



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 236 445 A5

4(51) A 01 N 43/48
A 01 N 43/40
A 01 N 33/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

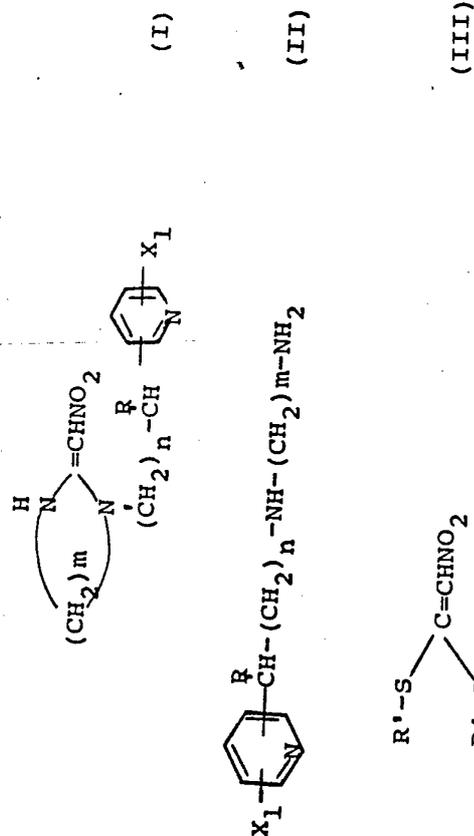
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 275 098 6	(22)	11.04.85	(44)	11.06.86
(31)	Sho59-72966	(32)	13.04.84	(33)	JP
	Sho59-132943		29.06.84		

- (71) siehe (73)
 (72) Shiokawa, Kozo; Tsuboi, Shinichi; Kagabu, Shinzo; Moriya, Koichi, JP
 (73) Nihon Tokushu Noyaku Seizo K. K., Tokyo, JP

(54) Insektizide Mittel

(57) Es werden neue Nitromethylen-Derivate der Formel I bereitgestellt, in der R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet, X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkynyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet, l für 1, 2, 3 oder 4 steht, m für 2, 3 oder 4 steht und n für 0, 1, 2 oder 3 steht. Die Verbindungen der Formel (I) können durch Umsetzung von Verbindungen der Formel II mit Verbindung der Formel III, wobei R' die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung besitzt, hergestellt werden und besitzen sehr stark ausgeprägte insektizide Eigenschaften. Formeln I, II, III

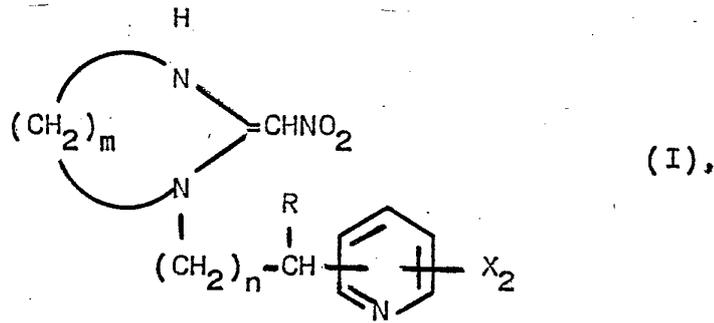


ISSN 0433-6461

29 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Insektizides Mittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an mindestens einem Nitromethylen-Derivat der Formel:



in der

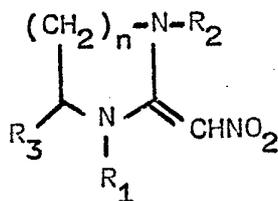
- R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,
 X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkynyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet,
 l für 1, 2, 3 oder 4 steht,
 m für 2, 3, oder 4 steht und
 n für 0, 1, 2 oder 3 steht,
 oder Salz desselben neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.
2. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Nitromethylen-Derivate der Formel (I) auf Insekten oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
3. Verwendung von Nitromethylen-Derivaten der Formel (I), **gekennzeichnet dadurch**, daß sie zur Bekämpfung von Insekten eingesetzt werden.
4. Verfahren zur Herstellung von insektiziden Mitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Nitromethylen-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

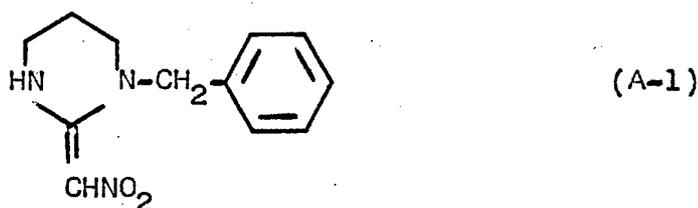
Die Erfindung betrifft insektizide Mittel mit einem Gehalt an neuen Nitromethylen-Derivaten sowie Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.
 Die erfindungsgemäßen Mittel werden angewandt zur Bekämpfung von schädlichen Insekten in der Landwirtschaft und in der Veterinärmedizin.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

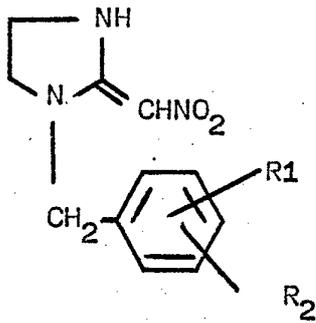
Aus der DE-OS 25 14402 ist bekannt, daß 2-Nitromethylen-imidazolinderivate und 2-Nitromethylen-hexahydropyrimidinderivate der nachstehenden allgemeinen Form



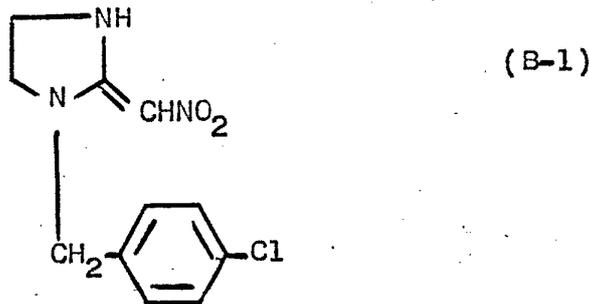
insektizide Aktivität zeigen. Die vorstehende allgemeine Formel umfaßt Fälle mit $n = 2$, $R_1 = \text{Phenyl-(C}_1\text{-C}_2\text{)-alkyl-Gruppe}$ und $R_2 = R_3 = \text{Wasserstoff}$, und die Beschreibung der DE-OS 25 14402 beschreibt eine Verbindung der nachstehenden Formel:



Die DE-OS 27 32660 erwähnt, daß 1-substituierte Benzyl-2-nitromethylen-imidazolidinderivate der nachstehenden allgemeinen Formel



insektizide Wirkung besitzen. Die letztgenannte Deutsche Offenlegungsschrift beschreibt eine Verbindung der nachstehenden Formel:



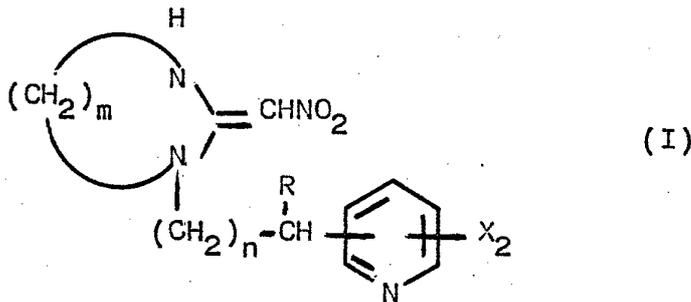
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln mit stärkerer herbizider Wirkung und guter Pflanzenverträglichkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die gegenüber den bekannten Verbindungen eine stärkere herbizide Wirkung und gute Pflanzenverträglichkeit aufweisen und die als Wirkstoff in den neuen herbiziden Mitteln geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen insektiziden Mitteln neue Nitromethylen-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel (I)



angewandt, in der

R ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,

X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkinyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet,

l für 1, 2, 3 oder 4 steht,

m für 2, 3 oder 4 steht und

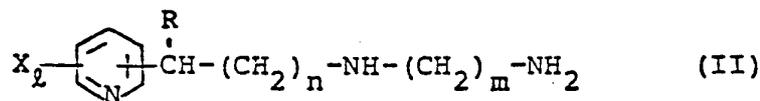
n für 0, 1, 2 oder 3 steht.

Es ist festzustellen, daß in den Fällen $l > 1$, die Substituenten X gleich oder voneinander verschieden sein können.

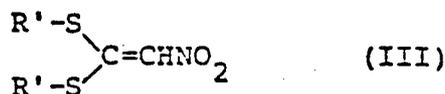
Die Nitromethylen-Derivate der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können mittels des folgenden Verfahrens i) hergestellt werden, auf das sich die vorliegende Erfindung ebenfalls erstreckt.

Verfahren i:

Ein Verfahren zur Herstellung der Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) umfaßt die Reaktion einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R, X, l, m und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der jedes R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden R'-Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können.

