(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 30 681 T2** 2004.03.18

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 749 433 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 30 681.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB95/00400**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 909 854.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 95/024403**
(86) PCT-Anmeldetag: **27.02.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **14.09.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.12.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **07.05.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.03.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C07D 307/64**
C07D 333/34, C07D 333/36, C07D 333/38, C07D 333/62, C07D 261/18, C07D 413/04, C07D 261/10, C07D 275/02, C07D 263/46, C07D 277/36

(30) Unionspriorität:

9404716	**10.03.1994**	**GB**
9404717	**10.03.1994**	**GB**
9404718	**10.03.1994**	**GB**
9404719	**10.03.1994**	**GB**
9404720	**10.03.1994**	**GB**
9404721	**10.03.1994**	**GB**
9500521	**11.01.1995**	**GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Syngenta Ltd., Guildford, Surrey, GB

(74) Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
TURNBULL, Drysdale, Michael, Reading, Berkshire RG6 2XG, GB; BANSAL, Singh, Harjinder, Bracknell, Berkshire RG12 3XU, GB; SMITH, Mary, Alison, Richmond, TW10 6DP, GB; SALMON, Roger, Bracknell, RG12 4YU, GB; FITZJOHN, Steven, Bracknell, RG12 3TS, GB; GODFREY, Richard, Christopher, Bracknell, RG12 8UW, GB; HOTSON, Brian, Matthew, Binfield, RG12 5UT, GB; SILLARS, Catherine, Nan, Camberley, Surrey GU15 4QF, GB; DOWLING, John, Alan, Maidenhead, Berkshire SL6 2YW, GB

(54) Bezeichnung: **(4,4-DIFLUORBUT-3-ENYLTHIO)-SUBSTITUIERTE HETEROCYCKISCHE ODER CARBOCYCLISCHE RING-VERBINDUNGEN MIT PESTICIDER WIRKUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

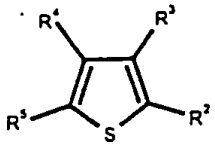
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische und Phenyl-Derivate mit nematizider, insektizider und akarazider Aktivität, Verfahren $_{zu}$ ihrer Herstellung, sie enthaltende Zusammensetzungen und Verfahren zum Abtöten oder Bekämpfen von Nematoten-, Insekten- oder Milben-Schädlingen unter Verwendung dieser Derivate.

[0002] WO-A-94/06782, veröffentlicht am 31. März 1994, offenbart Benzthiazole und Benzoxazole mit nematiziden, insektiziden, akariziden und fungiziden Eigenschaften.

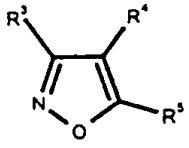
[0003] WO-A-94/06777, veröffentlicht am 31. März 1994, offenbart Pyrimidin-Derivate mit nematiziden, insektiziden, akariziden und fungiziden Eigenschaften.

[0004] EP-A-0 507 464 offenbart Benzoxazol-Derivate mit nematizider Aktivität.

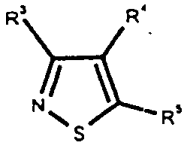
[0005] Erfindungsgemäß wird eine Verbindung der Formel (I): R-S(O)nCH2CH2CH=CF_2 oder ein Salz davon bereitgestellt, worin n 0, 1 oder 2 ist; und R eine Gruppe der Formel (III) bis (VII) und (IX) bis (XXI) ist,



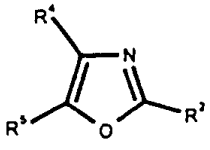
(III)



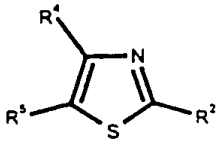
(IV)



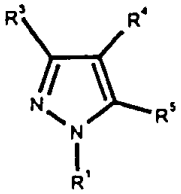
(V)



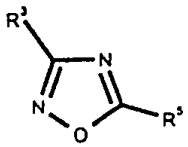
(VI)



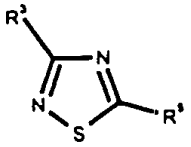
(VII)



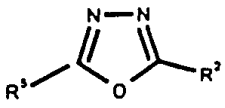
(IX)



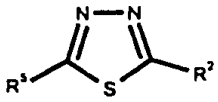
(X)



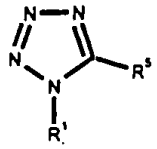
(XI)



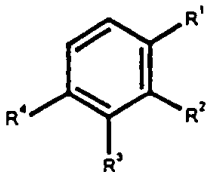
(XII)



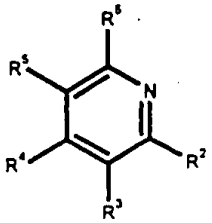
(XIII)



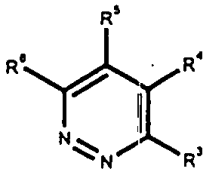
(XIV)



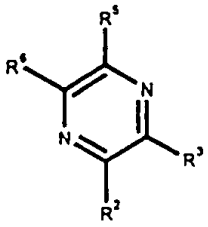
(XV)



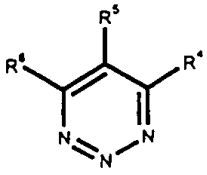
(XVI)



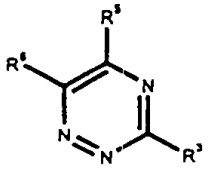
(XVII)



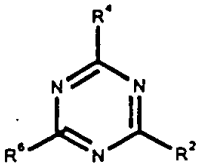
(XVIII)



(XIX)



(XX)



(XXI)

worin:

die S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe wenigstens eines aus R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden), R2, R3, R4, R5 oder R6 ist;

R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden), R2, R3, R4, R5 und R6 jeweils unabhängig Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, Cycloalkyl, Alkylcycloalkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl, gegebenenfalls substituiertes Heteroarylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Arylalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Aryloxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryloxy, gegebenenfalls substituiertes Heteroarylalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryloxyalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, -NR7R8, -NR7COR8, -NR7CSR8, -NR7SO2R8, -N(SO2R7)(SO2R8), -COR7, -CONR7R8, -AlkylCONR7R8, -CR7NR8, -COOR7, -OCOR7, -SR7, -SOR7, -SO2R7, -AlkylSR7, -AlkylSOR7, -AlkylSO2R7, -OSO2R7, -SO2NR7R8, -CSNR7R8, -SiR7R8R9, -OCH2CO2R7, -OCH2CH2CO2R7, -CONR7SO2R8, -AlkylCONR7SO2R8, -NHCONR7R8 oder -NHCSNR7R8 sind;

R1 (wenn an ein Stickstoffatom gebunden) Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkylcycloalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl, gegebenenfalls substituiertes Heteroarylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryloxyalkyl, Halogenalkyl, Hydroxy, Cyano, Nitro, -NR7R8, -NR7COR8, NR7CSR8, -NR7COOR8, -NR7SO2R8, -N(SO2R7)(SO2R8), -COR7, -CONR7R8, -AlkylCONR7R8, -CR7NR8, -COOR7, -OCOR7, -SOR7, -SO2R7, -AlkylSR7, -AlkylSOR7, -AlkylSO2R7, -OSO2R7, -SO2NR7NR8, -SR7, -SOR7, -SO2R7, -CSNR7R8, -SiR7R8R7, -OCH2CO2R7, -OCH2CH2CO2R7, -CONR7SO2R8, -AlkylCONR7SO2R8, -NHCOR7R8 oder -NHCSR7R8 ist; und

R7, R8 und R9 jeweils unabhängig Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogen oder Hydroxy sind.

[0006] Wir möchten erläutern, daß allein zur Erleichterung des Bezugs die Substituenten an der R-Gruppe gemäß ihrer Position an dieser R-Gruppe benannt wurden. Zur Vermeidung von Zweifeln kann die S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe an jeder der durch R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden) bis R6 angegebenen Substituentenpositionen sein.

[0007] Wenn irgendeines aus R1 bis R9 eine Alkyl-Gruppe ist oder eine Alkyl-Einheit enthält, kann es gerad- oder verzweigtkettig sein und ist bevorzugt C1-6-Alkyl, noch mehr bevorzugt C1-4-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek-Butyl oder t-Butyl. Wenn die Alkyl-Gruppe als eine "Verbindungs"-Gruppe wirkt, d. h. R-Alkyl-, z. B. in R-AlkylSR7, sind C1-4-Alkyl oder C1-2-Alkyl besonders bevorzugt.

[0008] Wenn irgendeines eins R1 bis R8 eine substituierte Alkyl-Gruppe ist oder eine substituierte Alkyl-Einheit enthält, kann es einen oder mehrere Substituenten umfassen, ausgewählt aus Halogen, Nitro, Cyano, -COOR7 oder einem Salz davon, Hydroxy, Alkoxy, Alkoxyimino, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Amino, Mono- oder Dialkylamino, Acylamido (bevorzugt C1-6-Acylamido), Alkansulfonyl und Arylsulfonyl, die selbst mit Halogen, Alkoxy oder Nitro substituiert sein können.

[0009] Wenn irgendeines aus R1 bis, R8 eine Alkenyl- oder Alkinyl-Gruppe ist oder eine Alkenyl- oder Alkinyl-Einheit enthält, kann es gerad- oder verzweigtkettig sein und ist bevorzugt C2-6-Alkenyl oder C2-6-Alkinyl, noch mehr bevorzugt C2-4-Alkenyl oder C2-4-Alkinyl, z. B. Vinyl, Allyl, But-3-enyl, 3-Methyl-but-3-enyl, Ethinyl oder Propargyl.

[0010] Wenn irgendeines aus R1 bis R8 eine substituierte Alkenyl-Gruppe ist oder eine substituierte Alkenyl-Einheit enthält, kann es einen oder mehrere Substituenten umfassen, ausgewählt aus Halogen, COOR7 oder einem Salz davon, Hydroxy, Nitro und Cyano.

[0011] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 eine Cycloalkyl- oder Alkylcycloalkyl-Gruppe ist oder eine Cycloalkyl- oder Alkylcycloalkyl-Einheit enthält, ist es bevorzugt C3-6-Cycloalkyl oder C4-7-Alkylcycloalkyl, z. B. Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Methylcyclopropyl.

[0012] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 eine Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkinyloxyoder Alkoxyalkyl-Gruppe ist oder eine solche Einheit enthält, ist es bevorzugt C1-6-Alkoxy, z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sek-Butoxy und t-Butoxy; C2-6-Alkenyloxy, z. B. Vinyloxy, Allyloxy, But-3-enyloxy und 3-Methyl-but-3-enyloxy; C2-6-Alkenyloxy, z. B. Propargyloxy; C2-6-Monoalkoxyalkyl, z. B. Methoxymethyl, Methoxyethyl und Ethoxymethyl; oder C3-6-Dialkoxyalkyl, z. B. Dimethoxymethyl und Diethoxymethyl.

[0013] Wenn irgendeines aus R1 bis R9 Aryl ist oder eine Aryl-Einheit enthält, ist es bevorzuge: C6-10-Aryl, besonders bevorzugt ist es Phenyl. Wenn irgendeines aus R1 bis R9 Arylalkyl ist, ist es bevorzugt C6-10-Aryl-methyl oder C6-10-Aryl-ethyl, noch mehr bevorzugt Benzyl oder Phenethyl.

[0014] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 Heteroaryl ist oder eine Heteroaryl-Einheit enthält, ist es bevorzugt ein 5- oder 6-gliedriger Ring, der wenigstens ein O-, N- oder S-Atom als Heteroatom enthält, z. B. Pyridin, Pyrrol, Pyrazin, Furan oder Thiophen. Wenn irgendeines aus R1 bis R6 Heteroarylalkyl ist, ist es bevorzugt Heteroaryl-Cl-2-alkyl.

[0015] Wenn irgendeines aus R1 bis R9 eine substituierte Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkyl-Gruppe ist, kann es einen oder mehrere Substituenten umfassen, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogen, Hydroxy, COOR7 (oder einem Salz davon), Aminosulfonyl, Cyano oder Nitro. Beispiele für diese Gruppen sind 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Aminosulfonylphenyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 3-Trifluormethylbenzyl, 4-Trifluormethylbenzyl, 4-Nitrobenzyl und 4-Methylbenzyl.

[0016] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 eine Aryloxy- oder Arylalkoxy-Gruppe ist, ist es bevorzugt Phenoxy, Benzyloxy oder Phenethoxy.

[0017] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 eine substituierte Aryloxy-, Arylalkoxy-, Heteroaryloxy- oder Heteroarylalkoxy-Gruppe ist, kann es einen oder mehrere Substituenten umfassen, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Hydroxy, Cyano oder Nitro. Beispiele für diese Gruppen sind 4-Methylphenoxy, 4-Chlorphenoxy, 4-Fluorphenoxy, 4-Nitrophenoxy, 3-Trifluormethylphenoxy, 4-Trifluormethylphenoxy, 4-Chlorbenzyloxy, 4-Fluorbenzyloxy, 3-Trifluormethylbenzyloxy, 4-Trifluormethylbenzyloxy, 4-Nitrobenzyloxy und 4-Metliylbenzyloxy.

[0018] Wenn irgendeines aus R1 bis R9 Halogen ist oder eine Halogen-Einheit enthält, ist es bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Jod. Noch mehr bevorzugt ist es Fluor, Chlor oder Brom.

[0019] Wenn irgendeines aus R1 bis R9 eine Halogenalkyl-, Halogenalkenyloder Halogenalkinyl-Gruppe ist, kann es ein oder mehrere Halogenatome enthalten, bevorzugt Chlor, Fluor oder Brom. Beispiele für diese Gruppen sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2-Fluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl, 2,2-Difluorethenyl, 3,3-Dichlorprop-2-enyl, 2-Chlorprop-2-enyl, 3,4,4-Trifluorbut-3-enyl, 4-Fluorbut-3-enyl, 4,4-Difluorbut-3-enyl und 3-Methyl-4,4-difluorbut-3-enyl.

[0020] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 eine Halogenalkoxy-Gruppe, eine Halogenalkenyloxy-Gruppe oder eine Halogenalkinyloxy-Gruppe ist, kann es ein oder mehrere Halogenatome enthalten, bevorzugt Chlor, Fluor

oder Brom. Beispiele für die bevorzugten C1-6-Alkoxy-, C2-6-Alkenyloxy- und C2-6-Alkinyloxy-Gruppen sind Trichlormethoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Pentafluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2-Difluorethenyloxy, 3,4,4-Trifluorbut-3-enyloxy, 4-Fluorbut-3-enyloxy, 4,4-Difluorbut-3-enyloxy, 3-Methyl-4,4-difluorbut-3-enyloxy, 2-Chlorprop-2-enyloxy und 3,3-Dichlorprop-2-enyloxy.

[0021] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -NR7R8 ist, ist es bevorzugt -NH2; eine Monoalkylamino-Gruppe, z. B. Methylamino und Ethylamino; oder eine Dialkylamino-Gruppe, z. B. Dimethylamino und Diethylamino.

