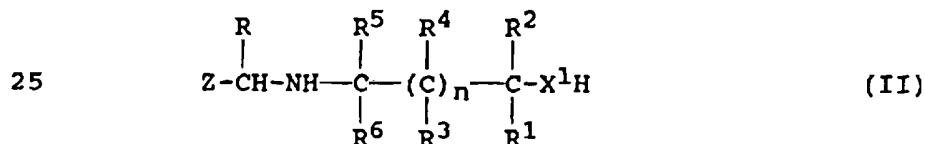


15

hvor

n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^9 , X^1 og Z har de ovenfor angivne betydninger,

- 20 eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler,
omsætter en forbindelse med formlen (II)



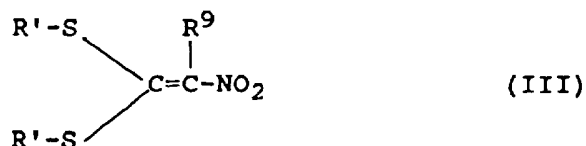
25

hvor

- 30 n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X^1 og Z har de ovenfor angivne
betydninger,

med en forbindelse med formlen (III)

35



hvor

R' er en lavere alkyl- eller en benzylgruppe, eller de to grupper R' danner en ring sammen med de to svovlatomer, som de er bundet til, og

- 5 R⁹ har den ovenfor angivne betydning, eller
c¹) til fremstilling af en forbindelse med formel (Ia),
hvor

n, R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X¹ og Z har de under b) angivne betydninger, og

- 10 R⁹ er R'', hvor
R'' er et hydrogenatom, et halogenatom eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer,
eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler og i nærværelse af syreaccepterende midler,
15 omsætter en forbindelse med formel (II) med en forbindelse med formlen (IV)



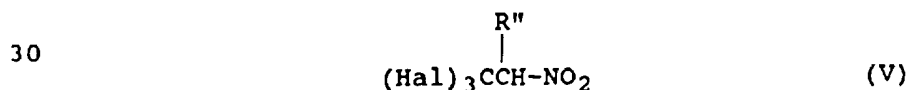
20

hvor

Hal er et halogenatom, og

R'' har den ovenfor anførte betydning, eller

- c²) eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmid-
25 ler og i nærværelse af syreaccepterende midler, omsætter en forbindelse med formel (II) med en forbindelse med formlen (V)



30

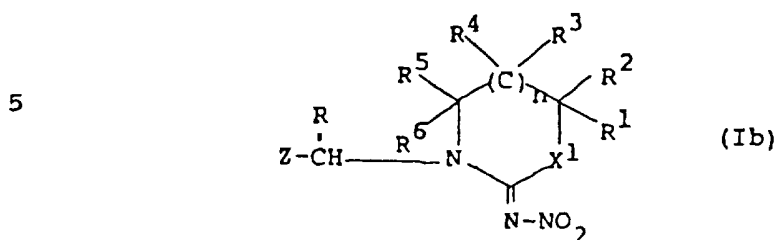
hvor

Hal og R'' har de under c¹) angivne betydninger, eller

- 35 d) til fremstilling af forbindelser med formlen (I),
hvor
Y er et nitrogenatom, og
X er X¹, hvor

221

X^1 har den under b) angivne betydning,
dvs. forbindelser med formel (Ib)



10

hvor

n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X^1 og Z har de ovenfor angivne betydninger,

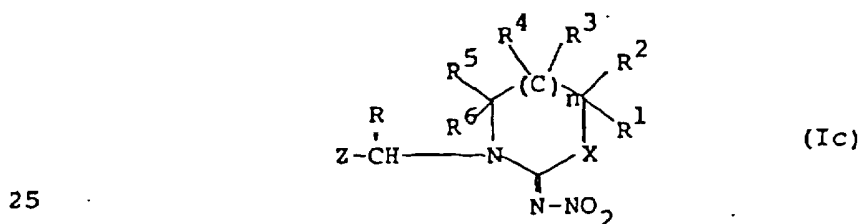
eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler,

15 omsætter en forbindelse med formlen (II) med nitroguanidin,
eller

e) til fremstilling af forbindelser med formlen (I),
hvor

Y er et nitrogenatom,

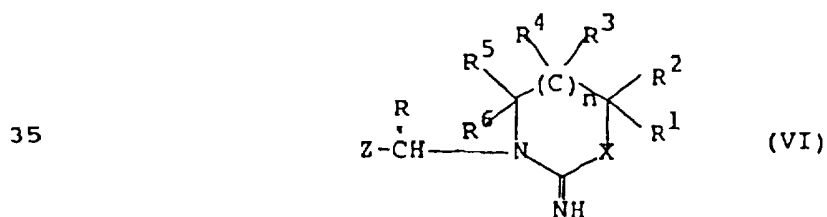
20 dvs. forbindelser med formel (Ic)



hvor

n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X og Z har de i krav 1 angivne betydninger,

30 eventuelt i nærværelse af indifferente opløsningsmidler,
omsætter en forbindelse med formlen (VI)



hvor

n, R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X og Z har de ovenfor angivne
betydninger,
med rygende salpetersyre.