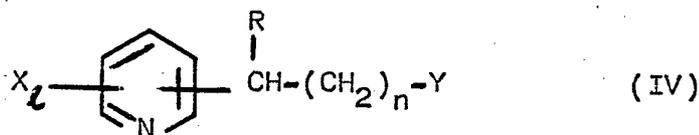
Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Insektizide, die die Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) als Wirkstoffe enthalten.

Bei der Herstellung der neuen Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die Zwischenprodukte sind, neue Verbindungen, und die vorliegende Erfindung betrifft auch diese Verbindungen (Zwischenprodukte).

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können mittels des folgenden Verfahrens ii) hergestellt werden, auf das sich die vorliegende Erfindung ebenfalls erstreckt.

Verfahren ii:

Ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) umfaßt die Reaktion einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R, X, l und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und Y ein Halogen-Atom oder die Gruppe $-\text{OSO}_2\text{R}''$ bezeichnet, in der R'' für eine niedere Alkyl- oder eine Aryl-Gruppe steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der m die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat.

Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind entweder bekannt oder können mittels bekannter Herstellungsverfahren hergestellt werden.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung bei niedrigerer Dosierung eine hervorragende Bekämpfungswirkung im Vergleich zu den in den oben zitierten Deutschen Offenlegungsschriften beschriebenen Verbindungen (A-1) und (B-1), die den Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung am ähnlichsten sind, besitzen und daß die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung eine ausgeprägte Bekämpfungswirkung gegenüber schädlichen Insekten besitzen, die gegen Insektizide des Organophosphat-Typs und Carbamat-Typs aufgrund langandauernder Anwendung letzterer Resistenz entwickelt haben, insbesondere gegenüber saugenden Insekten, wie sie typisch verkörpert werden durch Insekten der Ordnung Hemiptera wie Aphiden, Laternenträger und Zikaden.

Erfindungsgemäß werden demnach neue Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I), Zwischenprodukte für diese, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide verfügbar gemacht.

Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen eine Bekämpfungswirkung gegen schädliche Insekten, ohne daß Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen auftritt. Des weiteren können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Bekämpfung und Ausrottung einer breiten Palette von Schädlingen eingesetzt werden, darunter saugenden Insekten, beißenden Insekten und anderen Pflanzenparasiten, Schädlingen von Lagergetreide und gesundheitsgefährdenden Schädlingen.

Beispiele für diese Schädlinge sind nachstehend aufgeführt:

Insekten der Ordnung Coleoptera

Callosobruchus chinensis,
Sitophilus zeamais,
Tribolium castaneum,
Epilachna vigintioctomaculata,
Agriotes fuscicollis,
Anomala rufocuprea,
Leptinotarsa decemlineata,
Diabrotica spp.,
Monochamus alternatus,
Lissorhoptus oryophilus und
Lyctus brunneus.

Insekten der Ordnung Lepidoptera

Lymantria dispar,
Malacosoma neustria,
Pieris rapae,
Spodoptera litura,
Mamestra brassicae,
Chilo suppressalis,
Pyrausta nubilalis,
Ephestia cautella,
Adoxophyes orana,
Carpocapsa pomonella,
Agrotis fucosa,
Galleria mellonella
Plutella maculipennis und
Phyllocnistis citrella.

Insekten der Ordnung Hemiptera

Nephotettix cincticeps,
Nilaparvata lugens,
Pseudococcus comstocki,
Unaspis yanonensis,
Myzus persicae,
Aphis pomi,
Aphis gossypii,
Rhopalosiphum pseudobrassicae,
Stephanitis nashi,
Nazara spp.,
Cimex lectularius,
Trialeurodes vaporariorum und
Psylla spp..

Insekten der Ordnung Orthoptera

Blatella germanica,
Periplaneta americana,
Gryllotalpa africana und
Locusta migratoria migratoriodes.

Insekten der Ordnung Isoptera

Deucotermes speratus und
Coptotermes formosanus.

Insekten der Ordnung Diptera

Musca domestica,
Aedes aegypti,
Hylemia platura,
Culex pipiens,
Anopheles sinensis und
Culex tritaeniorhynchus.

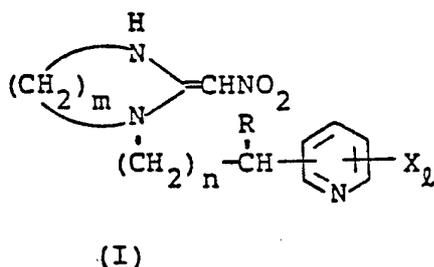
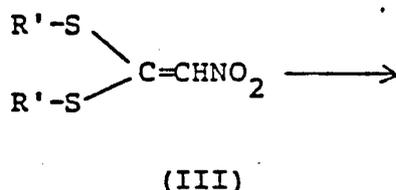
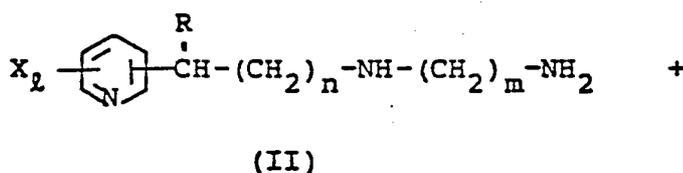
Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung wirksam gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (Endo- und Ektoparasiten) wie Insekten und Würmer. Beispiele für solche Tierparasiten sind nachstehend angegeben.

Insekten

Gastrophilus spp.,
Stomoxys spp.,
Trichodectes spp.
Rhodnius spp. und
Ctenocephalidex canis

Substanzen, die eine pestizide Aktivität gegenüber all diesen Schädlingen aufweisen, werden in der vorliegenden Anmeldung gelegentlich einfach als „Insektizide“ bezeichnet.
Die Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können in einfacher Weise hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe des folgenden Verfahrens i).

Verfahren i)



(In den Formeln haben R, X, l, m, n und R' die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

In dem vorstehenden Reaktionsschema bezeichnet R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und n- (iso-, sec- oder tert-) -Butyl.

X bezeichnet ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkenyl-Gruppe mit vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkyl-Gruppe mit vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Aryl-Gruppe mit vorzugsweise 6 bis 12 Ring-Kohlenstoff-Atomen, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aryl-Gruppe. Spezielle Beispiele für das Halogen-Atom können Fluor, Chlor, Brom und Iod umfassen. Spezielle Beispiele für die niedere Alkyl-Gruppe sind die gleichen, wie sie oben beispielhaft angegeben sind. Spezielle Beispiele für die niedere Alkoxy-Gruppe, die niedere Alkylthio-Gruppe, die niedere Alkylsulfinyl-Gruppe und die niedere Alkylsulfonyl-Gruppe können in entsprechender Weise solche sein, die die gleichen niederen Alkyl-Gruppen enthalten, wie sie oben beispielhaft angegeben sind. Spezielle Beispiele für die niedere Alkenyl-Gruppe können Vinyl, Allyl, 1-Propenyl oder 1-(2- oder 3-)Butenyl umfassen. Spezielle Beispiele für die niedere Alkyl-Gruppe können Ethinyl, 1-Propinyl oder Propargyl umfassen. Zu speziellen Beispielen für die Aryl-Gruppe können Phenyl und α - (oder β -)Naphthyl zählen. Spezielle Beispiele für die Aryloxy-Gruppe und die Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein können, können solche sein, die die gleichen Aryl-Gruppen enthalten, wie sie oben beispielhaft angegeben sind und gegebenenfalls durch ein oder zwei der oben beispielhaft angegebenen Halogen-Atome substituiert sein können. Spezielle Beispiele für die Aryl-Gruppe können Benzyl, Phenethyl oder α -Naphthylmethyl umfassen.

l bezeichnet 1, 2, 3 oder 4.

m bezeichnet 2, 3 oder 4.

n bezeichnet 0, 1, 2 oder 3.

R' bezeichnet eine niedere Alkyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen oder eine Benzyl-Gruppe, oder die beiden Gruppen R' zusammen bezeichnen eine niedere Alkyl-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele für diese niedere Alkyl-Gruppe sind die gleichen, wie sie oben beispielhaft für R genannt sind. Die beiden Gruppen R' zusammen bezeichnen eine niedere Alkyl-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen und können zusammen mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden. Eine Ethylen-Gruppe kann als Beispiel für eine solche Alkyl-Gruppe genannt werden.