[0022] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -NR7COR8 ist, ist es bevorzugt -NHCHO; eine C2-6-Acylamino-Gruppe, z. B. -NHCOCH3, -NHCOC2H5; oder Benzamido, das mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein kann, ausgewählt aus Halogen, z. B. Chlor, Fluor und Brom; Alkyl, z. B. Methyl und Ethyl; Alkoxy, z. B. Methoxy und Ethoxy; Halogenalkyl, z. B. Chlormethyl, Fluormethyl, Trifluormethyl und 2,2,2-Trifluorethyl; Halogenalkoxy, z. B. Trifluormethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy; Hydroxy; Cyano und Nitro.

[0023] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 -NR7CSR8 ist, sind R7 und R8 bevorzugt Alkyl, z. B. Methyl und Ethyl.

[0024] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -NR7SO2R8 ist, ist es bevorzugt eine Alkansulfonamido-Gruppe, z. B. -NHSO2CH3 und -NHSO2C2H5.

[0025] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -N(SO2R7)(SO2R8) ist, ist es bevorzugt eine Di-(alkansulfonyl)amino-Gruppe, z. B. -N(SO2CH3)2 und -N(SO2C2H5)2.

[0026] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -COR7 ist, ist es bevorzugt eine C1-6-Acyl-Gruppe; oder eine gegebenenfalls substituierte Benzoyl-Gruppe. Das Benzoyl kann mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein, ausgewählt aus Halogen, z. B. Chlor, Fluor und Brom; Alkyl, z. B. Methyl und Ethyl; Alkoxy, z. B. Methoxy und Ethoxy; Halogenalkyl, z. B. Chlormethyl, Fluormethyl, Trifluormethyl und 2,2,2-Trifluorethyl; Halogenalkoxy, z. B. Trifluormethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy; Hydroxy; Cyano und Nitro. Beispiele für bevorzugte -COR7-Gruppen sind Acetyl, Propionyl, n-Butanoyl, 4-Chlorbenzoyl, 4-Fluorbenzoyl, 4-Brombenzoyl, 4-Methylbenzoyl und 4-Trifluormethylbenzoyl.

[0027] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -CONR7R8 ist, ist es bevorzugt -CONH2; eine N-Alkyl-carboxamido-Gruppe, z. B. -CONHCH3, -CONHC2H5 und -CONHCH2CH2CH3; oder eine N,N-Dialkyl-carboxamido-Gruppe, z. B. -CON(CH3)2, -CON(CH3)C2H5) und -CON(C2H5)2.

[0028] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -AlkylCONR7R8 ist, ist es bevorzugt -C1-4-Alkyl-CONR7R8.

[0029] Wenn eines oder mehrere aus R1 bis R6 die Gruppe -CR7NR8 ist, ist es bevorzugt -CH=NOH.

[0030] Wenn eines aus R1 bis R6 die Gruppe -COOR7 ist, ist es bevorzugt -COOH; eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, z. B. Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl; oder eine Halogenalkenyloxycarbonyl-Gruppe, z. B. 3,4,4-Trifluorbut-3-enyloxycarbonyl, 4-Fluorbut-3-enyloxycarbonyl, 4,4-Difluorbut-3-enyloxycarbonyl und 3-Methyl-4,4-difluorbut-3-enyloxycarbonyl.

[0031] wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -COOR7 ist, ist es bevorzugt eine C2-6-Acyloxy-Gruppe, z. B. -OCOCH3 und -OCOC2H5; oder eine gegebenenfalls substituierte Benzoyloxy-Gruppe. Die Benzoyloxy-Gruppe kann einen oder mehrere Substituenten umfassen, ausgewählt aus Halogen, z. B. Chlor, Fluor und Brom; Alkyl, z. B. Methyl und Ethyl; Alkoxy, z. B. Methoxy und Ethoxy; Halogenalkyl, z. B. Chlormethyl, Fluormethyl, Trifluormethyl und 2,2,2-Trifluorethyl; Halogenalkoxy, z. B. Trifluormethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy; Hydroxy; Cyano; und Nitro.

[0032] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -SR7 ist, ist R7 bevorzugt Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl. Beispiele für die bevorzugten C1-6-Alkylthio- (wobei C1-4-Alkyl besonders bevorzugt ist), C2-6-Alkenylthio- oder C2-6-Alkinylthio-Gruppen sind Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, Isobutylthio, sek-Butylthio, t-Butylthio, Allylthio, But-3-enylthio, 3-Methylbut-3-enylthio und Propargylthio. Beispiele für die bevorzugten C1-6-Halogenalkylthio- (wobei C1-4-Alkyl besonders bevorzugt ist), C2-6-Halogenalkenylthio- oder C2-6-Halogenalkinylthio-Gruppen sind Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trichlormethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 3-Fluor-n-propylthio, Pentafluorethylthio, 2-Chlorprop-2-enylthio, 3,3-Dichlorprop-2-enylthio, 3,4,4-Trifluorbut-3-enylthio, 4-Fluorbut-3-enylthio, 4,4-Difluorbut-3-enylthio und 3-Methyl-4,4-difluorbut-3-enylthio. Ein Beispiel für die bevorzugten C6-10-arylthio- und C6-10-Aryl-Cl-2-alkylthio-Gruppen ist 3-Trifluormethylbenzylthio.

[0033] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -SOR7 ist, ist es bevorzugt eine Alkansulfinyl-, Alkenylsulfinyl- oder Alkinylsulfinyl-Gruppe, z. B. Methansulfinyl oder Ethansulfinyl; oder eine Halogenalkynsulfinyl-, Halogenalkenylsulfinyl- oder Halogenalkinylsulfinyl-Gruppe, z. B. Trifluormethansulfinyl. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist -SOR7 bevorzugt -SOF, -SOBr oder -SOCl.

[0034] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -SO2R7 ist, ist es bevorzugt eine Alkansulfonyl-, Alkenylsulfonyl-, Alkinylsulfonyl-, Halogenalkansulfonyl-, Halogenalkenylsulfonyl-, Halogenalkinylsulfonyl-Gruppe;

oder eine gegebenenfalls substituierte Benzolsulfonyl-Gruppe. Die Benzolsulfonyl-Gruppe kann einen oder mehrere Substituenten umfassen, ausgewählt aus Halogen, z. B. Chlor, Fluor und Brom; Alkyl, z. B. Methyl und Ethyl; Alkoxy, z. B. Methoxy und Ethoxy; Halogenalkyl, z. B. Chlormethyl, Fluormethyl, Trifluormethyl und 2,2,2-Trifluorethyl; Halogenalkoxy, wie Trifluormethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy; Hydroxy; Cyano und Nitro. Beispiele für solche Gruppen sind Methansulfonyl, Ethansulfonyl, Trifluormethansulfonyl und 4-Methylberizolsulfonyl. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist -SO2R7 bevorzugt -SO2F, -SO2Br oder -SO2Cl.

[0035] Es wird somit ersichtlich sein, daß die R-Gruppe der Formel (III) bis (VII) und (IX) bis (XXI) mehr als eine -S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe umfassen kann. Bevorzugt enthält die R-Gruppe einen oder zwei solcher Substituenten.

[0036] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -OSO2R7 ist, ist es bevorzugt eine Alkansulfonyloxy-Gruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Benzolsulfonyloxy-Gruppe. Die Benzolsulfonyl-Gruppe kann mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein, ausgewählt aus Halogen, z. B. Chlor, Fluor und Brom; Alkyl, z. B. Methyl und Ethyl; Alkoxy, z. B. Methoxy und Ethoxy; Halogenalkyl, z. B. Chlormethyl, Fluormethyl, Trifluormethyl und 2,2,2-Trifluorethyl; Halogenalkoxy, z. B. Trifluormethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy; Hydroxy; Cyano; und Nitro.

[0037] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -SO2NR7R8 ist, ist es bevorzugt -SO2NH2; eine Alkylaminosulfonyl-Gruppe, z. B. -SO2NHCH3 und -SO2NHC2H5; oder eine Dialkylaminosulfonyl-Gruppe, z. B. -SO2N(CH3)2 und -SO2N(C2H5)2.

[0038] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -CSNR7R8 ist, ist es bevorzugt -CSNH2, -CSNHCH3 oder -CSN(CH3)2.

[0039] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -SiR7R8R9 ist, ist es bevorzugt eine Trialkylsilyl-Gruppe, z. B. Trimethylsilyl und Triethylsilyl.

[0040] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -OCH2CO2R7 ist, ist es bevorzugt eine Alkoxycarbonylmethoxy-Gruppe, z. B. Methoxycarbonylmethoxy und Ethoxycarbonylmethoxy.

[0041] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -OCH2CH2CO2R7 ist, ist es bevorzugt eine Alkoxycarbonylethoxy-Gruppe, z. B. Methoxycarbonylethoxy und Ethoxycarbonylethoxy.

[0042] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 die Gruppe -CONR7SO2R8 ist, ist es bevorzugt eine N-Alkansulfonylcarboxamido-Gruppe oder eine N-Alkyl-N-alkansulfonylcarboxamido-Gruppe, z. B. N-(Methansulfonyl)carboxamido und N-Methyl-N-(methansulfonyl)carboxamido.

[0043] Wenn eines oder mehrere aus R1 bis R6 die Gruppe -AlkylCONR7SO2R8 ist, sind R7 und R8 bevorzugt Alkyl-Gruppen, z. B. Ethyl und Methyl. Wenn irgendeines aus R1 bis R6 -NHCONR7R8 ist, sind R7 und R8 bevorzugt Alkyl-Gruppen, z. B. Ethyl und Methyl.

[0044] Wenn irgendeines aus R1 bis R6 -NHCSNR7R8 ist, sind R7 und R8 bevorzugt Alkyl-Gruppen, z. B. Ethyl und Methyl.

[0045] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden) bis R6 jeweils unabhängig Wasserstoff; Nitro; Halogen; Cyano; -CH=NOH; C1-4-Alkyl; C1-4-Halogenalkyl; C1-4-Alkenyl; C1-4-Halogenalkenyl; Cyclopropyl; Hydroxy; C1-4-Alkoxy; C2-4-Alkoxyalkyl; -COOH; C2-4-Alkoxycarbonyl; C2-4-Halogenalkenyloxycarbonyl; -CONH2; Mono- oder Di-C1-2-alkylminocarbonyl; C2-4-Alkancarbonyl; -CONHSO2-C1-4-Alkyl, bevorzugt -CONHSO2CH3; Phenyl, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl, C1-4-Alkoxy oder Aminosulfonyl ausgewählt sind; Benzyl, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy ausgewählt sind; Phenoxy, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen, Cyano, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy ausgewählt sind; Amino, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit C1-4-Alkyl-Gruppen; -SH; C1-4-Alkylthio; Benzylthio, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen oder C1-4-Halogenalkyl ausgewählt sind; C1-4-Alkenylthio; C2-4-Halogenalkenylthio; eine zweite S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe; C1-4-Alkansulfonyl; C1-4-Halogenalkansulfonyl; Fluarsulfonyl; Mono- oder Di-C1-4-Alkylsulfamoyl; eine 5- oder 6-gliedrige Heteroaryl-Gruppe, z. B. Furyl, Pyrazinyl, Pyridinyl oder Thienyl, gegebenenfalls substituiert mit Halogen; oder ein beliebiges benachbartes Paar bildet einen kondensierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder -heterocyclischen Ring; und

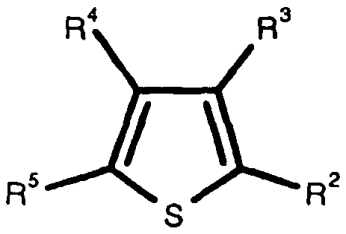
[0046] R1 (wenn an ein Stickstoffatom gebunden) ist Wasserstoff; Nitro; Cyano; -CH=NOH; C1-4-Alkyl; C1-4-Halogenalkyl; Cyclopropyl; Hydroxy; -COOH; C2-4-Alkoxycarbonyl; C2-4-Halogenalkenyloxycarbonyl; -CONH2; Mono- oder Di-C1-2-alkylaminocarbonyl; C2-4-Alkancarbonyl; -CONHSO2-C1-4-Alkyl, bevorzugt -CONHSO2CH3; Phenyl, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl, C1-4-Alkoxy oder Aminosulfonyl ausgewählt sind; Benzyl, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy ausgewählt sind; Phenoxy, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen, Cyano, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy ausgewählt sind; Amino, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit C1-4-Alkyl-Gruppen; -SH; C1-4-Alkylthio; Benzylthio, das gegebenenfalls mono- oder di-substituiert ist mit Gruppen, die unabhängig ausgewählt: sind aus Halogen oder C1-4-Halogenalkyl; C1-4-Alke-

nylthio; C2-4-Halogenalkenylthio; eine zweite S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe; C1-4-Alkansulfonyl; C1-4-Halogenalkansulfonyl; Fluorsulfonyl; Mono- oder Di-C1-4-alkylsulfamoyl; eine 5- oder 6-gliedrige Heteroaryl-Gruppe, z. B. Furyl, Pyrazinyl, Pyridinyl oder Thienyl, gegebenenfalls substituiert mit Halogen.

[0047] Die folgenden Tabellen geben Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen an.

[0048] Die folgenden Verbindungen und Beispiele bilden keinen Bestandteil der Erfindung, sondern stellen Stand der Technik dar: Verbindungen III.10, III.11, III.12, XVII.7. XVIII.1, XVIII.2, XVIII.3, XVIII.4, XVIII.5, XVIII.6, XIX.1., XX.251, XX.252 und XX.253 und Beispiel III.7 (nur Punkte (ii) und (ii)), Beispiel XVII.l (nur Punkt (iv)) und Beispiel XVIII.1.

[0049] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (III) sind in Tabelle III angegeben.



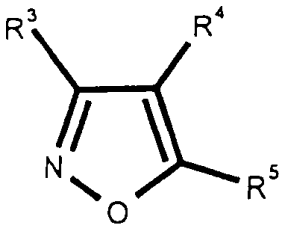
(III)

TABELLE III

Nr.	R2	R3	R4	R5
III.1	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-H
III.2	2-SOCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-H
III.3	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-H
III.4	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CHO
III.5	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CH2OH
III.6	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	(E) 5-CH=NOH
III.7	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	(Z) 5-CH=NOH
III.8	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CN
III.9	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-COCH3
III.10 *	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
III.11 *	2-SOCH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
III.12 *	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=CH-CH=CH-	

* Verbindungen stellen Stand der Technik dar

[0050] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (IV) sind in Tabelle IV dargestellt.



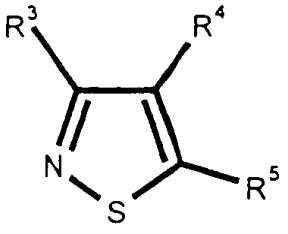
(IV)

TABELLE IV

Nr.	R3	R4	R5
IV.1	3-C6H5	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.2	3-C6H5	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IV.3	3-C6H5	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IV.4	3-CN	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2

IV.5	3-Cl	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.6	3-CF3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.7	3-CH3	4-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.8	3-CH3	4-COOCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.9	3-CH3	4-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.10	3-CH3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.11	3-H	4-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.12	3-H	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.13	3-H	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
IV.14	3-H	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IV.15	3-H	4-CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.16	3-H	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.17	3-H	4-NO2	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.18	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
IV.19	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
IV.20	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
IV.21	3-SCH2CH2CH=CF2	4-Cl	5-H
IV.22	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IV.23	3-(5-Cl-Fur-2-yl)	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.24	3-(5-Cl-Fur-2-yl)	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IV.25	3-(Thien-2-yl)	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IV.26	3-(Thien-2-yl)	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2

[0051] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (V) sind in Tabelle V angegeben.

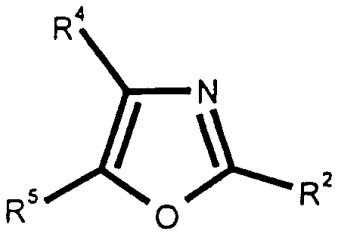


(V)

TABELLE V

Nr.	R3	R4	R5
V.1	3-CF3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
V.2	3-Cl	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
V.3	3-Cl	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
V.4	3-Cl	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
V.5	3-H	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
V.6	3-H	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
V.7	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
V.8	3-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-CF3
V.9	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
V.10	3-NO2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
V.11	3-SCH2CH2CH=CF2	4-Cl	5-H
V.12	3-SCH2CH2CH=CF2	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
V.13	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
V.14	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
V.15	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
V.16	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl

[0052] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (VI) sind in Tabelle VI angegeben.



(VI)

TABELLE VI

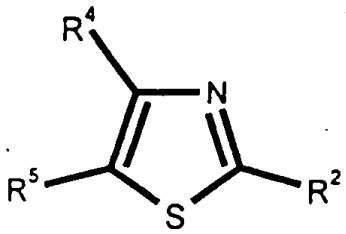
Nr.	R2	R4	R5
VI.1	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H
VI.2	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H
VI.3	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-H
VI.4	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CF3	5-H
VI.5	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CF3	5-H
VI.6	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-H
VI.7	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CN	5-H
VI.8	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CONH2	5-H
VI.9	2-SCH2CH2CH=CF2	4-COOCH2CH3	5-H
VI.10	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-COOCH2CH3	5-H
VI.11	2-SCH2CH2CH=CF2	4-COOH	5-H
VI.12	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-Br
VI.13	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
VI.14	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
VI.15	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-Cl
VI.16	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-Cl
VI.17	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-F
VI.18	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
VI.19	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
VI.20	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
VI.21	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CF3
VI.22	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
VI.23	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
VI.24	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
VI.25	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CN
VI.26	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CN
VI.27	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CN
VI.28	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOCH2CH3

VI.29	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOCH2CH3
VI.30	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOCH2CH3
VI.31	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CF3	5-COOCH2CH3
VI.32	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOCH3
VI.33	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOCH3
VI.34	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOCH3
VI.35	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOH
VI.36	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CF3	5-COOH
VI.37	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOH
VI.38	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CONHSO2CH3
VI.39	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CONH2
VI.40	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CONH2
VI.41	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CONH2
VI.42	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-NO2
VI.43	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-NO2
VI.44	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-NO2
VI.45	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2F
VI.46	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2F
VI.47	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2NH2
VI.48	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2NH2
VI.49	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-Br
VI.50	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
VI.51	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
VI.52	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
VI.53	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-CF3
VI.54	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-Cl
VI.55	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-Cl
VI.56	2-H	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-Cl
VI.57	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
VI.58	2-CH3	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
VI.59	2-CH3	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-CN

VI.60	2-CH3	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CN
VI.61	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CONH2
VI.62	2-CH3	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CONH2
VI.63	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH3
VI.64	2-CH3	4-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
VI.65	2-CH3	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
VI.66	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-COOH
VI.67	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-F
VI.68	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-H
VI.69	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-H
VI.70	2-H	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H
VI.71	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-NO2
VI.72	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2F
VI.73	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NH2
VI.74	2-H	4-Br	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.75	2-H	4-C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.76	2-H	4-CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.77	2-H	4-CF3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.78	2-H	4-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.79	2-H	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.80	2-H	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.81	2-H	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.82	2-CH3	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.83	2-H	4-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.84	2-H	4-CONH2	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.85	2-H	4-CONH2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.86	2-CH3	4-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.87	2-H	4-COOCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.88	2-H	4-COOCH2CH3	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.89	2-H	4-COOCH2CH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.90	2-CH3	4-COOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2

VI.91	2-H	4-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.92	2-H	4-F	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.93	2-H	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.94	2-H	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.95	2-H	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.96	2-H	4-NO2	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.97	2-H	4-NO2	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.98	2-H	4-SO2F	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.99	2-H	4-SO2NH2	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.100	2-Br	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.101	2-C6H5	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.102	2-C6H5	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.103	2-C6H5	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.104	2-CF3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.105	2-CF3	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.106	2-Cl	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.107	2-CN	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.108	2-CN	4-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.109	2-CONH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.110	2-CONH2	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.111	2-CONH2	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.112	2-CONH2	4-CH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VI.113	2-COOCH2CH3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.114	2-COOCH3	4-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.115	2-COOH	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.116	2-F	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.117	2-F	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VI.118	2-NO2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.119	2-SO2F	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VI.120	2-SO2NH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2

[0053] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (VII) sind in Tabelle VII angegeben.



(VII)

TABELLE VII

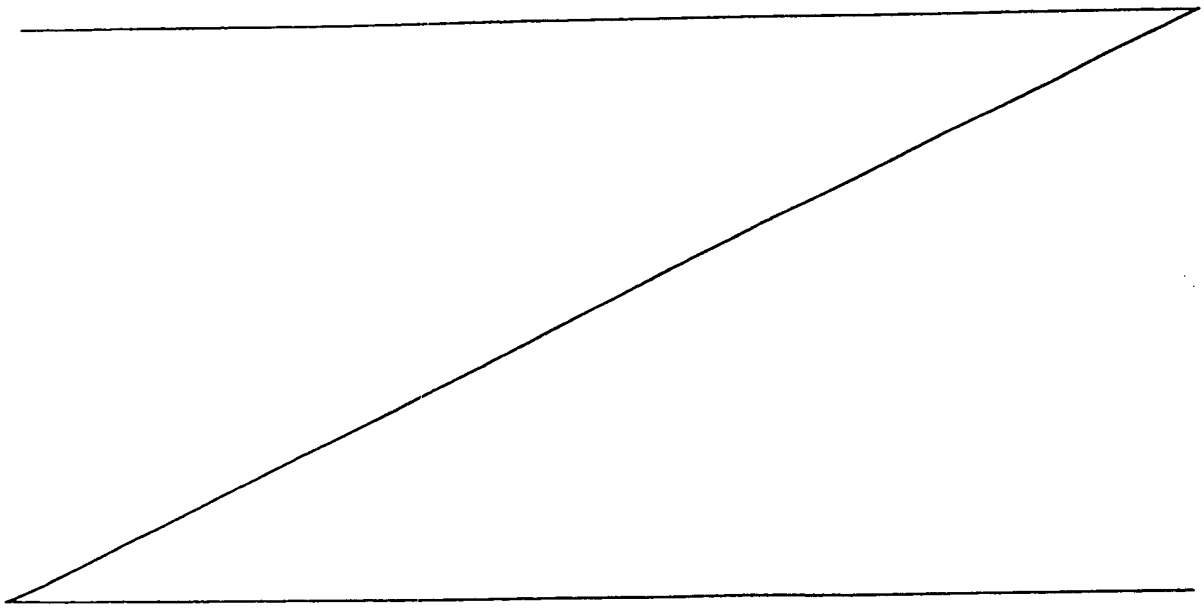
Nr.	R2	R4	R5
VII.1	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H
VII.2	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H
VII.3	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-H
VII.4	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CF3	5-H
VII.5	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CF3	5-H
VII.6	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CN	5-H
VII.7	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CONH2	5-H
VII.8	2-SCH2CH2CH=CF2	4-COOCH2CH3	5-H
VII.9	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-COOCH2CH3	5-H
VII.10	2-SCH2CH2CH=CF2	4-COOH	5-H
VII.11	2-SCH2CH2CH=CF2	4-COOCH2CH3	5-Br
VII.12	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-COOCH2CH3	5-Br
VII.13	2-SCH2CH2CH=CF2	4-COOH	5-Br
VII.14	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Br
VII.15	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Br
VII.16	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-Br
VII.17	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
VII.18	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
VII.19	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
VII.20	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CF3

VII.21	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CH3
VII.22	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CH3
VII.23	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-CH3
VII.24	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
VII.25	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
VII.26	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
VII.27	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-Cl
VII.28	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-Cl
VII.29	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
VII.30	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
VII.31	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
VII.32	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CN
VII.33	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CN
VII.34	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CN
VII.35	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CONH2
VII.36	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CONH2
VII.37	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-CONH2
VII.38	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOCH2CH3
VII.39	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOCH2CH3
VII.40	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOCH2CH3
VII.41	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOCH3
VII.42	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOCH3
VII.43	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOCH3
VII.44	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOH
VII.45	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-COOH
VII.46	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-F
VII.47	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-NO2
VII.48	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-NO2
VII.49	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-NO2
VII.50	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2F
VII.51	2-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2F

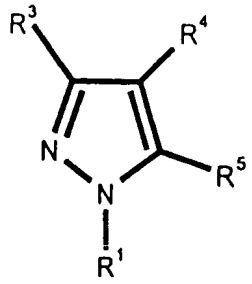
VII.52	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-SO2F
VII.53	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-SO2F
VII.54	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2NH2
VII.55	2-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-SO2NH2
VII.56	2-SCH2CH2CH=CF2	4-CH3	5-SO2N(CH2CH3)2
VII.57	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-H
VII.58	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-H
VII.59	2-H	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H
VII.60	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-Br
VII.61	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
VII.62	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
VII.63	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
VII.64	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-CF3
VII.65	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-Cl
VII.66	2-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-Cl
VII.67	2-H	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-Cl
VII.68	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
VII.69	2-CH3	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
VII.70	2-CH3	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-CN
VII.71	2-CH3	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CN
VII.72	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CONH2
VII.73	2-CH3	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CONH2
VII.74	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH3
VII.75	2-CH3	4-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
VII.76	2-CH3	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
VII.77	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-COOH
VII.78	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-F
VII.79	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-NO2
VII.80	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2F
VII.81	2-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NH2
VII.82	2-H	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2

VII.83	2-H	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.84	2-H	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.85	2-H	4-Br	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.86	2-H	4-C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.87	2-H	4-CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.88	2-H	4-CF3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.89	2-H	4-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.90	2-H	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.91	2-H	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.92	2-H	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.93	2-CH3	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.94	2-H	4-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.95	2-H	4-CONH2	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.96	2-H	4-CONH2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.97	2-CH3	4-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.98	2-H	4-COOCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.99	2-H	4-COOCH2CH3	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.100	2-H	4-COOCH2CH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.101	2-CH3	4-COOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.102	2-H	4-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.103	2-H	4-F	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.104	2-H	4-NO2	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.105	2-H	4-NO2	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.106	2-H	4-SO2F	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.107	2-H	4-SO2NH2	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.108	2-Br	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.109	2-C6H5	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.110	2-C6H5	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.111	2-C6H5	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.112	2-CF3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.113	2-CF3	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2

VII.114	2-Cl	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.115	2-Cl	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.116	2-Cl	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.117	2-CN	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.118	2-CN	4-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.119	2-CONH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.120	2-CONH2	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.121	2-CONH2	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.122	2-CONH2	4-CH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
VII.123	2-COOCH2CH3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.124	2-COOCH3	4-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.125	2-COOH	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.126	2-F	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.127	2-F	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
VII.128	2-NH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.129	2-NO2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.130	2-O(4-CN-C6H4)	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.131	2-SO2F	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.132	2-SO2NH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.133	2-S-(2)-(5-Cl-Thiazol)	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
VII.134	2-SCH2CH2CH=CF2	4-Dihydro	5-Dihydro



Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (IX) sind in Tabelle IX angegeben.



(IX)

TABELLE IX

Nr.	R1	R3	R4	R5
IX.1	1-CH3	3-H	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.2	1-CH3	3-H	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.3	1-CH3	3-H	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.4	1-CH3	3-Cl	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.5	1-CH3	3-Cl	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.6	1-CH3	3-Cl	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.7	1-CH3	3-COOC2H5	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.8	1-CH3	3-COOC2H5	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.9	1-CH3	3-COOC2H5	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.10	1-CH3	3-COOH	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2

IX.11	1-CH3	3-COOH	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.12	1-CH3	3-COOH	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.13	1-CH3	3-CONH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.14	1-CH3	3-CONH2	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.15	1-CH3	3-CONH2	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.16	1-CH3	3-CN	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.17	1-CH3	3-CN	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.18	1-CH3	3-CN	4-H	5-SO2CH2CH2CH-CF2
IX.19	1-CH3	3-SO2F	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.20	1-CH3	3-SO2F	4-H	5-SOCH2CH2CH-CF2
IX.21	1-CH3	3-SO2F	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.22	1-CH3	3-SO2NH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.23	1-CH3	3-SO2NH2	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.24	1-CH3	3-SO2NH2	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.25	1-CH3	3-H	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.26	1-CH3	3-H	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.27	1-CH3	3-H	4-H	5-SO2CH2CH=CF2
IX.28	1-CH3	3-H	4-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.29	1-CH3	3-H	4-Cl	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.30	1-CH3	3-H	4-Cl	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.31	1-CH3	3-H	4-Br	5-SCH2CH2CH=CF2

IX.32	1-CH3	3-H	4-Br	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.33	1-CH3	3-H	4-Br	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.34	1-CH3	3-H	4-COOC2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.35	1-CH3	3-H	4-COOC2H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.36	1-CH3	3-H	4-COOC2H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.37	1-CH3	3-H	4-COOCH(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.38	1-CH3	3-H	4-COOCH(CH3)2	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.39	1-CH3	3-H	4-COOCH(CH3)2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.40	1-CH3	3-H	4-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.41	1-CH3	3-H	4-COOH	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.42	1-CH3	3-H	4-COOH	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.43	1-CH3	3-H	4-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.44	1-CH3	3-H	4-CONH2	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.45	1-CH3	3-H	4-CONH2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.46	1-CH3	3-H	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.47	1-CH3	3-H	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.48	1-CH3	3-H	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.49	1-CH3	3-H	4-SO2F	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.50	1-CH3	3-H	4-SO2F	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.51	1-CH3	3-H	4-SO2F	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.52	1-CH3	3-H	4-SO2NH2	5-SCH2CH2CH=CF2

IX.53	1-CH3	3-H	4-SO2NH2	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.54	1-CH3	3-H	4-SO2NH2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.55	1-CH3	3-CH3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.56	1-CH3	3-CH3	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.57	1-CH3	3-CH3	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.58	1-CH3	3-CH3	4-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.59	1-CH3	3-CH3	4-Cl	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.60	1-CH3	3-CH3	4-Cl	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.61	1-CH3	3-CH3	4-I	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.62	1-CH3	3-CH3	4-I	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.63	1-CH3	3-CH3	4-I	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.64	1-CH3	3-CH3	4-COOC2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.65	1-CH3	3-CH3	4-COOC2H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.66	1-CH3	3-CH3	4-COOC2H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.67	1-CH3	3-CH3	4-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.68	1-CH3	3-CH3	4-COOH	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.69	1-CH3	3-CH3	4-COOH	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.70	1-CH3	3-CH3	4-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.71	1-CH3	3-CH3	4-CONH2	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.72	1-CH3	3-CH3	4-CONH2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.73	1-CH3	3-CH3	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2