In dem durch das Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) der vorliegenden Erfindung zählen die folgenden Verbindungen zu speziellen Beispielen für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (II):

- II-1. N-(5-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-2. N-(5-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-3. N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-4. N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-5. N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-6. N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-7. N-(5-Ethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-8. N-(5-Butyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,

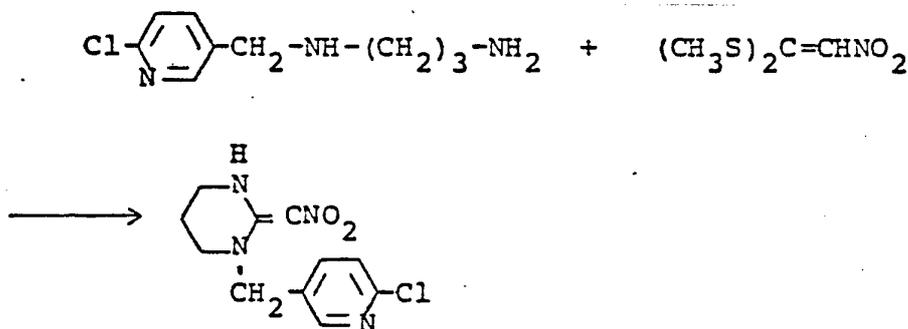
- II-9. N-(4,6-Dimethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-10. N-(3-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-11. N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-12. N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-13. N-(3,5-Dichloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-14. N-(5-Fluoro-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-15. N-(6-Bromo-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-16. N-[2-(5-Ethyl-2-pyridyl)ethyl]trimethylendiamin,
- II-17. N-(6-Chloro-4-methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-18. N-(5-Methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-19. N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-20. N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-21. N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-22. N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-23. N-(2-Benzyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-24. N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-25. N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-26. N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-27. N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-28. N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-29. N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-30. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-31. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-32. N-(5-Fluoro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-33. N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-34. N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-35. N-[1-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
- II-36. N-[2-Methyl-1-(2-fluoro-5-pyridyl)propyl]-ethylendiamin,
- II-37. N-[2-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
- II-38. N-[3-(2-Bromo-5-pyridyl)propyl]trimethylendiamin,
- II-39. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)tetramethylendiamin,
- II-40. N-[4-(2-Bromo-5-pyridyl)butyl]trimethylendiamin,
- II-41. N-(2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-42. N-(2,4-Dichloro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-43. N-(2,6-Dichloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-44. N-(2,4-Dibromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-45. N-(2,4-Difluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-46. N-(2,4,5,6-Tetrafluoro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-47. N-(2,4,5,6-Tetrachloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-48. N-(2-Methoxy-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-49. N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-50. N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-51. N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-52. N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-53. N-(2-Isopropoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-54. N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-55. N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-56. N-[2-(2,4-Dichlorophenoxy)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin,
- II-57. N-(2-Methylthio-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-58. N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-59. N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-60. N-(4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-61. N-(2-Phenylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-62. N-[2-(4-Chlorophenylthio)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin,
- II-63. N-(2-Ethylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-64. N-(2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-65. N-(2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-66. N-(4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-67. N-(6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-68. N-(2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-69. N-(2-Allyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-70. N-(2-Propargyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-71. N-(2,3-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-72. N-[2-(1-Propenyl)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin,
- II-73. N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-74. N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-75. N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-76. N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
- II-77. N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,

- II-78. N-(2,6-Difluoro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 II-79. N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-80. N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 II-81. N-[1-(2-Chloro-4-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
 II-82. N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-83. N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 II-84. N-(2,6-Dimethyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-85. N-(2-Bromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-86. N-(2,6-Dibromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-87. N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-88. N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 II-89. N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 II-90. N-(3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-91. N-(3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-92. N-(2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-93. N-(2,3,4-Trichloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-94. N-(3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-95. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 II-96. N-[2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
 II-97. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 II-98. N-[2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]trimethylendiamin,
 II-99. N-[1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]trimethylendiamin,
 II-100. N-[3-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl]trimethylendiamin,
 II-101. N-[1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
 II-102. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)tetramethylendiamin,
 II-103. N-[4-(2-Chloro-5-pyridyl)butyl]trimethylendiamin,
 II-104. N-[1-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl]trimethylendiamin und
 II-105. N-[2-Methyl-1-(2-chloro-5-pyridyl)propyl]ethylendiamin.

Spezielle Beispiele für die Verbindung der allgemeinen Formel (III), die in gleicher Weise ein Ausgangsstoff ist, umfassen

- 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,
 1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen,
 1-Nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen und
 2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

Das vorgenannte Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen beschrieben:



Zweckmäßigerweise kann das vorstehende Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Zu diesem Zweck können sämtliche inerten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel umfassen Wasser; aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können), wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenechlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester wie Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan sowie Basen wie Pyridin. Das obige Verfahren kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen kann es bei einer Temperatur zwischen etwa -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 100°C , durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

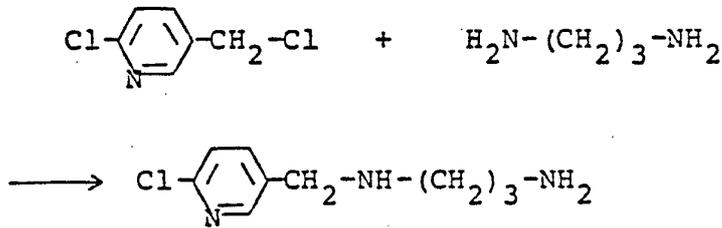
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können auch mit Hilfe eines im Folgenden schematisch dargestellten Alternativverfahrens hergestellt werden.

- IV-17. 2-Benzyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-18. 2-Chloro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-19. 5-Chloro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-20. 5-Bromo-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-21. 2-Bromo-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-22. 5-Fluoro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-23. 2-Fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-24. 1-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethylchlorid,
- IV-25. 2-(Methyl-1-(2-fluoro-5-pyridyl)propylchlorid,
- IV-26. 2-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethylchlorid,
- IV-27. 3-(2-Bromo-5-pyridyl)propylchlorid,
- IV-28. 2-Bromo-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-29. 4-(2-Bromo-5-pyridyl)butylchlorid,
- IV-30. 2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-31. 2,4-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-32. 2,6-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-33. 2,4-Dibromo-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-34. 2,4-Difluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-35. 2,4,5,6-Tetrafluoro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-36. 2,4,5,6-Tetrachloro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-37. 2-Methoxy-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-38. 2-Methoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-39. 2-Ethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-40. 2-Isopropoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-41. 2-Phenoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-42. 2-(2,4-Dichlorophenoxy)-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-43. 2-Methylthio-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-44. 2-Methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-45. 4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-46. 2-Phenylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-47. 2-(4-Chlorophenylthio)-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-48. 2-Ethylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-49. 2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-50. 2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-51. 4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-52. 6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-53. 2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-54. 2-Allyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-55. 2-Propargyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-56. 2,3-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-57. 2-(1-Propenyl)-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-58. 2-Chloro-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-59. 2-Fluoro-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-60. 2,6-Dichloro-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-61. 2,6-Difluoro-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-62. 2-Methyl-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-63. 1-(2-Chloro-4-pyridyl)ethylchlorid,
- IV-64. 2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-65. 2,6-Dimethyl-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-66. 2-Bromo-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-67. 2,6-Dibromo-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-68. 2,4,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-69. 3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-70. 3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-71. 2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-72. 2,3,4-Trichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-73. 3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-74. 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-75. 2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethylchlorid,
- IV-76. 1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethylchlorid und
- IV-77. 3-(2-Chloro-5-pyridyl)propylchlorid.

Die entsprechenden Bromide und p-Toluolsulfonate lassen sich anstelle der obigen Chloride ebenfalls anführen.

Spezielle Beispiele für die Verbindung der allgemeinen Formel (V), die in gleicher Weise ein Ausgangsstoff ist, umfassen Ethylendiamin, Trimethyldiamin und Tetramethyldiamin.

Das vorgenannte Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen beschrieben.



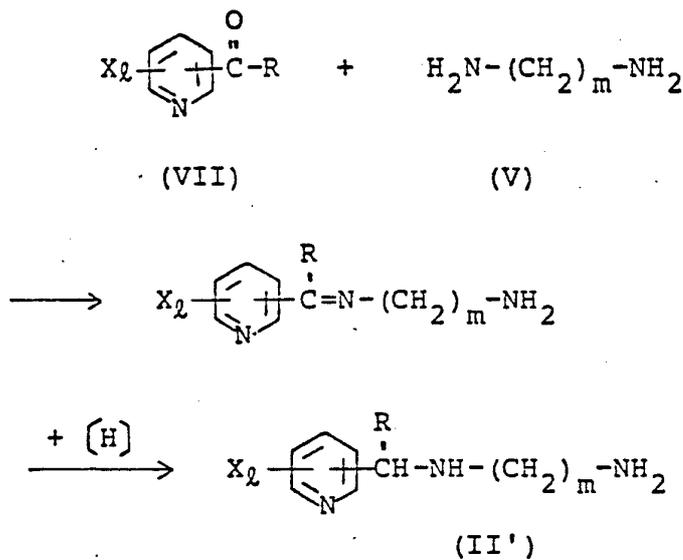
Das vorstehende Verfahren kann unter Verwendung der gleichen Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden, wie sie im Vorstehenden beispielhaft für das Verfahren i) aufgeführt sind.