IX.74	1-CH3	3-CH3	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.75	1-CH3	3-CH3	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.76	1-CH3	3-CH3	4-SO2F	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.77	1-CH3	3-CH3	4-SO2F	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.78	1-CH3	3-CH3	4-SO2F	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.79	1-CH3	3-CH3	4-SO2NH2	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.80	1-CH3	3-CH3	4-SO2NH2	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.81	1-CH3	3-CH3	4-SO2NH2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.82	1-CH3	3-CH3	4-NO2	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.83	1-CH3	3-CH3	4-NO2	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.84	1-CH3	3-CH3	4-NO2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.85	1-CH3	3-CF3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.86	1-CH3	3-CF3	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.87	1-CH3	3-CF3	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.88	1-CH3	3-C6H5	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.89	1-CH3	3-C6H5	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.90	1-CH3	3-C6H5	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.91	1-CH3	3-C6H5	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.92	1-CH3	3-C6H5	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.93	1-CH3	3-C6H5	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.94	1-CH3	3-SCH2CH2CH=CF2	4-CN	5-H

IX.95	1-CH3	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-CN	5-H
IX.96	1-CH3	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-CN	5-H
IX.97	1-CH3	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
IX.98	1-CH3	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
IX.99	1-CH3	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-Cl
IX.100	1-CH3	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
IX.101	1-CH3	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
IX.102	1-CH3	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-CN
IX.103	1-CH3	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOC2H5
IX.104	1-CH3	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOC2H5
IX.105	1-CH3	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-COOC2H5
IX.106	1-CH3	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CF3
IX.107	1-CH3	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CF3
IX.108	1-CH3	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-CF3
IX.109	1-CH2COOH	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CH3
IX.110	1-CH2COOH	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-CH3
IX.111	1-CH2COOH	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-CH3
IX.112	1-CH2COOC2H5	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
IX.113	1-CH2COOC2H5	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
IX.114	1-CH2COOC2H5	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-C6H5
IX.115	1-CH2CN	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-(2-Thienyl)

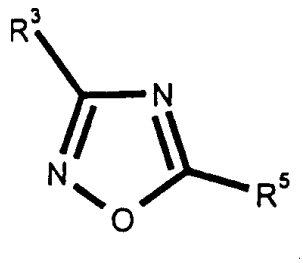
IX.116	1-CH2CN	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-(2-Thienyl)
IX.117	1-CH2CN	3-SO2CH2CH2C=CF2	4-H	5-(2-Thienyl)
IX.118	1-C6H5	3-H	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.119	1-C6H5	3-H	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.120	1-C6H5	3-H	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.121	1-C6H5	3-H	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.122	1-C6H5	3-H	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.123	1-C6H5	3-H	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.124	1-C6H5	3-H	4-COOC2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.125	1-C6H5	3-H	4-COOC2H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.126	1-C6H5	3-H	4-COOC2H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.127	1-C6H5	3-H	4-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.128	1-C6H5	3-H	4-COOH	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.129	1-C6H5	3-H	4-COOH	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.130	1-C6H5	3-H	4-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.131	1-C6H5	3-H	4-Cl	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.132	1-C6H5	3-H	4-Cl	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.133	1-C6H5	3-H	4-SO2F	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.134	1-C6H5	3-H	4-SO2F	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.135	1-C6H5	3-H	4-SO2F	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.136	1-C6H5	3-CH3	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2

IX.137	1-C6H5	3-CH3	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.138	1-C6H5	3-CH3	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.139	1-C6H5	3-CH3	4-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.140	1-C6H5	3-CH3	4-CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.141	1-C6H5	3-CH3	4-CN	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.142	1-C6H5	3-CH3	4-COOC2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.143	1-C6H5	3-CH3	4-COOC2H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.144	1-C6H5	3-CH3	4-COOC2H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.145	1-C6H5	3-CH3	4-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.146	1-C6H5	3-CH3	4-COOH	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.147	1-C6H5	3-CH3	4-COOH	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.148	1-C6H5	3-CH3	4-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.149	1-C6H5	3-CH3	4-Cl	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.150	1-C6H5	3-CH3	4-Cl	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.151	1-C6H5	3-CH3	4-SO2F	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.152	1-C6H5	3-CH3	4-SO2F	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.153	1-C6H5	3-CH3	4-SO2F	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.154	1-C6H5	3-Cl	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.155	1-C6H5	3-Cl	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.156	1-C6H5	3-Cl	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.157	1-C6H5	3-COOC2H5	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2

IX.158	1-C6H5	3-COOC2H5	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.159	1-C6H5	3-COOC2H5	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.160	1-C6H5	3-COOH	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.161	1-C6H5	3-COOH	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.162	1-C6H5	3-COOH	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.163	1-C6H5	3-CONH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.164	1-C6H5	3-CONH2	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.165	1-C6H5	3-CONH2	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.166	1-C6H5	3-CN	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.167	1-C6H5	3-CN	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.168	1-C6H5	3-CN	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.169	1-C6H5	3-SO2F	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.170	1-C6H5	3-SO2F	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.171	1-C6H5	3-SO2F	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.172	1-C6H5	3-SO2NH2	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2
IX.173	1-C6H5	3-SO2NH2	4-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
IX.174	1-C6H5	3-SO2NH2	4-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
IX.175	1-CH3	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
IX.176	1-CH3	3-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-CN
IX.177	1-CH3	3-H	4-SO2CH2CH2C=CF2	5-CN
IX.178	1-CH3	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-COOC2H5

IX.179	1-CH3	3-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-COOC2H5
IX.180	1-CH3	3-H	4-SO2CH2CH2C=CF2	5-COOC2H5
IX.181	1-CH3	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
IX.182	1-CH3	3-H	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-CF3
IX.183	1-CH3	3-H	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CF3
IX.184	1-CH3	3-CN	4-SCH2CH2CH=CF2	5-H
IX.185	1-CH3	3-CN	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-H
IX.186	1-CH3	3-CN	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H
IX.187	1-CH3	3-COOC2H5	4-SCH2CH2CH=CF2	5-H
IX.188	1-CH3	3-COOC2H5	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-H
IX.189	1-CH3	3-COOC2H5	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H
IX.190	1-CH3	3-CF3	4-SCH2CH2CH=CF2	5-H
IX.191	1-CH3	3-CF3	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-H
IX.192	1-CH3	3-CF3	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H

[0054] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (X) sind in Tabelle X angegeben.



(X)

TABELLE X

Nr.	R3	R5
X.1	3-c-C3H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.2	3-C≡CH	5-SCH2CH2CH=CF2
X.3	3-C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.4	3-C6H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.5	3-C6H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.6	3-CF2H	5-SCH2CH2CH=CF2
X.7	3-CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.8	3-CH(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.9	3-CH=CH2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.10	3-CH2Br	5-SCH2CH2CH=CF2
X.11	3-CH2C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.12	3-CH2C6H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.13	3-CH2CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.14	3-CH2CF3	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.15	3-CH2CF3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.16	3-CH2CH=CH2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.17	3-CH2CH2F	5-SCH2CH2CH=CF2
X.18	3-CH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.19	3-CH2CN	5-SCH2CH2CH=CF2
X.20	3-CH2CN	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.21	3-CH2CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2

X.22	3-CH2COOCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.23	3-CH2N(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.24	3-CH2NHCOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.25	3-CH2NHCOOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.26	3-CH2OCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.27	3-CH2OCH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.28	3-CH2OH	5-SCH2CH2CH=CF2
X.29	3-CH2OH	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.30	3-CH2SO2C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.31	3-CH2SO2C6H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.32	3-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.33	3-CH3	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.34	3-CH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.35	3-COC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.36	3-COCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.37	3-CON(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.38	3-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.39	3-CONHCH2C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.40	3-CONHCH2C6H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.41	3-CONHCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.42	3-CONHCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.43	3-CONHSO2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.44	3-COOC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.45	3-COOC6H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.46	3-COOC6H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.47	3-COOCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.48	3-COOCH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.49	3-COOCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.50	3-COOCH2CH2F	5-SCH2CH2CH=CF2
X.51	3-COOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.52	3-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
X.53	3-COSCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2

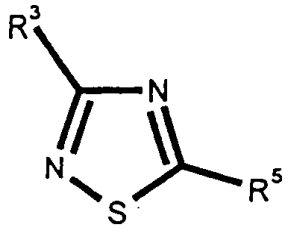
X.54	3-CSNH2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.55	3-H	5-SCH2CH2CH=CF2
X.56	3-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.57	3-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.58	3-N(SO2CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.59	3-NHCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.60	3-NHCHO	5-SCH2CH2CH=CF2
X.61	3-NHCOOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.62	3-NHCOCF3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.63	3-NHCOCF3	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.64	3-NHCOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.65	3-NHCOCH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.66	3-NHCSCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.67	3-NHCSNHCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.68	3-NHSO2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.69	3-OCF2CF2H	5-SCH2CH2CH=CF2
X.70	3-OCF3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.71	3-OCF3	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.72	3-OCH2C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.73	3-OCH2C6H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.74	3-OCH2CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.75	3-OCH2CF3	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.76	3-OCH2CF3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.77	3-OCH2CH=CCl2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.78	3-OCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.79	3-OCH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.80	3-OCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.81	3-OCH2CH2F	5-SCH2CH2CH=CF2
X.82	3-OCH2COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
X.83	3-OCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.84	3-OCOC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.85	3-OCOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2

X.86	3-OC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
X.87	3-OC6H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.88	3-OC6H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.89	3-OSO2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.90	3-OSO2CH3	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.91	3-SCF3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.92	3-SCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
X.93	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
X.94	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-C6H5
X.95	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CF2H
X.96	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
X.97	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
X.98	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
X.99	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CF3
X.100	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2F
X.101	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2Cl
X.102	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CN
X.103	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3
X.104	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OH
X.105	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3
X.106	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH3
X.107	3-SCH2CH2CH=CF2	5-Cl
X.108	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
X.109	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CON(CH3)2
X.110	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2
X.111	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2F
X.112	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
X.113	3-SCH2CH2CH=CF2	5-F
X.114	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H
X.115	3-SCH2CH2CH=CF2	5-N(SO2CH3)2
X.116	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCHO
X.117	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCF3

X.118	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOOCH3
X.119	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHSO2CH3
X.120	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NO2
X.121	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5
X.122	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF2H
X.123	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF3
X.124	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
X.125	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
X.126	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
X.127	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCOCH3
X.128	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OSO2CH3
X.129	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.130	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.131	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.132	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH3
X.133	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2CF3
X.134	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.135	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.136	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH3
X.137	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SO2CH3
X.138	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2N(CH3)2
X.139	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCF3
X.140	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.141	3-SCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.142	3-SO2CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.143	3-SO2CF3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.144	3-SO2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.145	3-SO2N(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.146	3-SO2NH2	5-SCH2CH2CH=CF2
X.147	3-SO2NHCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.148	3-SO2NHCH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.149	3-SOCF3	5-SCH2CH2CH=CF2

X.150	3-SOCF3	5-SOCH2CH2CH=CF2
X.151	3-SOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
X.152	3-SOCH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.153	3-(4-CF3-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
X.154	3-(4-CF3-C6H4)	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.155	3-(4-CH3-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
X.156	3-(4-CN-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
X.157	3-(4-CONH2-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
X.158	3-(4-CONH2-C6H4)	5-SO2CH2CH2CH=CF2
X.159	3-(4-NO2-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
X.160	3-(4-OCH3-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2

[0055] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XI) sind in Tabelle XI angegeben.



(XI)

TABELLE XI

Nr.	R3	R5
XI.1	3-Br	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.2	3-c-C5H9	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.3	3-c-C5H9	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.4	3-C≡CH	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.5	3-C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.6	3-C6H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.7	3-C6H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.8	3-CF2H	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.9	3-CF3	5-SCH2CH2CH=CF2

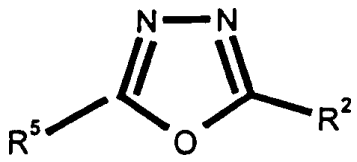
XI.10	3-CH=CH2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.11	3-CH=CHCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.12	3-CH=CHCN	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.13	3-CH=CHNO2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.14	3-CH=NOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.15	3-CH2(3-CF3-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.16	3-CH2(3-CF3-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.17	3-CH2C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.18	3-CH2C6H5	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.19	3-CH2C6H5	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.20	3-CH2CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.21	3-CH2CF3	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.22	3-CH2CH=CH2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.23	3-CH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.24	3-CH2CH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.25	3-CH2Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.26	3-CH2CN	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.27	3-CH2CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.28	3-CH2N(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.29	3-CH2NHCOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.30	3-CH2OCH2CH2CH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.31	3-CH2OCH2CH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.32	3-CH2OCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.33	3-CH2OCH2CH3	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.34	3-CH2OCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.35	3-CH2OCH3	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.36	3-CH2OCH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.37	3-CH2OH	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.38	3-CH2SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.39	3-CH2SO2C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.40	3-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.41	3-CH3	5-SOCH2CH2CH=CF2

XI.42	3-CH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.43	3-Cl	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.44	3-Cl	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.45	3-CN	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.46	3-COC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.47	3-COCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.48	3-CON(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.49	3-CON(CH3)C2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.50	3-CONH2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.51	3-CONHCH2C6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.52	3-CONHCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.53	3-CONHCH2CH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.54	3-CONHCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.55	3-CONHCH3	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.56	3-CONHCH3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.57	3-CONHSO2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.58	3-COOC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.59	3-COOCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.60	3-COOCH2CH2F	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.61	3-COOCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.62	3-COOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.63	3-COOH	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.64	3-COSCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.65	3-CSNH2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.66	3-F	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.67	3-H	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.68	3-H	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.69	3-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.70	3-N(SO2CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.71	3-NHCHO	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.72	3-NHCOC2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.73	3-NHCOCF3	5-SCH2CH2CH=CF2

XI.74	3-NHCOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.75	3-NHCSCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.76	3-NHCSNHCH2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.77	3-NHSO2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.78	3-NO2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.79	3-OC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.80	3-OCF2CF2H	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.81	3-OCF2H	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.82	3-OCF3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.83	3-OCH2CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.84	3-OCH2CF3	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.85	3-OCH2CF3	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.86	3-OCH2CH=CCl2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.87	3-OCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.88	3-OCOC2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.89	3-OCOC6H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.90	3-OCOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.91	3-OSO2CH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.92	3-SCF3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.93	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
XI.94	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
XI.95	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CF3
XI.96	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH=CH2
XI.97	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CN
XI.98	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CONH2
XI.99	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2NHCOCH3
XI.100	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3
XI.101	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3
XI.102	3-SCH2CH2CH=CF2	5-Cl
XI.103	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CN
XI.104	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
XI.105	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCHO

XI.106	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5
XI.107	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XI.108	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH3
XI.109	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.110	3-SCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.111	3-SO2C2H5	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.112	3-SO2CF3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.113	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XI.114	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.115	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.116	3-SO2F	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.117	3-SO2N(CH3)2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.118	3-SO2NH2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.119	3-SO2NHCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.120	3-SOCF3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.121	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CN
XI.122	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XI.123	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.124	3-SOCH3	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.125	3-(2-Pyrazinyl)	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.126	3-(3-F-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.127	3-(3-NO2-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.128	3-(3-NO2-C6H4)	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.129	3-(3-NO2-C6H4)	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XI.130	3-(4-F-C6H4)	5-SCH2CH2CH=CF2
XI.131	3-(4-F-C6H4)	5-SOCH2CH2CH=CF2
XI.132	3-(4-F-C6H4)	5-SO2CH2CH2CH=CF2

[0056] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XII) sind in Tabelle XII angegeben.



(XII)

TABELLE XII

Nr.	R2	R5
XII.1	2-SCH2CH2CH=CF2	5-c-C3H5
XII.2	2-SCH2CH2CH=CF2	5-C≡CH
XII.3	2-SCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
XII.4	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
XII.5	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-C6H5
XII.6	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CF2H
XII.7	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
XII.8	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH(CH3)2
XII.9	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH(CH3)2
XII.10	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH=CH2
XII.11	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2(2,6-di F -C6H3)
XII.12	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2(4-NO2-C6H4)
XII.13	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2(4-NO2-C6H4)
XII.14	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2(4-OCH3-C6H4)
XII.15	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2(4-OCH3-C6H4)
XII.16	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2Br
XII.17	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
XII.18	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
XII.19	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
XII.20	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CF3
XII.21	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CF3

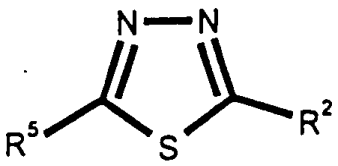
XII.22	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CF3
XII.23	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH(CH3)2
XII.24	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH=CH2
XII.25	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH2CH3
XII.26	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH2CH3
XII.27	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH2CH3
XII.28	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH3
XII.29	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH3
XII.30	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH3
XII.31	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH3
XII.32	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH3
XII.33	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH3
XII.34	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2F
XII.35	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH3
XII.36	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CN
XII.37	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CN
XII.38	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CONH2
XII.39	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2COOCH2CH3
XII.40	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2N(CH3)2
XII.41	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2NHCOCH3
XII.42	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2NHCOOCH3
XII.43	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3
XII.44	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3
XII.45	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OH
XII.46	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2OH
XII.47	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2SO2C6H5
XII.48	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2SO2C6H5
XII.49	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3
XII.50	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH3
XII.51	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH3
XII.52	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COC6H5
XII.53	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COCH3

XII.54	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CON(CH3)2
XII.55	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONH2
XII.56	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2C6H5
XII.57	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2C6H5
XII.58	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2CH2CH=CF2
XII.59	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH3
XII.60	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHSO2CH3
XII.61	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOC6H5
XII.62	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-COOC6H5
XII.63	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-COOC6H5
XII.64	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2
XII.65	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2
XII.66	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2
XII.67	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2F
XII.68	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH3
XII.69	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
XII.70	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOH
XII.71	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COSCH2CH2CH=CF2
XII.72	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CSNH2
XII.73	2-SCH2CH2CH=CF2	5-H
XII.74	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-H
XII.75	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H
XII.76	2-SCH2CH2CH=CF2	5-N(SO2CH3)2
XII.77	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCH2CH3
XII.78	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCHO
XII.79	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOOCH3
XII.80	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCF3
XII.81	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCF3
XII.82	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCH3
XII.83	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-NHCOCH3
XII.84	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCSCH2CH3
XII.85	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCSNHCH2CH3

XII.86	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHSO2CH3
XII.87	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF2CF2H
XII.88	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF3
XII.89	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCF3
XII.90	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2C6H5
XII.91	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2C6H5
XII.92	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XII.93	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XII.94	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XII.95	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH=CCl2
XII.96	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2CH=CF2
XII.97	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2CH=CF2
XII.98	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2CH=CF2
XII.99	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2F
XII.100	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2COOH
XII.101	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH3
XII.102	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCOC6H5
XII.103	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCOCH3
XII.104	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5
XII.105	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5
XII.106	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OC6H5
XII.107	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OSO2CH3
XII.108	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OSO2CH3
XII.109	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCF3
XII.110	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XII.111	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH3
XII.112	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2CF3
XII.113	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SO2CF3
XII.114	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XII.115	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XII.116	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH3
XII.117	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2N(CH3)2

XII.118	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NH2
XII.119	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NHCH3
XII.120	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SO2NHCH3
XII.121	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCF3
XII.122	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-SOCF3
XII.123	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
XII.124	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
XII.125	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
XII.126	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCH3
XII.127	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SOCH3
XII.128	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(2-CH3-C6H4)
XII.129	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-(2-CH3-C6H4)
XII.130	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(2-CH3-C6H4)
XII.131	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(2-Furyl)
XII.132	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(2-OCH3-C6H4)
XII.133	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(2-Thiophenyl)
XII.134	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(3-Furyl)
XII.135	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CF3-C6H4)
XII.136	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(4-CF3-C6H4)
XII.137	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CH3-C6H4)
XII.138	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CN-C6H4)
XII.139	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CONH2-C6H4)
XII.140	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(4-CONH2-C6H4)
XII.141	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-NO2-C6H4)
XII.142	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-(4-NO2-C6H4)
XII.143	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(4-NO2-C6H4)
XII.144	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-OCH3-C6H4)
XII.145	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-(4-OCH3-C6H4)
XII.146	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(4-OCH3-C6H4)
XII.147	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-OH-C6H4)
XII.148	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-Pyridinyl)

[0057] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XIII) sind in Tabelle XIII angegeben.



(XIII)

TABELLE XIII

Nr.	R2	R5
XIII.1	2-SCH2CH2CH=CF2	5-Br
XIII.2	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-Br
XIII.3	2-SCH2CH2CH=CF2	5-C(CH3)3
XIII.4	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-C(CH3)3
XIII.5	2-SCH2CH2CH=CF2	5-C(O)C6H5
XIII.6	2-SCH2CH2CH=CF2	5-c-C3H5
XIII.7	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-c-C3H5
XIII.8	2-SCH2CH2CH=CF2	5-C≡CH
XIII.9	2-SCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
XIII.10	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-C6H5
XIII.11	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-C6H5
XIII.12	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CF2H
XIII.13	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CF2H
XIII.14	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3
XIII.15	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CF3
XIII.16	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH(CH3)2
XIII.17	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH(CH3)2
XIII.18	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH=CH2
XIII.19	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2Br
XIII.20	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
XIII.21	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5
XIII.22	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5

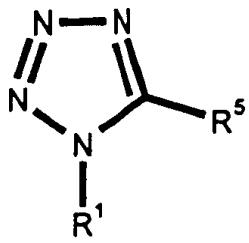
XIII.23	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CF3
XIII.24	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2F
XIII.25	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2F
XIII.26	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2F
XIII.27	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH3
XIII.28	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH3
XIII.29	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CH3
XIII.30	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CHCH2
XIII.31	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CN
XIII.32	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CONH2
XIII.33	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2COOCH2CH3
XIII.34	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2N(CH3)2
XIII.35	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3
XIII.36	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3
XIII.37	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3
XIII.38	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OH
XIII.39	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2SO2C6H5
XIII.40	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3
XIII.41	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH3
XIII.42	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH3
XIII.43	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COCH3
XIII.44	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CON(CH3)2
XIII.45	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONH2
XIII.46	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2C6H5
XIII.47	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2CH2CH=CF2
XIII.48	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2CH2CH=CF2
XIII.49	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2CH2CH=CF2
XIII.50	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH3
XIII.51	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHSO2CH3
XIII.52	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CONHSO2CH3
XIII.53	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOC6H5
XIII.54	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-COOC6H5

XIII.55	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2
XIII.56	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2
XIII.57	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2
XIII.58	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2F
XIII.59	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3
XIII.60	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COOH
XIII.61	2-SCH2CH2CH=CF2	5-COSCH2CH2CH=CF2
XIII.62	2-SCH2CH2CH=CF2	5-CSNH2
XIII.63	2-SCH2CH2CH=CF2	5-H
XIII.64	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-H
XIII.65	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H
XIII.66	2-SCH2CH2CH=CF2	5-N(CH3)2
XIII.67	2-SCH2CH2CH=CF2	5-N(SO2CH3)2
XIII.68	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-N(SO2CH3)2
XIII.69	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NH2
XIII.70	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCH3
XIII.71	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-NHCH3
XIII.72	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-NHCH3
XIII.73	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCHO
XIII.74	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-NHCHO
XIII.75	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCF3
XIII.76	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-NHCOCF3
XIII.77	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCH3
XIII.78	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOOCH3
XIII.79	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-NHCOOCH3
XIII.80	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCSCH2CH3
XIII.81	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCSNHCH2CH3
XIII.82	2-SCH2CH2CH=CF2	5-NHSO2CH3
XIII.83	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-NHSO2CH3
XIII.84	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5
XIII.85	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5
XIII.86	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OC6H5

XIII.87	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF2CF2H
XIII.88	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF3
XIII.89	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCF3
XIII.90	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCF3
XIII.91	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2C6H5
XIII.92	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XIII.93	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XIII.94	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3
XIII.95	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH=CCl2
XIII.96	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2CH=CF2
XIII.97	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2CH=CF2
XIII.98	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2CH=CF2
XIII.99	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2F
XIII.100	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2COOCH3
XIII.101	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH3
XIII.102	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH3
XIII.103	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH3
XIII.104	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCOC6H5
XIII.105	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OCOCH3
XIII.106	2-SCH2CH2CH=CF2	5-OSO2CH3
XIII.107	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-OSO2CH3
XIII.108	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OSO2CH3
XIII.109	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCF3
XIII.110	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2(3-CF3C6H4)
XIII.111	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-SCH2(3-CF3C6H4)
XIII.112	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SCH2(3-CF3C6H4)
XIII.113	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2(4-CF3-C6H4)
XIII.114	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2(c-C3H5)
XIII.115	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2C≡CH
XIII.116	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH=CH2
XIII.117	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2
XIII.118	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2

XIII.119	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH3
XIII.120	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-SCH3
XIII.121	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SCH3
XIII.122	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SH
XIII.123	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XIII.124	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SO2CH2CH2CH=CF2
XIII.125	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2CH3
XIII.126	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SO2CH3
XIII.127	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2N(CH3)2
XIII.128	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NH2
XIII.129	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NHCH3
XIII.130	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCF3
XIII.131	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-SOCF3
XIII.132	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
XIII.133	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
XIII.134	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-SOCH2CH2CH=CF2
XIII.135	2-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCH3
XIII.136	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CF3-C6H4)
XIII.137	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(4-CF3-C6H4)
XIII.138	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CH3-C6H4)
XIII.139	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(4-CH3-C6H4)
XIII.140	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CN-C6H4)
XIII.141	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-(4-CN-C6H4)
XIII.142	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-CONH2-C6H4)
XIII.143	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-H2NSO2-C6H4)
XIII.144	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-NO2-C6H4)
XIII.145	2-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-OCH3-C6H4)
XIII.146	2-SOCH2CH2CH=CF2	5-(4-OCH3-C6H4)
XIII.147	2-SO2CH2CH2CH=CF2	5-(4-OCH3-C6H4)

[0058] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XIV) sind in Tabelle XIV angegeben.

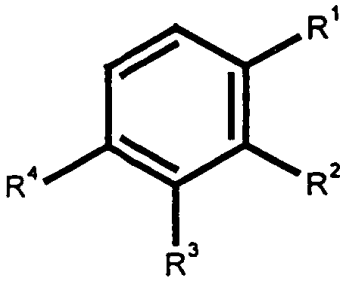


(XIV)

TABELLE XIV

Nr.	R1	R5
XIV.1	1-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2

[0059] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XV) sind in Tabelle XV angegeben.

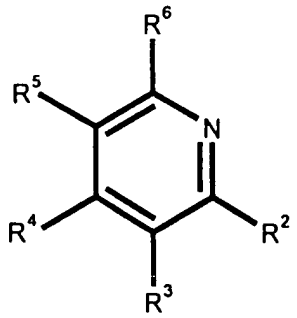


(XV)

TABELLE XV

Nr.	R1	R2	R3	R4
XV.1	1-SCH2CH2CH=CF2	2-H	3-H	4-NO2

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XVI) sind in Tabelle XVI angegeben.



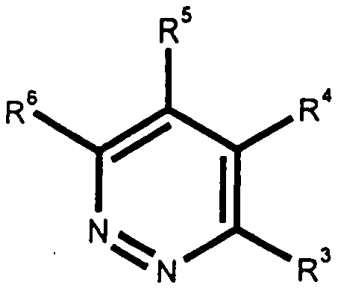
(XVI)

TABELLE XVI

Nr.	R2	R3	R4	R5	R6
XVI.1	2-Cl	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-H
XVI.2	2-F	3-F	4-SCH2CH2CH=CF2	5-F	6-F
XVI.3	2-F	3-F	4-SOCH2CH2CH=CF2	5-F	6-F
XVI.4	2-F	3-F	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-F	6-F
XVI.5	2-H	3-H	4-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-H
XVI.6	2-H	3-H	4-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-H
XVI.7	2-SCH2CH2CH=CF2	3-CF3	4-H	5-H	6-H
XVI.8	2-SCH2CH2CH=CF2	3-CN	4-H	5-H	6-H
XVI.9	2-SCH2CH2CH=CF2	3-CONH2	4-H	5-H	6-H
XVI.10	2-SCH2CH2CH=CF2	3-COOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H	6-H

XVI.11	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CF3	6-H
XVI.12	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CF3	6-H
XVI.13	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-Cl	6-H
XVI.14	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-Cl	6-H
XVI.15	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CN	6-H
XVI.16	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CN	6-H
XVI.17	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-CONH2	6-H
XVI.18	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-COOH	6-H
XVI.19	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-H	6-H
XVI.20	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-H	6-H
XVI.21	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-NO2	6-H
XVI.22	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-SCH2CH2CH=CF2	6-H
XVI.23	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	4-H	5-H	6-F
XVI.24	2-SCH2CH2CH=CF2	3-NO2	4-H	5-H	6-H

[0060] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XVII) sind in Tabelle XVII angegeben.