Die vorstehende Reaktion kann in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchgeführt werden. Beispiele für das säurebindende Mittel sind die Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkoholate von Alkalimetallen sowie tertiäre Amine wie Triethylamin, Diethylanilin und Pyridin, die im allgemeinen verwendet werden.

Das vorstehende Verfahren kann wie im Fall des Verfahrens i) innerhalb eines weiten Bereichs der Temperatur durchgeführt werden. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können, vorausgesetzt, daß n 0 bezeichnet, zusätzlich zu dem vorstehenden Verfahren ii) auch mit Hilfe eines im Folgenden schematisch dargestellten Alternativverfahrens 2 hergestellt werden.

Alternativ-Verfahren 2



(In den Formeln haben X, R, und m die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

Wie das vorstehende Reaktionsschema zeigt, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (II') hergestellt werden durch Reaktion eines Reduktionsmittels wie Natriumborhydrid (NaBH₄) und dergleichen mit den Iminen, die durch Umsetzung der Pyridinaldehyd-Derivate oder der Pyridylalkylketon-Derivate der allgemeinen Formel (VII) mit der Verbindung der allgemeinen Formel (V) erhalten werden.

Außerdem können die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), vorausgesetzt, daß R für ein Wasserstoff-Atom steht und n 0 bezeichnet, auch mit Hilfe des im Folgenden schematisch dargestellten Alternativverfahrens 3 hergestellt werden.

Alternativ-Verfahren 3

(In den Formeln haben R, X, und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

Wie das vorstehende Reaktionsschema zeigt, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (II'') auch hergestellt werden durch Reaktion des Pyridylalkylamin-Derivats der allgemeinen Formel (X) mit Ethenimin.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können in Form ihrer Salze anwesend sein. Die Salze können beispielsweise anorganische Salze, Sulfoante, organische Säure-Salze und Metall-Salze sein. Zu speziellen Beispielen für die Verbindungen der vorliegenden Erfindung in Salz-Form zählen

- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylen-tetrahydropyrimidin-hydrochlorid,
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylen-tetrahydropyrimidin-p-toluolsulfonat,
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-hydrochlorid sowie
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-kupfer(II)-acetat;
- 1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylen-tetrahydropyrimidin-hydrochlorid,
- 1-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-hydrochlorid,
- 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-p-toluolsulfonat,
- 1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylen-tetrahydropyrimidin-kupfer(II)-acetat,
- 1-(3-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-succinat.

Als Insektizide können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung unmittelbar nach dem Verdünnen mit Wasser oder aber in Form verschiedenartiger Formulierungen zur Anwendung gebracht werden, wie sie unter Verwendung landwirtschaftlich unbedenklicher Hilfsstoffe durch Verfahren gewonnen werden, die bei der praktischen Herstellung von Agrochemikalien allgemein angewandt werden. Im praktischen Gebrauch werden diese verschiedenen Formulierungen entweder unmittelbar oder nach dem Verdünnen mit Wasser auf die gewünschte Konzentration eingesetzt.

Zu den hierin erwähnten landwirtschaftlich unbedenklichen Hilfsstoffen zählen beispielsweise Verdünnungsmittel (Lösungsmittel, Streckmittel, Träger), oberflächenaktive Mittel (Lösungsvermittler, Emulgatoren, Dispergiermittel, Netzmittel), Stabilisatoren, Haftmittel, Aerosol-Treibmittel und synergistische Mittel.

Beispiele für die Lösungsmittel sind Wasser und organische Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (z. B. n-Hexan, Petrolether, Erdöl-Fraktionen [z. B. Paraffinwaxse, Kerosin, Leichtöle, Mittelöle und Schweröle], Benzol, Toluol und Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Methylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Ethylen dibromid, Chlorbenzol und Chloroform), Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und Ethylenglycol), Ether (z. B. Diethylether, Ethylenoxid und Dioxan), Alkohol-ether (z. B. Ethylenglycol-monomethylether), Ketone (z. B. Aceton und Isophoron), Ester (z. B. Ethylacetat und Amylacetat), Amide (z. B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid) und Sulfoxide (z. B. Dimethylsulfoxid).

Beispiele für die Streckmittel oder Träger umfassen anorganische Pulver, beispielsweise Löschkalk, Magnesiumkalk, Gips, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Perlit, Pimsstein, Calcit, Diatomeenerde, amorphes Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolith und Tonminerale (z. B. Pyrophyllit, Talkum, Montmorillonit, Beidellit, Vermikulit, Kaolinit und Glimmer), pflanzliche Pulver wie Getreidepulver, Stärkearten, verarbeitete Stärkearten, Zucker, Glucose und zerkleinerte Stengel von Pflanzen, sowie Pulver aus synthetischen Harzen wie Phenol-Harzen, Harnstoff-Harzen und Vinylchlorid-Harzen.

Beispiele für die oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel wie Alkylsulfonsäureester (z. B. Natriumlaurylsulfat), Arylsulfonsäuren (z. B. Alkylarylsulfonsäure-Salze und Natriumalkyl-naphthalinsulfonate), Bernsteinsäure-Salze und Salze von Schwefelsäureestern von Polyethylenglycol-alkylarylethern, kationische oberflächenaktive Mittel wie Alkylamine (z. B. Laurylamin, Stearyltrimethylammoniumchlorid und Alkyldimethylbenzylammoniumchloride) und Polyoxyethylenalkylamine, nicht-ionische oberflächenaktive Mittel wie Polyoxyethylenglycolether (z. B. Polyoxyethylenalkylarylether und deren Kondensationsprodukte), Polyoxyethylenglycolester (z. B. Polyoxyethylenfettsäureester) und Ester mehrwertiger Alkohole (z. B. Polyoxyethylensorbitan-monolaurat) sowie amphotere oberflächenaktive Mittel.

Beispiele für andere Hilfsstoffe umfassen Stabilisatoren, Haftmittel (z. B. landwirtschaftliche Seifen, Casein-Kalk, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Haftmittel vom Vinylacetat-Typ und Acryl-Haftmittel), Aerosol-Treibmittel (z. B. Trichlorofluoromethan, Dichlorofluoromethan, 1,2,2-Trichloro-1,1,2-trifluoroethan, Chlorbenzol, verflüssigtes Erdgas [LNG] und niedere Ether), die Verbrennung steuernde Mittel für Räuchermittel (z. B. Nitrite, Zink-Pulver und Dicyandiamid), sauerstoff-abgebende Mittel (z. B. Chlorate), wirkungsverlängernde Mittel, Dispersions-Stabilisatoren (z. B. Casein, Tragant, Carboxymethylcellulose [CMC] und Polyvinylalkohol [PVA]) und synergistische Mittel.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können mittels der allgemeinen auf dem Gebiet der Agrochemikalien gebräuchlichen Verfahren zu verschiedenen Präparaten formuliert werden. Erläuternde Beispiele für solche Anwendungsformen sind emulgierbare Konzentrate, Öl-Präparate, benetzbare Pulver, lösliche Pulver, Suspensionen, Stäubemittel, Granulate, pulverige Präparate, Räuchermittel, Tabletten, Aerosole, Pasten und Kapseln.

Die Insektizide gemäß der vorliegenden Erfindung können etwa 0,1 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 90 Gew.-% des vorerwähnten Wirkstoffes enthalten.

Für den praktischen Gebrauch beträgt die geeignete Menge der aktiven Verbindung in den vorgenannten verschiedenartigen Formulierungen und gebrauchsfertigen Präparaten im allgemeinen etwa 0,0001 bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 10 Gew.-%.

Der Gehalt des Wirkstoffes kann in geeigneter Weise je nach der Art der Formulierung, dem Verfahren, Zweck, der Zeit und dem Ort seiner Anwendung sowie dem Zustand des Auftretens der schädlichen Insekten variiert werden.

Erforderlichenfalls können die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung weiterhin auch in Kombination mit anderen Agrochemikalien verwendet werden, beispielsweise mit anderen Insektiziden, Fungiziden, anderen Mitiziden, anderen Nematiziden, Anti-Virus-Mitteln, Herbiziden, Pflanzen-Wachstumsregulatoren und Lockstoffen (z. B. Organophosphat-Verbindungen, Carbamat-Verbindungen, Dithio[oder thio]carbamat-Verbindungen, Organochlor-Verbindungen, Dinitro-Verbindungen, organischen Schwefel- oder metallorganischen Verbindungen, Antibiotika, substituierten Diphenylether-Verbindungen, Harnstoff-Verbindungen und Triazin-Verbindungen) und/oder Düngemitteln.