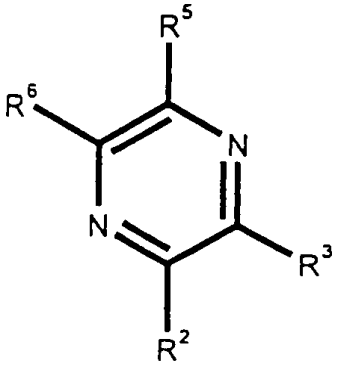


(XVII)

TABELLE XVII

Nr.	R3	R4	R5	R6
XVII.1	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H	6-CH3
XVII.2	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H	6-Cl
XVII.3	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H	6-OCH3
XVII.4	3-SCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H	6-C6H5
XVII.5	3-SOCH2CH2CH=CF2	4-H	5-H	6-C6H5
XVII.6	3-SO2CH2CH2CH=CF2	4-H	5-H	6-C6H5
XVII.7	3-SCH2CH2CH=CF2	-CH=CH-CH=CH-		6-H

[0061] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XVIII) sind in Tabelle XVIII angegeben.



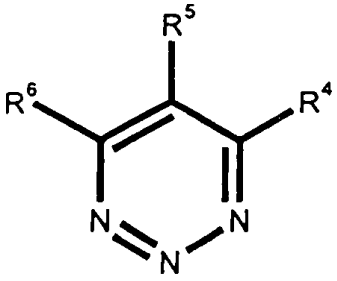
(XVIII)

TABELLE XVIII

Nr.	R2	R3	R5	R6
XVIII.1 *	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
XVIII.2 *	2-SOCH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
XVIII.3 *	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
XVIII.4 *	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=C(Cl)CH=CH-	
XVIII.5 *	2-SOCH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=C(Cl)CH=CH-	
XVIII.6 *	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	-CH=C(Cl)CH=CH-	
XVIII.7	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	5-H	6-H
XVIII.8	2-SOCH2CH2CH=CF2	3-H	5-H	6-H
XVIII.9	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	5-H	6-H
XVIII.10	2-SCH2CH2CH=CF2	3-Cl	5-H	6-H
XVIII.11	2-SOCH2CH2CH=CF2	3-Cl	5-H	6-H
XVIII.12	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-Cl	5-H	6-H
XVIII.13	2-SCH2CH2CH=CF2	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-H
XVIII.14	2-SCH2CH2CH=CF2	3-H	5-H	6-Cl
XVIII.15	2-SOCH2CH2CH=CF2	3-H	5-H	6-Cl
XVIII.16	2-SO2CH2CH2CH=CF2	3-H	5-H	6-Cl

* Verbindungen stellen Stand der Technik dar

[0062] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XIX) sind in Tabelle XIX angegeben.



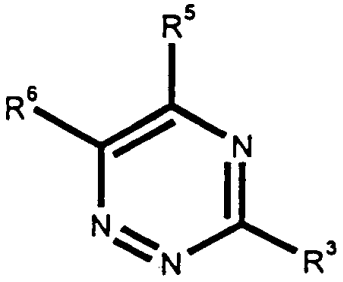
(XIX)

TABELLE XIX

Nr.	R4	R5	R6
XIX.1 *	4-SCH2CH2CH=CF2	-CH=CH-CH=CH-	

* Verbindung stellt Stand der Technik dar

[0063] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XX) sind in Tabelle XX angegeben.



(XX)

TABELLE XX

Nr.	R3	R5	R6
XX.1	3-SCH2CH2CH=CF2	5-Br	6-H
XX.2	3-SCH2CH2CH=CF2	5-c-C3H5	6-H
XX.3	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-c-C3H5	6-H
XX.4	3-SCH2CH2CH=CF2	5-C6H5	6-CH3
XX.5	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-C6H5	6-CH3
XX.6	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-C6H5	6-CH3
XX.7	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-C6H5	6-CN
XX.8	3-SCH2CH2CH=CF2	5-C6H5	6-H
XX.9	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-C6H5	6-H
XX.10	3-SCH2CH2CH=CF2	5-(4-F-C6H4)	6-H
XX.11	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-(4-F-C6H4)	6-H
XX.12	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CF2H	6-CH3
XX.13	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CF3	6-H
XX.14	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CF3	6-OC6H5
XX.15	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH(CH3)2	6-H
XX.16	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH=CH2	6-H

XX.17	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH=CHCN	6-H
XX.18	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH=CHNO2	6-H
XX.19	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH=NOCH3	6-CH3
XX.20	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2C≡CH	6-H
XX.21	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5	6-H
XX.22	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2C6H5	6-H
XX.23	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CF3	6-H
XX.24	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH=CH2	6-H
XX.25	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH3	6-H
XX.26	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH2CH3	6-H
XX.27	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH3	6-H
XX.28	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2CH3	6-H
XX.29	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH2F	6-H
XX.30	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CH3	6-H
XX.31	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CN	6-CH3
XX.32	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2CONH2	6-H
XX.33	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2N(CH3)2	6-CH3
XX.34	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2NHCOCH3	6-H
XX.35	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH2CH3	6-H
XX.36	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH2CH3	6-H
XX.37	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OCH3	6-CH3
XX.38	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2OH	6-H
XX.39	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH2SO2C6H5	6-H
XX.40	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CF2H
XX.41	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CH=CH2
XX.42	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CH2CH2F
XX.43	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CH2CN
XX.44	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CH2N(CH3)2
XX.45	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CH2OH
XX.46	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CH3
XX.47	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CONH2
XX.48	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CONHCH3

XX.49	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-CONHSO2CH3
XX.50	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-COOCH2CH3
XX.51	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-COOCH3
XX.52	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-H
XX.53	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-H
XX.54	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-H
XX.55	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-NHCHO
XX.56	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-NHCOCH3
XX.57	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-NHCONH2
XX.58	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-OCF2H
XX.59	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-OCH2CF3
XX.60	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-OCH2CH2F
XX.61	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-OCOCH3
XX.62	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-OSO2CH3
XX.63	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-SO2NH2
XX.64	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CH3	6-SOCH3
XX.65	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CHCl2	6-H
XX.66	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CHO	6-CH3
XX.67	3-SCH2CH2CH=CF2	5-Cl	6-H
XX.68	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-Cl	6-H
XX.69	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CN	6-H
XX.70	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CN	6-H
XX.71	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COCH3	6-H
XX.72	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CON(CH3)2	6-H
XX.73	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CONH2	6-H
XX.74	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2C6H5	6-H
XX.75	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH2CH2CH=CF2	6-H
XX.76	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHCH3	6-H
XX.77	3-SCH2CH2CH=CF2	5-CONHSO2CH3	6-CH3
XX.78	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2CH=CF2	6-H
XX.79	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH2F	6-H
XX.80	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH2CH3	6-H

XX.81	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3	6-CH3
XX.82	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-COOCH3	6-H
XX.83	3-SCH2CH2CH=CF2	5-COOH	6-H
XX.84	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-COOH	6-H
XX.85	3-SCH2CH2CH=CF2	5-F	6-H
XX.86	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-(1-CH3-cC3H4)
XX.87	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-(4-F-C6H4)
XX.88	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-(4-F-C6H4)
XX.89	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-Br
XX.90	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-C(CH3)3
XX.91	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-c-C3H5
XX.92	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-c-C5H9
XX.93	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-C≡CH
XX.94	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-C6H5
XX.95	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-C6H5
XX.96	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CF3
XX.97	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-CF3
XX.98	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH(CH3)2
XX.99	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH=CHCN
XX.100	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH=CHNO2
XX.101	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH=NOCH3
XX.102	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2(4-CF3-C6H4)
XX.103	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2C≡CH
XX.104	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2C6H5
XX.105	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2C6H5
XX.106	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2CF3
XX.107	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2CH=CH2
XX.108	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2CH2CH2CH3
XX.109	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2CH2CH3
XX.110	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2CH3
XX.111	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2CONH2
XX.112	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2NHCOCH3

XX.113	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2OCH2CH3
XX.114	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2OCH3
XX.115	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH2SO2C6H5
XX.116	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH3
XX.117	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH3
XX.118	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-CH3
XX.119	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CHO
XX.120	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-Cl
XX.121	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-Cl
XX.122	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CN
XX.123	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-COCH3
XX.124	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CON(CH3)2
XX.125	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-CON(CH3)C2H5
XX.126	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CONHCH2C6H5
XX.127	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CONHCH2CH2CH=CF2
XX.128	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-CONHCH2CH2CH3
XX.129	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-COOC6H5
XX.130	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-COOCH2CH2CH=CF2
XX.131	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-COOCH2CH2F
XX.132	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-COOCH3
XX.133	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-COOCH3
XX.134	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-COOH
XX.135	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-COOH
XX.136	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-F
XX.137	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-H
XX.138	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCH2CH3
XX.139	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCH2CH3
XX.140	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCOC2H5
XX.141	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCOC6H5
XX.142	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCOCF3
XX.143	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCOCH3
XX.144	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCOOCH3

XX.145	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCSCH2CH3
XX.146	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHCSNHCH2CH3
XX.147	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NHSO2CH3
XX.148	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-NO2
XX.149	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OC4H9
XX.150	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OC5H11
XX.151	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OC6H5
XX.152	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OC6H5
XX.153	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCF2CF2H
XX.154	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCF3
XX.155	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCF3
XX.156	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH(CH3)C2H5
XX.157	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2(4-Cl-C6H4)
XX.158	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2(4-Cl-C6H4)
XX.159	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2C6H5
XX.160	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CCl=CH2
XX.161	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH=CCl2
XX.162	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH=CH2
XX.163	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH=CH2
XX.164	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH2CH3
XX.165	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH2COOCH3
XX.166	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH2COOCH3
XX.167	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH2CH=CF2
XX.168	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2CH3
XX.169	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH2COOH
XX.170	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH3
XX.171	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCH3
XX.172	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCOC2H5
XX.173	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OCOC6H5
XX.174	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OH
XX.175	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-OH
XX.176	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SCF3

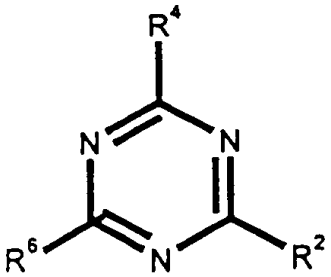
XX.177	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SCF3
XX.178	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SCH2CH2CH3
XX.179	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SCH2CH2CH=CF2
XX.180	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SCH3
XX.181	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SCH3
XX.182	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SO2NHCH3
XX.183	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SOCF3
XX.184	3-SCH2CH2CH=CF2	5-H	6-SOCH2CH2CH=CF2
XX.185	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NH2	6-CH3
XX.186	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-NHCH2CH3	6-C6H5
XX.187	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCH2CH3	6-H
XX.188	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCHO	6-H
XX.189	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCF3	6-CH3
XX.190	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCH3	6-C6H5
XX.191	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOCH3	6-H
XX.192	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCONH2	6-CH3
XX.193	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHCOOCH3	6-H
XX.194	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NHSO2CH3	6-CH3
XX.195	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NMe2	6-H
XX.196	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-NO2	6-C6H5
XX.197	3-SCH2CH2CH=CF2	5-NO2	6-H
XX.198	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5	6-H
XX.199	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5	6-H
XX.200	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OC6H5	6-NHCOCH3
XX.201	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF2CF2H	6-CH3
XX.202	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF2H	6-H
XX.203	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCF3	6-H
XX.204	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCF3	6-H
XX.205	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH(CH3)2	6-H
XX.206	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCH(CH3)C2H5	6-H
XX.207	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2(4-Cl-C6H4)	6-H
XX.208	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2(4-Cl-C6H4)	6-H

XX.209	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2C6H5	6-H
XX.210	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CCl=CH2	6-H
XX.211	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CF3	6-H
XX.212	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH=CH2	6-H
XX.213	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2COOCH3	6-CH3
XX.214	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2COOCH3	6-H
XX.215	3-SO2CH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2COOCH3	6-H
XX.216	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2CH=CF2	6-H
XX.217	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH2F	6-CH3
XX.218	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2CH3	6-H
XX.219	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2COOCH3	6-H
XX.220	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH2COOH	6-H
XX.221	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCH3	6-H
XX.222	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCOC2H5	6-H
XX.223	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OCOC6H5	6-H
XX.224	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OCOCH3	6-CH3
XX.225	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-OH	6-C6H5
XX.226	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OH	6-CH3
XX.227	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OH	6-H
XX.228	3-SCH2CH2CH=CF2	5-OSO2CH3	6-H
XX.229	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCF3	6-H
XX.230	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-SCF3	6-H
XX.231	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2	6-H
XX.232	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH3	6-H
XX.233	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH2CH2CH=CF2	6-H
XX.234	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SCH3	6-H
XX.235	3-SOCH2CH2CH=CF2	5-SCH3	6-H
XX.236	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NH2	6-CH3
XX.237	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SO2NHCH3	6-H
XX.238	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCF3	6-H
XX.239	3-SCH2CH2CH=CF2	5-SOCH3	6-CH3
XX.240	3-CH3	5-CH3	6-SCH2CH2CH=CF2

XX.241	3-CH3	5-H	6-SCH2CH2CH=CF2
XX.242	3-CH3	5-OC4H9	6-SO2CH2CH2CH=CF2
XX.243	3-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2	6-CH3
XX.244	3-CH3	5-SCH2CH2CH=CF2	6-H
XX.245	3-H	5-CH3	6-SCH2CH2CH=CF2
XX.246	3-H	5-H	6-SCH2CH2CH=CF2
XX.247	3-H	5-SCH2CH2CH=CF2	6-CH3
XX.248	3-H	5-SCH2CH2CH=CF2	6-H
XX.249	3-H	5-SOCH2CH2CH=CF2	6-CH3
XX.250	3-H	5-SO2CH2CH2CH=CF2	6-CH3
XX.251 *	3-SCH2CH2CH=CF2	-(CH2CH2CH2CH2)-	
XX.252 *	3-SOCH2CH2CH=CF2	-(CH2CH2CH2CH2)-	
XX.253 *	3-SO2CH2CH2CH=CF2	-(CH2CH2CH2CH2)-	

* Verbindungen stellen Stand der Technik dar.

[0064] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XXI) sind in Tabelle XXI angegeben.



(XXI)

TABELLE XXI

Nr.	R2	R4	R6
XXI.1	2-SCH2CH2CH=CF2	4-H	6-H

[0065] Die Verbindungen der Formel (I), worin n 0 ist, können durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden.

[0066] Sie können z. B. durch die Reaktion einer entsprechenden Thiol-Verbindung der Formel (XXIII) und eines geeigneten Difluorbut-l-en-Alkylierungsmittels der Formel (XXIV), worin L eine gute Abgangsgruppe ist, hergestellt werden. Diese Reaktion wird bevorzugt in Gegenwart einer milden Base, wie eines Alkalimeteillcarbonats, z. B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0 bis 200°C durchgeführt. Zweckmäßig kann die Reaktion bei der Rückflußtemperatur eines geeigneten inerten Lösungsmittels, z. B. Aceton, das einen Siedepunkt in diesem Bereich hat, durchgeführt werden.

[0067] In Formel (XXIV) ist die Abgangsgruppe L bevorzugt ein Halogen oder ein Sulfonsäureester mit der Formel OSO2Rb, wie durch Formel (XXV) veranschaulicht, worin Rb eine C1-4-Alkyl-Gruppe oder eine Phenyl-Gruppe ist, die gegebenenfalls mit einer C1-4-Alkyl-Gruppe substituiert ist. Besonders bevorzugt ist L Brom

wie in Formel (XXVI) gezeigt.