Den im Vorstehenden bezeichneten erfindungsgemäßen Wirkstoff enthaltende verschiedenartige Mittel und gebrauchsfertige Präparate können mittels verschiedener Verfahren zur Anwendung gebracht werden, wie sie allgemein für das Aufbringen von Agrochemikalien gebräuchlich sind, beispielsweise durch Sprühen (Versprühen von Flüssigkeiten, Vernebeln, Zerstäuben, Stäuben, Streuen von Granulat, Wasser-Oberflächenbehandlung, Gießen etc.), Räuchern, Bodenbehandlung (Vermischen mit dem Boden, Spritzen, Bedampfen, Gießen etc.), Oberflächen-Anwendung (z. B. Beschichten, Aufbringen in Form von Bändern,

Pulverbeschichten, Bedecken etc.), Eintauchen und Ködern. Sie können auch mittels des sogenannten Ultra-Low-Volume-Sprühverfahrens aufgebracht werden. Nach diesem Verfahren kann der Wirkstoff sogar in einer Konzentration von 100% eingearbeitet sein.

Die Aufwandmenge pro Flächeneinheit beträgt beispielsweise etwa 0,03 bis etwa 10 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,3 bis etwa 6 kg/ha. In besonders gelagerten Fällen können oder sollten sogar die Aufwandmengen außerhalb des angegebenen Bereichs liegen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein insektizides Mittel zur Verfügung gestellt werden, das als Wirkstoff die Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie ein Verdünnungsmittel (ein Lösungsmittel und/oder ein Streckmittel und/oder einen Träger) und/oder ein oberflächenaktives Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einen Stabilisator, ein Haftmittel, ein synergistisches Mittel etc. enthält.

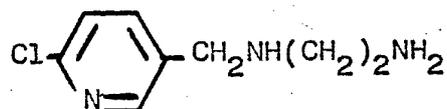
Die vorliegende Erfindung macht weiterhin ein Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten verfügbar, das darin besteht, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder in Form einer Mischung mit einem Verdünnungsmittel (einem Lösungsmittel und/oder einem Streckmittel und/oder einem Träger) und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel, einem synergistischen Mittel etc. auf schädliche Insekten und/oder deren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgebracht wird.

Ausführungsbeispiel

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele im einzelnen erläutert, ist jedoch nicht auf diese speziellen Beispiele allein beschränkt.

Beispiel 1

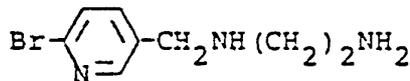
2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid (16,2g) in Form einer Lösung in Acetonitril (30 ml) wurde im Laufe von 1 h tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Ethylendiamin (18 g) in Acetonitril (100 ml) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur und danach 2 h bei 40°C gerührt. Nach dem Rühren wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck abgedampft. Dem Rückstand wurde Ether zugesetzt, und die unlöslichen Salze wurden abfiltriert. Anschließend wurden die Ether und das überschüssige Ethylendiamin unter vermindertem Druck abgedampft, wonach N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin (16g) der nachstehenden Formel als farbloses Öl erhalten wurde; n_D^{20} 1,5627.



(Verbindung Nr. II-95)

Beispiel 2

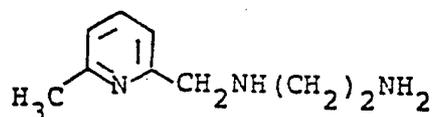
2-Bromo-5-pyridylmethylbromid (25g) in Form einer Lösung in Acetonitril wurde tropfenweise bei 0°C zu einer Lösung von Ethylendiamin (30g) in Acetonitril (80ml) hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden die gebildeten unlöslichen Salze abfiltriert, und das Filtrat wurde auf dem Wasserbad bei 40°C konzentriert, wonach N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin (22g) erhalten wurde; n_D^{20} 1,5586.



(Verbindung Nr. II-30)

Beispiel 3

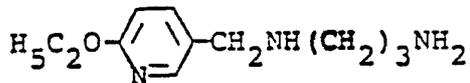
6-Methylpicolin-aldehyd (12,1g) wurde zu einer Lösung von Ethylendiamin (24g) in wasserfreiem Dioxan (200ml) hinzugefügt. Die Mischung wurde 3h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Rühren wurde die Mischung erhitzt, und ein Gemisch (120ml) aus Dioxan und entstandenem Wasser wurde zur Vervollständigung der Umsetzung zur Schiffschen Base abdestilliert. Der Gefäßinhalt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und Natriumborhydrid (7,6g) wurde in kleinen Portionen dazugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 8h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile aus der Mischung im Vakuum wurde dem Rückstand Eiswasser zugesetzt, und das Produkt wurde mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft, wonach N-(2-Methyl-6-pyridylmethyl)ethylendiamin (8,3g) erhalten wurde; Sdp. 127-129°C/0,13mbar (0,1mmHg).



(Verbindung Nr. II-19)

Beispiel 4

2-Ethoxy-5-pyridylmethylchlorid-hydrochlorid (9,6g) in Form einer wäßrigen Lösung wurde tropfenweise bei 0°C bis 5°C zu der gemischten Lösung von Trimethylendiamin (11,1g) und einer 20%igen wäßrigen Lösung (22g) von Natriumhydroxid hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden Wasser und überschüssiges Trimethylendiamin unter vermindertem Druck von dem Gefäßinhalt abdestilliert, und nach dem Abfiltrieren der entstandenen anorganischen Salze wurde die erhaltene viskose ölige Substanz im Vakuum destilliert, wonach N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin (6,3g) erhalten wurde; Sdp. 134–135°C/0,11 mbar (0,08 mmHg).



(Verbindung Nr. II-52)

Beispiel 5

Die nachstehende Tabelle 1 zeigt die in gleicher Weise wie in den Beispielen 1, 2 oder 4 hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (II).

Tabelle 1

Verbindung Nr.	m	n	R	Position d. Subst.am Pyridin	X _l	Physikalische Konstante
II - 1	2	0	H	2-	5-CH ₃	n _D ²⁰ 1,5397
II - 2	3	0	H	2-	5-CH ₃	n _D ²⁰ 1,5348
II - 20	3	0	H	5-	2-CH ₃	Sdp. 134–135°C/0,13 mbar
II - 24	2	0	H	3-	2-Cl	n _D ²⁵ 1,5575
II - 31	3	0	H	5-	2-Br	n _D ²⁶ 1,5581
II - 33	2	0	H	5-	2-F	Sdp. 118–120°C/0,13 mbar
II - 34	3	0	H	5-	2-F	Sdp. 120–122°C/0,13 mbar
II - 51	2	0	H	5-	2-OCH ₃	Sdp. 142–144°C/0,13 mbar
II - 54	2	0	H	5-	2-O- 	n _D ²⁷ 1,5845
II - 55	3	0	H	5-	2-O- 	n _D ²⁷ 1,5775
II - 58	2	0	H	5-	2-SCH ₃	Sdp. 130–131°C/0,09 mbar
II - 59	3	0	H	5-	2-SCH ₃	Sdp. 143–145°C/0,13 mbar
II - 97	3	0	H	5-	2-Cl	n _D ²² 1,5562

Beispiel 6

Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die weiterhin in gleicher Weise wie in den vorstehenden Beispielen 1, 2 oder 4 zum Zwecke der Verwendung für die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt wurden.

Tabelle 2

Verbindung Nr.	Verbindung (Produkt)
II-3.	N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-4.	N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-5.	N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-6.	N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-7.	N-(5-Ethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-8.	N-(5-Butyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-9.	N-(4,6-Dimethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin
II-10.	N-(3-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-11.	N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-12.	N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-13.	N-(3,5-Dichloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-14.	N-(5-Fluoro-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-15.	N-(6-Bromo-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-16.	N-[2-(5-Ethyl-2-pyridyl)ethyl]trimethylendiamin,
II-17.	N-(6-Chloro-4-methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-18.	N-(5-Methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-19.	N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-20.	N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-21.	N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-22.	N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-23.	N-(2-Benzyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-24.	N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-25.	N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-26.	N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-27.	N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-28.	N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-29.	N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-30.	N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-31.	N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-32.	N-(5-Fluoro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-33.	N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-34.	N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-35.	N-[1-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
II-36.	N-[2-Methyl-1-(2-fluoro-5-pyridyl)propyl]ethylendiamin,
II-37.	N-[2-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
II-38.	N-[3-(2-Bromo-5-pyridyl)propyl]trimethylendiamin,
II-39.	N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)tetramethylendiamin,
II-40.	N-[4-(2-Bromo-5-pyridyl)butyl]trimethylendiamin,
II-41.	N-(2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-42.	N-(2,4-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-43.	N-(2,6-Dichloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-44.	N-(2,4-Dibromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-45.	N-(2,4-Difluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-46.	N-(2,4,5,6-Tetrafluoro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-47.	N-(2,4,5,6-Tetrafluoro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-48.	N-(2-Methoxy-3-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-49.	N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-50.	N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-51.	N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-52.	N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-53.	N-(2-Isopropoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-54.	N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-55.	N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-56.	N-[2-(2,4-Dichlorophenoxy)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin,
II-57.	N-(2-Methylthio-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-58.	N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-59.	N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-60.	N-(4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-61.	N-(2-Phenylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,

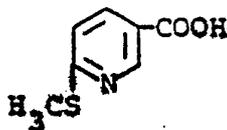
Tabelle 2 — Fortsetzung

Verbindung Nr.	Verbindung (Produkt)
II-62.	N-[2-(4-Chlorophenylthio)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin,
II-63.	N-(2-Ethylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-64.	N-(2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-65.	N-(2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-66.	N-(4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-67.	N-(6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-68.	N-(2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-69.	N-(2-Allyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-70.	N-(2-Propargyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-71.	N-(2,3-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-72.	N-[2-(1-Propenyl)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin,
II-73.	N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-74.	N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-75.	N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-76.	N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-77.	N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-78.	N-(2,6-Difluoro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-79.	N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-80.	N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-81.	N-[1-(2-Chloro-4-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
II-82.	N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-83.	N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-84.	N-(2,6-Dimethyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-85.	N-(2-Bromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-86.	N-(2,6-Dibromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-87.	N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-88.	N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-89.	N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-90.	N-(3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-91.	N-(3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-92.	N-(2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-93.	N-(2,3,4-Trichloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-94.	N-(3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-95.	N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
II-96.	N-[2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
II-97.	N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,
II-98.	N-[2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]trimethylendiamin,
II-99.	N-[1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]trimethylendiamin,
II-100.	N-[3-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl]trimethylendiamin,
II-101.	N-[1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl]ethylendiamin,
II-102.	N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)tetramethylendiamin,
II-103.	N-[4-(2-Chloro-5-pyridyl)butyl]trimethylendiamin,
II-104.	N-[1-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl]trimethylendiamin,
II-105.	N-[2-Methyl-1-(2-chloro-5-pyridyl)propyl]ethylendiamin.

Die nachstehenden Bezugsbeispiele erläutern die Synthesen der Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), die Zwischenprodukte bei der Herstellung der vorgenannten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind und von denen ein Teil neu ist.

Bezugsbeispiel 1a

15%iges Methylmercaptan-Natriumsalz (77 g) wurde zu 6-Chloronicotinsäure (15,8 g) gelöst in 20%iger wäßriger Lösung von Natriumhydroxid (22 g) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 h bei 70°C bis 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der nach Neutralisation entstandene Niederschlag durch Filtration gesammelt und aus Chloroform umkristallisiert, wonach 6-Methylthionicotinsäure (15,3 g) erhalten wurde; Schmp. 186–188°C.

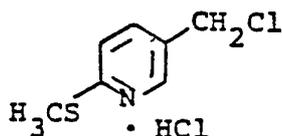


Bezugsbeispiel 1b

Thionylchlorid (23,8g) wurde zu 6-Methylthionicotinsäure (15,3g) (aus dem vorstehenden Bezugsbeispiel 1a) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde allmählich unter Rühren erhitzt und dann unter Rückfluß gehalten, bis die Entwicklung von Hydrogenchlorid beendet war. 6-Methylthionicotinoylchlorid wurde in stöchiometrischer Menge durch Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids unter vermindertem Druck erhalten. In Ether gelöstes 6-Methylthionicotinoylchlorid wurde tropfenweise bei 0°C bis 10°C zu einer 20%igen wäßrigen Lösung von Natriumborhydrid (6,5g) hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung 1 h gerührt, und die Ether-Schicht wurde abgetrennt und getrocknet. Die Ether-Schicht wurde unter vermindertem Druck eingedampft, wonach 2-Methylthiopyridin-5-methanol (9,6g) erhalten wurde; n_D^{25} 1,6084.

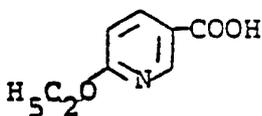
Bezugsbeispiel 1c

Thionylchlorid (7,7g) wurde zu 2-Methylthiopyridin-5-methanol (7,8g) (aus dem vorstehenden Bezugsbeispiel 1b) in Chloroform (30ml) bei Raumtemperatur hinzugefügt. Nachdem einige Zeit gerührt worden war, wurden die flüchtigen Substanzen unter vermindertem Druck abdestilliert, wonach 2-Methylthio-5-chloromethyl-pyridin-hydrochlorid (10,4g) in stöchiometrischer Menge erhalten wurde; Schmp. 127-130°C.

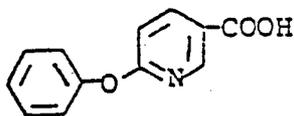


Die auf die gleiche Weise wie in den vorstehenden Bezugsbeispielen 1a, 1b und 1c hergestellten Verbindungen sind im Folgenden beispielhaft aufgeführt.

Verfahren des Bezugsbeispiels 1a:

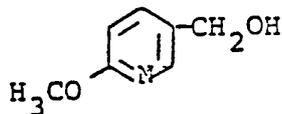


(Schmp. 187-190°C)



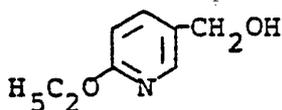
(Schmp. 167-168°C)

Verfahren des Bezugsbeispiels 1b:

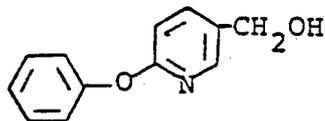


(Sdp. 95-96°C/0,67 mbar (0,5 mmHg))

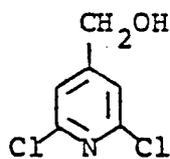
(synthetisiert aus
6-Methoxy-nicotinsäure,
einer bekannten Verbindung)



(Sdp. 97-98°C/0,53 mbar (0,4 mmHg))

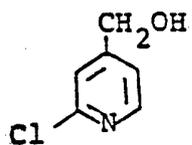


(n_D^{25} 1,5960)



(synthetisiert aus 2,6-Di-
chloroisonicotinsäure,
einer bekannten Verbindung)

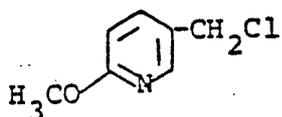
(Schmp. 135-136°C)



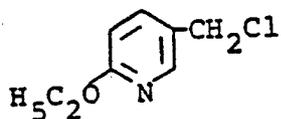
(synthetisiert aus 2-Chloroisonicotinsäure, einer bekannten Verbindung)

(Schmp. 64-66°C)

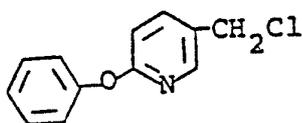
Verfahren des Bezugsbeispiels 1c:



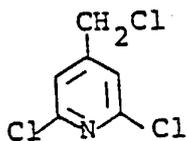
(Sdp. 98-99°C/ 6,7 bis 8 mbar (5 bis 6 mmHg))



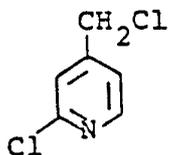
(Sdp. 68-70°C/1,33 mbar (1 mmHg))



(n_D^{27} 1,6088)



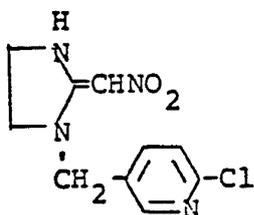
(Schmp. 52-53°C)



(Sdp. 129-130°C/40 mbar (30 mmHg))

Beispiel 7

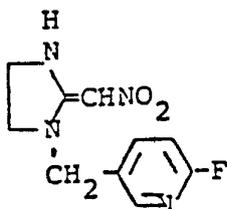
N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethyldiamin (18,6g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (16,5g) und Methanol (100ml) wurden bei Raumtemperatur miteinander vermisch. Die Mischung wurde allmählich unter Rühren erhitzt und weiter bei 50°C gerührt, bis die Entwicklung von Methylmercaptan beendet war. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und die erhaltenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, wonach 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolin (19g) der nachstehenden Formel in Form blaßgelber Kristalle erhalten wurde; Schmp. 165-166°C.



(Verbindung Nr. 95)

Beispiel 8

N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethyldiamin (1,7g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (1,7g) und Ethanol (10ml) wurden bei Raumtemperatur miteinander vermisch. Die Mischung wurde allmählich unter Rühren erhitzt und weiter unter Rückfluß gehalten, bis die Entwicklung von Methylmercaptan beendet war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die erhaltenen Kristalle durch Filtration gesammelt und getrocknet, wonach hellgelbe Kristalle von 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolin (1,7g) erhalten wurden; Schmp. 139-142°C.