[0068] Der Sulfonsäureester der Formel (XXV) kann durch Reaktion von 1,4-Dibrom-1,1,2-trifluorbutan mit dem Silbersalz der gewählten Sulfonsäure und Debromfluorierung des resultierenden intermediären 4-Toluolsulfonatesters hergestellt werden.

[0069] In der gleichzeitig anhängigen internationalen Patentanmeldung Nr. PCT/GB94/01570 (WO-A-95/04727) offenbaren wir ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (XXVI), und zwar 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en, worin Bromwasserstoff mit hartdelsüblichem 4-Brom-1,1,2-trifluorbut-l-en in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird, um 1,4-Dibrom-1,1,2-trifluorbutan zu ergeben. Diese Zwischenstufe kann dann mit einem Debromfluorierungsmittel in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton oder Wasser, behandelt werden, um die Verbindung der Formel (XXVI) zu ergeben.

[0070] Es wird den Fachleuten ersichtlich sein, daß Verbindungen der Formel (XXIII) im tautomeren Gleichgewicht zwischen den äquivalenten Mercapto- und Thion-Formen existieren können. Der Zweckmäßigkeit halber werden diese Verbindungen hier in ihrer Mercapto-Form bezeichnet, wenn nicht anders angegeben.

[0071] Verbindungen der Formel (XXIII) sind kommerziell erhältlich oder können aus kommerziell erhältlichen Vorstufen durch auf diesem Gebiet wohlbekannte Standardverfahren hergestellt werden.

[0072] Alternativ können die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzen einer entsprechenden Verbindung der Formel (XXVII), worin L wiederum eine gute Abgangsgruppe ist, mit einer Mercapto-Verbindung der Formel (XXVIII) unter auf diesem Gebiet für solche Austauschreaktionen wohlbekannten Bedingungen hergestellt werden. Bevorzugt ist L Halogen oder eine Nitro-Gruppe. Zweckmäßig kann die Reaktion unter Verwendung eines Zweiphasen-Lösungsmittelsystems, wie Wasser/Dichlormethan, in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, z. B. Tetra-n-butylammoniumbromid, bei Umgebungstemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden.

[0073] Die Mercapto-Verbindung der Formel (XXVIII) wird zweckmäßig in Form ihres S-Aceryl- oder ihres Isothiouroniumhydrogenbromidsalzes umgesetzt, wobei diese Verbindungen Leicht zur Mercapto-Verbindung der Formel (XXVIII) hydrolysiert werden.

[0074] Die Verbindungen der Formel (I) können ebenfalls aus der entsprechenden Amino-Verbindung der Formel (XXIX) hergestellt werden, die z. B. mit einem Alkylnitrit, wie tert-Butylnitrit, in Gegenwart des Disulfids der Formel (XXX) in einem geeigneten Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Acetonitril diazotiert werden kann.

[0075] Die Verbindungen der Formel (2), worin n 1 oder 2 ist, können durch Oxidieren der entsprechend substituierten Verbindung der Formel (I), wenn n 0 ist, unter Verwendung herkömmlicher Verfahren hergestellt werden, z. B. durch Behandlung mit einem geeigneten Oxidationsmittel in einem inerten organischen Lösungsmittel. Allgemein liefert die Oxidation einer Verbindung der Formel (I) mit einem Äquivalent eines geeigneten Oxidationsmittels die entsprechende Verbindung, worin n 1 ist, und die Oxidation unter Verwendung von zwei Äquivalenten des Oxidationsmittels liefert die entsprechende Verbindung, worin n 2 ist. Geeignete Oxidationsmittel schließen organische und anorganische Peroxide wie Peroxycarbonsäuren oder ihre Salze ein, z. B. meta-Chlorperbenzoesäure, Perbenzoesäure, Magnesiummonoperoxyphthalsäure oder Kaliumperoxymonosulfat.

[0076] Somit wird gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) bereitgestellt, worin n 1 oder 2 ist, welches die Oxidation der entsprechend substituierten Verbindung der Formel (I), worin n 0 ist, umfaßt.

[0077] Ebenso wie die Verbindungen der Formel (I) aus den entsprechend substituierten Verbindungen der Formel (XXIII), (XXVII) oder (XXIX) hergestellt werden, wird anerkannt werden, daß anschließende Umwandlungen funktioneller Gruppen unter Verwendung bekannter Chemie durchgeführt werden können, um die erforderliche Ringsubstitution zu erhalten. Beispiele für solche Umwandlungen funktioneller Gruppen schließen die Reduzierung von Nitro-Gruppen zu Amin-Gruppen, die Halogenierung, z. B. Chlorierung, die Hydrolyse eines Esters zur Säure, die Oxidation eines Alkohols zur Säure und Salzbildung ein.

[0078] Verschiedene weitere bevorzugte Merkmale und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nun in größerem Detail unter Bezugnahme auf die folgenden erläuternden Beispiele beschrieben, in denen Prozentanteile gewichtsbezogen sind und die folgenden Abkürzungen verwendet werden: Smp. = Schmelzpunkt; Sdp. = Siedepunkt; g = Gramm; GC = Gaschromatographie; NMR = Kernspinnresonanz; s = Singulett; d = Dublett; dd = Doppeldublett; t = Triplett; q = Quartett; m = Multiplett; br = breit; M = mol; mM = millimol; $CDCl_3$ = Deuterochloroform. Chemische Verschiebungen (6) werden in Teilen pro Million ab Tetramethylsilan gemessen. $CDCl_3$ wurde als Lösungsmittel für NMR-Spektren verwendet, wenn nicht anders angegeben. M^+ = Molekülion wie durch Massenspektrometrie bestimmt; FAB = fast atom bombardment; DC = Dünnschichtchromatographie.

[0079] Die Synthese einer Anzahl von intermediären Verbindungen zur Verwendung in der Herstellung. von erfindungsgemäßen Verbindungen wird nachfolgend angegeben. Einige dieser Verbindungen sind auf diesem Gebiet bekannt.

Herstellung 1

[0080] Dies erläutert eine dreistufige Herstellung von 4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonat.

Schritt 1: 4-Brom-4,4-difluorbutansäure

[0081] Zu einer gerührten Lösung aus Acrylsäure (1,44 g) und Acetonitril (80 cm^3) wurden Natriumdithionit (4,18 g), Natriumbicarbonat (2,01 g), Wasser (20 cm^3) und schließlich Dibromdifluormethan (5 cm^3) gegeben. Die zweiphasige Mischung wurde bei Umgebungstemperatur gerührt, wobei sich die anorganischen Salze allmählich auflösten. GC-Analyse nach 4 Stunden zeigte den vollständigen Verbrauch der Acrylsäure an. Die wäßrige Phase wurde mit festem Natriumchlorid geesättigt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein blaßgelbes Öl mit einer geringen Menge eines weißen Feststoffs zu ergeben. Diese Mischung wurde in Ethylacetat aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft, um ein blaßgelbes Öl zu ergeben (2,54 g).
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,45 (2H, t); 2,65 (2H, m).

Schritt 2: 4-Brom-4,4-difluorbutanol

[0082] Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether (5 cm^3, 5 mM) auf 0°C gekühlt. Unter Halten dieser Temperatur wurde 4-Brom-4,4-difluorbutansäure (1 g), gelöst in trockenem Diethylether (5 cm^3), unter Rühren hinzugetropft. Nach einer Stunde bei 0°C wurde die Reaktionsmischung vorsichtig durch Zugabe von 2M Salzsäure gelöscht. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein farbloses Öl zu ergeben (0,57 g).
^{1}H-NMR: δ 1,82-1,56 (2H, m); 2,40-2,60 (2H, m); 3,74 (2H, t).

Schritt 3: 4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonat

[0083] Eine gerührte Lösung aus 4-Brom-4,4-difluorbutanol (0,57 g) in trockenem Diethylether (5 cm^3) wurde auf 0°C gekühlt. Unter Halten dieser Temperatur wurde Triethylamin (1,7 cm^3) hinzugegeben. Nach 10 Minuten wurde Methansulfonylchlorid (0,3 cm^3) hinzugegeben und die Mischung für eine weitere Stunde bei 0°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 2M Salzsäure (2 cm^3) und Diethylether (20 cm^3) gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und dann durch einen Kieselgel-Stopfen unter Flution mit weiterem Diethylether geleitet. Die Diethylether-Fraktionen. wurden unter reduziertem Druck eingedampft, um ein hellgelbes Öl zu ergeben (0,705 g).
^{1}H-NMR: δ 2,04-2,18 (2H, m); 2,46-2,64 (2H, m); 3,04 (3H, s); 4,32 (2H, t).

Herstellung 2

[0084] Dies erläutert eine dreistufige Herstellung des 4,4-Difluorbut-3-enylesters von 4-Methylbenzolsulfonsäure aus handelsüblichem 4-Brom-1,1,2-trifluorbut-l-en.

Schritt 1: Herstellung von 1,4-Dibrom-1,1,2-trifluorbutan

[0085] 4-Brom-1,1,2-trifluorbut-l-en (Fluorochem Ltd.) (240 g) wurde mit Wasser (300 cm^3) und dann mit Kochsalzlösung (300 cm^3) gewaschen und vor der Verwendung getrocknet ($MgSO_4$). Benzoylperoxid (ca. 0,7 g) wurde in einer Portion hinzugegeben, und Bromwasserstoffgas wurde durch die Mischung mit einer solchen Geschwindigkeit geblasen, daß die Reaktionstemperatur auf 30 bis 40°C gehalten wurde. Nach 2 Stunden zeigte GC einer Probe der Reaktionsmischung, daß wenig Ausgangsmaterial zurückgeblieben war. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (300 cm^3), dann mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und dann erneut mit Wasser (300 cm^3) gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und filtriert, um ein blaßgelbes Öl zu ergeben (296,7 g), das als 1,4-Dibrom-1,1,2-trifluorbutan identifiziert wurde. Das Material wurde durch GC-Analyse als zu mehr als 98% rein nachgewiesen.
^{1}H-NMR: δ 2,38 (2H, m); 3,57 (2H, m); 4,90 (1H, m).

Schritt 2: Herstellung von 4-Brom-3,4,4-trifluorbutyl-4-methylbenzolsulfonat

[0086] Das Produkt aus Schritt 1 (1 g) wurde zu einer gerührten Suspension aus Silbertosylat (1,03 g) in Acetonitril (10 cm^3) bei Umgebungstemperatur und unter Schutz vor Licht getropft. Die Reaktion wurde dann für 24 Stunden unter Rückfluß erwärmt, worauf eine GC-Analyse den vollständigen Verbrauch des Ausgangsma-

terials anzeigte. Die Reaktionsmischung wurde auf Umgebungstemperatur gekühlt, und der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat und die Ethylacetat-Waschlösungen wurden vereinigt und mit Wasser gewaschen und die wäßrige Schicht mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten Ethylacetat-Schichten wurden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben (1,21 g). GC-Analyse wies dieses Material als > 99% rein nach.
^{1}H-NMR: δ 2,20 (2H, m); 2,46 (3H, s); 4,19 (2H, m); 4,74 (1H, m); 7,38 (2H, d); 7,80 (2H, d).

Schritt 3: Herstellung von 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat

[0087] Zu einer gerührten Suspension aus gepulvertem Zink (1,41 g) und Jod (ein Körnchen, katalytisch) in Methanol (3 cm^3) wurde eine Lösung aus 4-Brom-3,4,4-difluorbutyl-p-tolylsulfonat (0,71 g) in Methanol (2 cm^3) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 1/2 Stunden unter Rückfluß erwärmt, worauf eine GC-Analyse den vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigte. Die organische Phase wurde aus der Zinksuspension pipettiert, und das Zink wurde mit 3 Portionen Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten Ethylacetat-Portionen wurden mit 2M Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingedampft, um eine braune Flüssigkeit zu ergeben (0,47 g). GC-Analyse wies dieses Material als zu > 99% rein nach.
^{1}H-NMR: δ 2,35 (2H, m); 2,46 (3H, s); 4,01 (2H, m); 4,15 (1H, m); 7,38 (2H, d); 7,79 (2H, d).

Herstellung 3

[0088] Dies erläutert eine Herstellung von 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en aus 1,4-Dibrom-1,1,1-trifluorbutan
[0089] Zinkpulver (0,88 g) wurde zu einer gerührten Lösung aus 1,4-Dibrom-1,1,2-trifluorbutan (1,38 g) in Aceton (6 cm^3), das Wasser enthielt (1 Tropfen), unter einer Stickstoffatmosphäre gegeben. Nach 45 Minuten zeigte eine GC-Analyse, daß ein großer Teil des Ausgangsmaterials verbraucht worden war. Die Mischung wurde dann zu weiterem Zinkpulver (3 g) in eine Spur Wasser enthaltendem Aceton, das auf 55°C vorerwärmt worden war, gegeben. Nach weiteren 20 Minuten bei dieser Temperatur zeigte eine GC-Analyse an, daß das gesamte Ausgangsmaterial verbraucht worden war, was zeigt, daß die Debromfhiorierungs-Reaktion eingesetzt hatte. Weiteres Ausgangsmaterial (12,34 g) wurde dann zur Reaktion über einen Zeitraum von 75 Minuten hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf 55°C gehalten wurde. Das Erwärmen wurde dann für weitere 95 Minuten fortgesetzt. Eine GC-Analyse einer Probe zeigte an, daß ca. 3% der Ausgangs-Dibrom-Verbindung unverändert zurückblieben. Weiteres Zinkpulver (0,16 g) wurde hinzugegeben und das Erwärmen fortgesetzt, bis eine GC-Analyse zeigte, daß das gesamte Ausgangsmaterial verbraucht worden war. Die Aceton-Lösung wurde von den Zinkresten abdekantiert, um eine Lösung aus 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en zu ergeben, die zur Verwendung in weiteren chemischen Reaktionen geeignet war.

Herstellung 4

[0090] Dies erläutert eine Herstellung von 4,4-Difluorbut-3-enylthioacetat.
[0091] Kaliumthioacetat (1,98 g), 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en (3,0 g) und tetra-n-Butylammoniumbromid (0,3 g, Katalysator) wurden bei Umgebungstemperatur unter Stickstoff für 5 Stunden gerührt und für 18 Stunden gelagert. Die Mischung wurde unter Verwendung einer Kugelrohr-Vorrichtung destilliert, um 4,4-Difluorbut-3-enylthioacetat als farblose Flüssigkeit zu ergeben (1,12 g);
^{1}H-NMR: δ 2,25 (2H, m); 2,30 (3H, s); 2,90 (2H, t); 4,20 (1H, m); (Sdp. 115°C bei 120 mmHg).

Herstellung 5

[0092] Dies erläutert eine: Herstellung von 4,4-Difluorbut-3-enylisothiouronium-4-methyl-benzolsulfonatsalz.
[0093] Thioharnstoff (0,29 g) und 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat (1 g) wurden zusammen unter Rückfluß in Ethanol (20 cm^3) für 24 Stunden erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft, um ein Öl zu ergeben, das langsam kristallisierte. Verreiben mit Hexan ergab (4,4-Difluorbut-3-enyl)-thioharnstoff als sein 4-Methyl-benzolsulfonatsalz (1,14 g).
MH^+(FAB) = 167;
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,48 (3H, s); 2,46-2,58 (2H, m); 3,42 (2H, t); 4,66-4,84 (1H, m); 7,32 (2H, d); 7,68 (2H, d); 9,10-9,40 (3H, br).