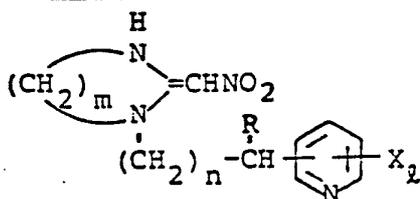


(Verbindung Nr. 1)

Beispiel 9

Die nachstehende Tabelle 3 zeigt die in gleicher Weise wie in den Beispielen 7 und 8 hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Tabelle 3



Verbindung Nr.	m	n	R	Posi- tion d. Subst.am Pyridin	X ₂	Physikalische Konstante
----------------	---	---	---	---	----------------	-------------------------

2	2	0	H	2-	5-CH ₃	Schmp. 130-132°C
3	3	0	H	2-	5-CH ₃	Schmp. 145-146°C
4	2	0	H	2-	6-Br	Schmp. 176-178°C

Tabelle 3- Fortsetzung

Verbindung Nr.	m	n	R	Position d. Subst. am Pyridin	X ₂	Physikalische Konstante
5	2	0	H	5-	2-OC ₂ H ₅	Schmp. 171-173°C
6	3	0	H	5-	2-OC ₂ H ₅	Schmp. 177-179°C
7	2	0	H	5-	2-O- 	Schmp. 179-180°C
8	3	0	H	5-	2-O- 	Schmp. 185-187°C
9	3	0	H	5-	2-F	Schmp. 149-151°C
10	2	0	H	3-	2-Cl	Schmp. 201-204°C
11	2	0	H	3-	5-Br	Schmp. 180-182°C
12	3	0	H	3-	5-Br	Schmp. 192-195°C
13	2	0	H	5-	2-Br	Schmp. 167-170°C
14	3	0	H	5-	2-Br	Schmp. 193-195°C
15	2	0	H	4-	2-Cl	Schmp. 177-179°C
16	3	0	H	4-	2-Cl	Schmp. 219-222°C
17	2	0	H	4-	2,6-Cl ₂	Schmp. 258-260°C
18	2	0	H	2-	6-CH ₃	Schmp. 191-194°C
19	3	0	H	2-	6-CH ₃	Schmp. 202-204°C
20	2	0	H	2-	5-Cl	Schmp. 145-147°C
21	3	0	H	2-	5-Cl	Schmp. 161-162°C
22	2	0	H	5-	2-CH ₃	Schmp. 120-124°C
24	2	0	H	5-	2-SCH ₃	Schmp. 125-126°C
25	3	0	H	5-	2-SCH ₃	Schmp. 137-139°C
26	2	0	H	4-	2-Cl	Schmp. 228-230°C
					6-CH ₃	
29	2	0	H	5-	2-OCH ₃	Schmp. 159-161°C
42	2	0	H	5-	2- 	Schmp. 196-198°C
97	3	0	H	5-	2-Cl	Schmp. 184-186°C

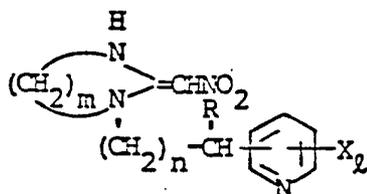
Beispiel 10

Die nachstehende Tabelle 4 zeigt die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die durch Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) aus den vorstehenden Beispielen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mit den nachstehend angegebenen Stoffen Nr. (III-1), (III-2), (III-3) und (III-4) in gleicher Weise wie in den Beispielen 7 und 8 synthetisiert wurden.

Stoff Nr.

- (III-1): 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,
- (III-2): 1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen,
- (III-3): 1-Nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen,
- (III-4): 2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

Tabelle 4



Verbindung Nr.	Stoff	Stoff	P r o d u k t				
			m	n	R	Posi- tion d. Subst.am Pyridin	X ₂
23	II-20	III-1	3	0	H	5-	2-CH ₃
27	II-84	III-2	3	0	H	4-	2-Cl, 6-CH ₃
28	II-25	III-1	3	0	H	3-	2-Cl
30	II-50	III-2	3	0	H	5-	2-OCH ₃
31	II- 5	III-1	2	0	H	2-	4-CH ₃
32	II- 6	III-1	3	0	H	2-	4-CH ₃
33	II- 7	III-2	2	0	H	2-	5-C ₂ H ₅
34	II- 8	III-1	2	0	H	2-	5-C ₄ H _{9-n}
35	II- 9	III-1	2	0	H	2-	4,6-(CH ₃) ₂
37	II-13	III-3	2	0	H	2-	3,5-Cl ₂
38	II-14	III-2	3	0	H	2-	5-F
39	II-16	III-4	3	1	H	2-	5-C ₂ H ₅
40	II-17	III-1	2	0	H	2-	4-CH ₃ , 6-Cl

Tabelle 4 - Fortsetzung

Verbindung Nr.	Stoff	Stoff	P r o d u k t				
			m	n	R	Posi- tion d. Subst.am Pyridin	X _l
41	II-18	III-2	2	0	H	3-	5-CH ₃
43	II-22	III-2	3	0	H	5-	2- 
44	II-23	III-1	2	0	H	5-	2-CH ₂ - 
45	II-26	III-3	2	0	H	3-	5-Cl
46	II-27	III-1	3	0	H	3-	5-Cl
47	II-32	III-1	2	0	H	3-	5-F
48	II-35	III-1	2	0	-CH ₃	5-	2-F
49	II-36	III-2	2	0	-C ₃ H ₇ -iso	5-	2-F
50	II-37	III-2	2	1	H	5-	2-F
51	II-38	III-3	3	2	H	5-	2-Br
52	II-39	III-1	4	0	H	5-	2-Br
53	II-40	III-1	3	3	H	5-	2-Br
54	II-41	III-2	2	0	H	3-	2-Cl, 6-CH ₃
55	II-42	III-3	3	0	H	5-	2,4-Cl ₂
56	II-43	III-1	2	0	H	3-	2,6-Cl ₂
57	II-44	III-2	2	0	H	5-	2,4-Br ₂
58	II-45	III-2	2	0	H	5-	2,4-F ₂
59	II-46	III-3	2	0	H	3-	2,4,5,6-F ₄
60	II-47	III-2	2	0	H	3-	2,4,5,6-Cl ₄
61	II-48	III-1	3	0	H	3-	2-OCH ₃

Tabelle 4 - Fortsetzung

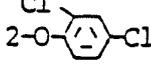
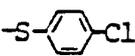
Verbindung Nr.	Stoff	Stoff	P r o d u k t				
			m	n	R	Posi- tion d. Subst.am Pyridin	X _ℓ
62	II-53	III-1	2	0	H	5-	2-C ₃ H ₇ -iso
63	II-56	III-2	2	0	H	5-	Cl 2-O-  -Cl
64	II-57	III-2	2	0	H	3-	2-SCH ₃
65	II-60	III-1	2	0	H	5-	4-CH ₃ , 2-SCH ₃
66	II-61	III-1	2	0	H	5-	2-S- 
67	II-62	III-3	2	0	H	5-	2-S-  -Cl
68	II-63	III-2	2	0	H	5-	2-SC ₂ H ₅
69	II-64	III-2	2	0	H	5-	 -CH ₃
70	II-65	III-2	3	0	H	5-	 -CH ₃
71	II-66	III-1	3	0	H	5-	4-Cl, 2-F
72	II-67	III-1	2	0	H	3-	6-Cl, 2-CH ₃
73	II-68	III-1	2	0	H	5-	2-Cl, 4-CH ₃
74	II-69	III-1	2	0	H	5-	2-CH ₂ CH=CH ₂
75	II-70	III-1	2	0	H	5-	2-CH ₂ C≡CH
76	II-71	III-2	2	0	H	5-	2,3-Cl ₂

Tabelle 4 - Fortsetzung

Verbindung Nr.	Stoff	Stoff	P r o d u k t				
			m	n	R	Posi- tion d. Subst.am Pyridin	X ₂
77	II-72	III-2	2	0	H	5-	2-CH=CH-CH ₃
78	II-75	III-4	2	0	H	4-	2-F
79	II-76	III-4	3	0	H	4-	2-F
80	II-78	III-1	3	0	H	4-	2,6-F ₂
81	II-79	III-1	2	0	H	4-	2-CH ₃
82	II-80	III-1	3	0	H	4-	2-CH ₃
83	II-81	III-2	2	0	-CH ₃	4-	2-Cl
84	II-84	III-2	2	0	H	4-	2,6-(CH ₃) ₂
85	II-85	III-2	2	0	H	4-	2-Br
86	II-86	III-1	2	0	H	4-	2,6-Br ₂
87	II-87	III-1	2	0	H	4-	2,3,5,6-F ₄
88	II-88	III-1	3	0	H	4-	2,3,5,6-F ₄
89	II-89	III-2	3	0	H	4-	2,6-Cl ₂
90	II-90	III-1	2	0	H	5-	2-F, 3-Cl
91	II-91	III-1	2	0	H	5-	2-F, 3-Br
92	II-92	III-1	2	0	H	5-	2-Cl, 3-F
93	II-93	III-1	2	0	H	5-	2,3,4-Cl ₃
94	II-94	III-1	2	0	H	5-	2-SCH ₃ , 3-Cl
96	II-96	III-1	2	1	H	5-	2-Cl
98	II-98	III-2	3	1	H	5-	2-Cl

Tabelle 4- Fortsetzung

Verbindung Nr.	Stoff	Stoff	P r o d u k t				
			m	n	R	Posi- tion d. Subst.am Pyridin	X _ℓ
99	II-99	III-1	3	0	-CH ₃	5-	2-Cl
100	II-100	III-1	3	2	H	5-	2-Cl
101	II-101	III-1	2	0	-CH ₃	5-	2-Cl
102	II-102	III-1	4	0	H	5-	2-Cl
103	II-103	III-1	3	3	H	5-	2-Cl
104	II-104	III-2	3	0	-C ₂ H ₅	5-	2-Cl
105	II-105	III-1	2	0	-C ₃ H ₇ -iso	5-	2-Cl

Beispiel 11 (Benetzbares Pulver)

15 Teile der Verbindung Nr. 95 der Erfindung, 80 Teile eines Gemisches (1:5) aus pulvriger Diatomeenerde und Tonpulver, 2 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat und 3 Teile Natriumalkylnaphthalinsulfonat/Formaldehyd-Kondensat werden pulverisiert und zu einem benetzbaren Pulver vermischt. Dieses wird mit Wasser verdünnt und auf schädliche Insekten und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgesprüht.

Beispiel 12 (Emulgierbares Konzentrat)

30 Teile der Verbindung Nr. 13 der Erfindung, 55 Teile Xylol, 8 Teile Polyoxyethylen-alkylphenylether und 7 Teile Calciumalkylbenzolsulfonat werden unter Rühren miteinander vermischt, wodurch ein emulgierbares Konzentrat hergestellt wird. Dieses wird mit Wasser verdünnt und auf schädliche Insekten und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgesprüht.

Beispiel 13 (Stäubemittel)

2 Teile der Verbindung Nr. 5 der Erfindung und 98 Teile Tonpulver werden pulverisiert und gemischt, wodurch ein Stäubemittel hergestellt wird. Dieses wird über schädlichen Insekten und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 14 (Granulat)

Wasser (25 Teile) wird zu einer Mischung aus 10 Teilen der Verbindung Nr. 14 der Erfindung, 30 Teilen Bentonit (Montmorillonit), 58 Teilen Talkum und 2 Teilen Ligninsulfonat zugesetzt, und das Gemisch wird gut geknetet. Die Mischung wird mittels eines Extruder-Granulators zu einem Granulat mit einer Korngröße von 0,43 bis 2,0 mm (10 bis 40 mesh) verarbeitet, das dann bei 40°C bis 50°C getrocknet wird, wodurch ein Granulat gebildet wird. Das Granulat wird über schädlichen Insekten und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 15 (Granulat)

Ein Drehmischer wird mit 95 Teilen Tonmineral-Teilchen mit einer Teilchengrößen-Verteilung zwischen 0,2 und 2 mm beschickt, und unter Drehen des Mixers werden 5 Teile der Verbindung Nr. 51 der Erfindung auf die Teilchen zur gleichmäßigen Benetzung derselben aufgesprüht. Die feuchte Mischung wird bei 40°C bis 50°C getrocknet, wodurch ein Granulat gebildet wird. Das Granulat wird über schädlichen Insekten und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 16 (Öl-Präparat)

Die Verbindung Nr. 1 der Erfindung (0,5 Teile) und 99,5 Teile Kerosin werden unter Rühren miteinander vermischt, wodurch ein Öl-Präparat gebildet wird. Dieses wird auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgesprüht.

Beispiel 17 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten *Nephotettix cincticeps*:

Herstellung eines Test-Präparats:

Lösungsmittel:	Xylol	3 Gew.-Teile
Emulgator:	Polyoxyethylenalkyl-phenylether	1 Gew.-Teil

Zur Herstellung eines geeigneten Präparats wurde 1 Gew.-Teil der aktiven Verbindung mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt. Die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

Test-Verfahren:

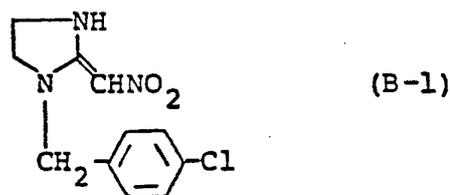
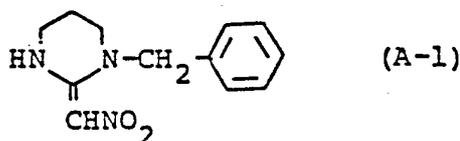
Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfe von 12 cm Durchmesser gepflanzt waren, wurden pro Topf 10 ml der mit Wasser verdünnten, eine vorbestimmte Wirkstoff-Konzentration aufweisenden Lösungen jeder der wirksamen Verbindungen, die wie oben angegeben hergestellt wurden, gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über die Reispflanzen wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von *Nephotettix cincticeps*, die gegen Organophosphor-Mittel resistent waren, ausgesetzt wurden. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt und das Vernichtungsverhältnis berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Verbindung Nr.	Wirkstoff-Konzentration (ppm)	Vernichtungsverhältnis (%)
1	8	100
9	8	100
13	8	100
14	8	100
22	8	100
24	8	100
29	8	100
95	8	100
97	8	100
Vergleich		
A-1	40	65
B-1	40	55

Anmerkung:

- Die Verbindungs-Nummern sind die gleichen, wie sie im Vorstehenden angegeben sind.
- Die Vergleichs-Verbindungen A-1 und B-1 sind die entsprechenden, oben beschriebenen Verbindungen mit den nachstehenden Formeln:



Außer den in Beispiel 17 beispielhaft genannten Verbindungen zeigten beispielsweise die Verbindungen Nr. 48, 49, 50, 51, 55, 96 und 98 ebenfalls ausgezeichnete insektizide Wirkungen in dem gleichen Test wie in Beispiel 17.

Beispiel 18 (Biologischer Test)

Test mit Laternenträgern

Test-Verfahren:

Eine wie in Beispiel 17 hergestellte wäßrige Verdünnung mit vorher festgelegter Konzentration der aktiven Verbindung wurde auf etwa 10cm hohe Reispflanzen, die in Töpfen mit einem Durchmesser von 12cm gezogen wurden, in einer Menge von 10ml pro Topf aufgesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocken gelassen, und über die Reispflanzen wurde ein Drahtkorb von 7cm Durchmesser und 14cm Höhe gestülpt. 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von *Nilaparvata lugens* Stal. eines Stammes, der Resistenz gegen Organophosphor-Mittel zeigte, wurden unter dem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt. Das Vernichtungsverhältnis wurde danach berechnet.

In gleicher Weise wurde das Vernichtungsverhältnis an *Sogatella furcifera* Horvath und Organophosphor-resistenten *Laodelphax striatella* Fallen berechnet.

Diese Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Verbindung Nr.	Wirkstoff-Konzentration (ppm)	Vernichtungsverhältnis (%)		
		<i>N. lugens</i>	<i>L. striatellus</i>	<i>S. furcifera</i>
1	40	100	100	100
7	40	100	100	100
9	40	100	100	100
13	40	100	100	100
14	40	100	100	100
29	40	100	100	100
50	40	100	100	100
95	40	100	100	100
97	40	100	100	100
Vergleich				
A-1	40	50	40	40
B-1	40	30	30	30

Anmerkung:

- 1) Die Verbindungs-Nummern sind die gleichen, wie sie im Vorstehenden angegeben sind.
- 2) Die Vergleichs-Verbindungen A-1 und B-1 sind die gleichen, wie sie in der Fußnote zu Tabelle 5 bezeichnet sind.

Beispiel 19 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien resistenten *Myzodes persicae* (grünen Pfirsichblattläusen):

Test-Verfahren:

Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die Resistenz gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien zeigten, wurden auf Setzlingen von Eierfrüchten (schwarzen länglichen Auberginen) von etwa 20cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen mit einem Durchmesser von 15cm gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine wie in Beispiel 17 hergestellte wäßrige Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration in genügender Menge mit Hilfe einer Spritzpistole auf die Pflanzen aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28°C stehen gelassen. 24 Stunden nach dem Sprühen wurde das Vernichtungsverhältnis berechnet. Für jede Verbindung wurde der Test als Doppelbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Verbindung Nr.	Wirkstoff-Konzentration (ppm)	Vernichtungsverhältnis (%)
1	200	100
9	200	100
13	200	100
14	200	100
25	200	100
30	200	100
95	200	100
97	200	100
Vergleich		
A-1	1 000	80
	200	30
B-1	1 000	60
	200	10
Estox	1 000	100
(Handelsprodukt)	200	20

Anmerkung:

- 1) Die Verbindungs-Nummern und die Vergleichs-Verbindungen A-1 und B-1 sind die gleichen, wie sie im Vorstehenden angegeben sind.
- 2) Estox: S-2-Ethylsulfinyl-1-methylethyl-dimethylphosphorothiolat (45% emulgierbares Konzentrat).