Herstellung 6

[0094] Dies erläutert eine Herstellung von 4,4-Difluorbut-3-enylisothiouroniumhydrobromid.

[0095] Thioharnstoff (18,5 g) wurde zu einer Lösung aus 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en (41,5 g) in Ethanol (150 cm^3) gegeben und unter Rühren für 18 h zum Rückfluß erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf Umgebungstemperatur gekühlt und unter reduziertem Druck eingedampft. Der erhaltene wachsartige Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen, filtriert, mit weiterem Diethylether gewaschen und trockengesaugt, um das erforderliche Produkt als farblosen Feststoff zu ergeben (57 g). MH^+ = 167;
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,20 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,50 (1H, m); 8,95 (4H, breites Signal).
[0096] Das N-Methyl-Derivat: der vorhergehenden Zwischenstufe wurde durch das obige Verfahren, aber unter Verwendung von N-Methylthioharnstoff anstelle von Thioharnstoff hergestellt. Es besaß MH^+ = 181;
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,45-2,55 (2H, m); 3,0-3,05 (3H, d); 3,4- 3,5 (2H, t); 4,30-4,45 (1H, m); (Smp. 74-77,2°C).

Herstellung 7

[0097] Dies erläutert eine Herstellung von Bis(4,4-difluorbut-3-enyl)-disulfid.
[0098] Eine Lösung aus Natriumdisulfid (zuvor hergestellt aus Natriumsulfidnonahydrat (53 g) und Schwefel (7,0 g) in Ethanol (250 cm^3)) wurde zu 1-Brom-4,4-difluorbut-3-en (50 g) in Ethanol (100 cm^3) gegeben. Die Mischung wurde allmählich erwärmt und unter Rückfluß für 2 Stunden gerührt, dann abgekühlt und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde mit Diethylether extrahiert, die organische Phase zur Entfernung von Natriumbromid filtriert und der Ether unter reduziertem Druck verdampft, um eine Flüssigkeit zu ergeben, die bei 16 mmHg, Sdp. 120°C destilliert wurde, um das Bis(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid (24 g) als farblose Flüssigkeit zu ergeben.

Beispiel III.1

[0099] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)thiophen (Verbindung III.1).
[0100] Eine Lösung, die 2-Mercaptothiophen (10 g), 4-Brom-1,1-difluorbut-1-en (15,47 g) und Kaliumcarbonat (11,87 g) in Aceton (250 cm^3) enthielt, wurde für 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt und dann für 18 Stunden stehengelassen. Die Reaktion wurde mit Wasser gelöscht und mehrere Male mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft, um ein bernsteinfarbenes Öl zu ergeben. Chromatographie an Kieselerde (Elutionsmittel 5% Ether in Hexan) lieferte Verbindung III.1 (9,5 g); M^+ = 206;
^{1}H-NMR: δ 2,2-2,4 (2H, m); 2,8 (2H, t); 4,1-4,3 (1H, m); 6,95-7,0 (1H, dd); 7,15 (1H, d); 7,35 (1H, d); (Öl).
[0101] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde durch das obige Verfahren hergestellt.
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)benzo[b]thiophen (Verbindung III.10);
^{1}H-NMR: δ 2,2-2,3 (2H, m); 2,7-2,8 (2H, t); 4,15-4,35 (1H, m); 6,4 (1H, dd); 6,53 (1H, d); 7,5 (1H, d); aus Benztthiophen.

Beispiel III.2

[0102] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-formylthiophen (Verbindung III.4).
[0103] Verbindung III.1 (1,0 g) wurde langsam zu einer Lösung gegeben, die Dimethylformamid (0,48 cm/s) und Phosphorylchlorid (0,56 cm^3) enthielt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden auf 100°C erwärmt, in einem Eisbad gekühlt und dann mit 2M NaOH-Lösung neutralisiert. Die wäßrige Lösung wurde zweimal mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Schichten wurden mit Wasser und $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft, um eine dunkle Flüssigkeit zu ergeben. Filtration durch Kieselerde (Elutionsmittel 20% Diethylether in Hexan) lieferte Verbindung III.4 (0,91 g). M^+ = 234;
^{1}H-NMR: δ 2,4 (2H, in); 3,0 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 7,1 (1H, d); 7,7 (1H, d); 9,8 (1H, s); (Öl).

Beispiel III.3

[0104] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-hydroxymethylthiophen (Verbindung III.5).
[0105] Natriumborhydrid (0,065 g) wurde zu einer Lösung aus Verbindung III.4 (0,75 g) in Ethanol (21 cm^3) und Wasser (9 cm^3) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Umgebungstemperatur für 2 Stunden gerührt, mit 2M Salzsäure gelöscht und dann zwischen Wasser und Diethylether aufgetrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft, um eine grünliche Flüssigkeit zu ergeben. Chromatographie an xieselerde (Elutionsmittel 20% Ethylacetat in Hexan) lieferte Verbindung III.5 (0,44 g). M^+ = 236;

^{1}H-NMR: δ 1,8-2,0 (1H, br s); 2,3 (2H, m); 2,8 (2H, t); 4,1-4,3 (1H, m); 4,8 (2H, s); 6,8 (1H, d); 7,0 (1H, d); (Öl).

Beispiel III.4

[0106] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von (E)- und (Z)-2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-hydroximinothiophen (Verbindungen III.6 und III.7).

[0107] Hydroxylaminhydrochlorid (0,9 g) und Natriumhydrogencarbonat (1,09 g) wurden zusammen in Ethanol (15 cm^3) und Wasser (15 cm^3) für 5 Minuten gerührt. Verbindung III.4 (3 g) wurde hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wurde bei Umgebungstemperatur für 2 Stunden gerührt und dann für 18 Stunden stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Wasser und Diethylether aufgetrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft, um eine bernsteinfarbene Flüssigkeit zu ergeben (3,4 g). Chromatographie an Kieselerde (Elutionsmittel 20% Ethylacetat in Hexan) lieferte die Verbindungen III.6 (1,5 g) und III.7 (1,3 g). M^+ = 249;

^{1}H-NMR: δ 2,25-2,35 (2H, m); 2,85 (2H, t); 4,14-4,35 (1H, m); 7,05 (2H, m); 7,52 (1H, br s); 8,18 (1H, s); (Öl) und M^+ = 249; δ 2,25- 2,38 (2H, m); 2,85-2,95 (2H, t); 4,18-4,35 (1H, m); 7,08 (1H, d); 7,25 (1H, d); 7,64 (1H, s); (Öl).

Beispiel III.5

[0108] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiophen (Verbindung III.8).

[0109] 1,1'-Carbonyl-diimidazol (0,326 g) wurde zu einer Lösung von Verbindung III.6 (0,5 g) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde bei Umgebungstemperatur für 10 Minuten gerührt, dann für 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt und für 18 Stunden stehengelassen. Ein weiteres Äquivalent 1,1'-Carbonyldiimdiazol wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 1 Stunde unter Rückfluß erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde durch Celite filtriert und dann eingedampft, um Bedeutung III.8 zu ergeben (0,28 g).

^{1}H-NMR: δ 2,27-2,38 (2H, m); 2,94 (2H, t); 4,15-4,33 (1H, m); 7,05 (1H, d); 7,5 (1H, d); (Öl).

Beispiel III.6

[0110] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-Acetyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiophen (Verbindung III.9).

[0111] Eine Lösung von Methylmagnesiumbromid (1,3 cm^3, 3M Lösung in Diethylether, 3 Äquivalente) wurde langsam zu einer Lösung aus Verbindung III.8 (0,3 g) in Tetrahydrofuran (10 cm^3) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Umgebungstemperatur für 3 Stunden gerührt, und dann wurde das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wurde zwischen Ammoniumhydroxid-Lösung und Chloroform aufgetrennt. Die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselerde (Elutionsmittel 10% Ethylacetat in Hexan) chromatographiert, um Verbindung III.9 zu ergeben (0,16 g).

^{1}H-NMR: δ 2,30-2,40 (2H, m); 2,50 (3H, s); 2,97 (2H, t); 4,15- 4,33 (1H, m); 7,04 (1H, d); 7,55 (1H, d); (Öl).

Beispiel III.7

[0112] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)thiophen (Verbindung III.2).

[0113] Verbindung III.1 (0,50 g) wurde bei Umgebungstemperatur in Dichlormethan (5 cm^3) gerührt, und 3-Chlorperbenzoesäure (0,834 g eines 50 Gew.-%igen Feststoffs, 1 Äquivalent) wurde hinzugegeben. Nachdem DC den Verbrauch des Ausgangsmatearials anzeigte, wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung gelöscht, und das Produkt wurde in Dichlormeahan extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Aufkonzentrieren durch Eindampfen unter reduziertem Druck wurde eine Flüssigkeit erhalten (0,584 g), die durch Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 20% Ethylacetat in Hexan als Elutionsmittel und dann Diethylether gereinigt wurde, um Verbindung III.2 zu eluieren (0,29 g).

^{1}H-NMR: δ 2,3-2,5 (2H, m); 2,9-3,2 (2H, m); 4,2-4,5 (1H, m); 7,15 (1H, m); 7,5 (1H, m); 7,7 (1H, m); (Öl).

[0114] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige Verfahren hergestellt:

(i) 2-(4,4-I)ifluorbut-3-enylsulfonyl)thiophen (Verbindung III.3).

^{1}H-NMR: δ 2,4-2,6 (2H, m); 3,2-3,4 (2H, t); 4,1-4,3 (1H, m); 7,15 (1H, dd); 7,7-7,8 (1H, m); (Öl) aus Verbindung III.1 unter Verwendung von zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.

(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)benzo(b]thiophen (Verbindung III.11)1.

^{1}H-NMR: δ 2,3-2,4 (2H, m); 3,0-3,2 (2H, m); 4,2-4,4 (1H, m); 7,45 (2H, m); 7,9 (2H, m); 7,75 (1H, s) aus Ver-

bindung III.10 unter Verwendung von einem Äquivalent: Oxidationsmittel.
(iii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)benzo[b]thiophen (Verbindung III.12)1.
^{1}H-NMR: δ 2,5 (2H, m); 3,3 (2H, t); 4,2-4,35 (1H, m); 7,5 (2H, m); 7,9 (3H, m) aus Verbindung III.10 unter Verwendung von zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.

[* Verbindungen stellen Stand der Technik dar.]

Beispiel IV.1

[0115] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von Ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol-4-carboxylat (Verbindung IV.8).
[0116] Eine Lösung aus 4,4-Difluorbut-3-enylthioacetat (2 g) in 50%iger Natriumhydroxid-Lösung (6,7 cm^2) wurde für 30 Minuten kräftig gerührt. Eine Lösung aus Ethyl-5-chlor-4-methylisoxazol (2,2 g) in Dichlormethan (12 cm^3) wurde hinzugegeben, gefolgt von Tetra-n-butylammoniumbromid (Katalysator), und die Reaktion wurde bei Umgebungstemperatur unter Stickstoff gerührt. Nach 3 Stunden wurden die Schichten getrennt, und die organische Phase wurde mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde mit 880 Ammoniak gerührt, was zu einer Kristallisation führte. Die Kristalle wurden durch Filtration isoliert, um Verbindung IV.8 zu ergeben (2,87 g).
^{1}H-NMR: δ 1,35 (3H, 1,); 2,45 (3H, s); 2,50 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,25 (1H, m); 4,30 (2H, q); (Smp. 41-42°C).

Beispiel IV.2

[0117] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol-4-carbonsäure (Verbindung IV.9).
[0118] Eine Lösung aus Verbindung IV.8 (0,5 g) in Isopropanol (5 cm^3) und 2M NaOH (1 cm^3) wurde für 3 Stunden gerührt. Die Mischung wurde dann in Wasser gegossen und mit Ethylacetat gewaschen. Die wäßrige Schicht wurde dann mit 2 M HCl angesäuert und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Dieser Extrakt wurde getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um Verbindung IV.9 zu ergeben (0,16 g). M^+ = 249;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (3H, s); 2,50 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); (Smp. 132-133°C).

Beispiel IV.3

[0119] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol-4-carboxamid (Verbindung IV.7).
[0120] Triethylamin (0,33 cm^3) und Ethylchlorformiat (0,24 cm^3) wurden zu Verbindung IV.9 (0,56 g) in Dichlormethan (15 cm^3) bei 0°C gegeben. Die Reaktion wurde auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen und für 2 Stunden gerührt. Ammoniak wurde durch die Lösung geblasen, bis sie gesättigt war, und die Reaktion wurde darin für eine weitere Stunde gerührt. Wäßriges Ammoniak wurde hinzugegeben und das Produkt in Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft. Reinigung durch Destillation in einer Kugelrohr-Vorrichtung ergab Verbindung IV.7 (0,069 g).
^{1}H-NMR: δ 2,45 (2H, m); 2,50 (3H, s); 3,25 (2H, t); 4,25 (1H, m); (Smp. 87°C).

Beispiel IV.4

[0121] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 3-(5-Chlorfur-2-yl)-5-(4,4,-difluorbut-3-enylthio)isoxazol (Verbindung IV.23).
[0122] Hydrogensulfid wurde durch eine gerührte Lösung aus Kaliummethoxid (1,9 g) in Ethanol (10 cm^3), gekühlt in einem Aceton/Eis-Bad, geblasen. 5-Chlor-3-(5-chlorfur-2-yl)isoxazol (2,2 g) wurde hinzugegeben, und die Reaktion wurde dann für 1 Stunde im Rückfluß erwärmt, wobei während dieser Zeit das Lösungsmittel verdampfte. Aceton (10 cm^3) und 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en (2 g) wurden hinzugegeben und die Mischung unter Rückfluß für weitere 2 Stunden erwärmt. Die resultierende Lösung wurde abgekühlt, in Diethylether und Kochsalzlösung gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um einen schwarzen Feststoff zu ergeben. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 10% Ether in Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung IV.23 (2 g). M^+ = 291:
^{1}H-NMR: δ 2,35-2,50 (2H, m); 3,10 (2H, t); 4,30 (1H, m); 6,30 (1H, d); 6,43 (1H, s); 6,90 (1H, d); (Smp. 80-82°C).

[0123] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde durch das obige Verfahren hergestellt:
(i) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-phenylisoxazol (Verbindung IV.1). M^+ = 267;
^{1}H-NMR: δ 2,43 (2H, m); 3,10 (2H, t); 4,28 (1H, m); 6,50 (1H, s); 7,45 (3H, m); 7,78 (2H, m); (Öl) aus 5-Chlor-3-phenylisoxazol.

Beispiel IV.5

[0124] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol (Verbindung IV.10).
[0125] Zu einer gerührten Lösung aus Acetonoxim (0,365 g) in trockenem Tetrahydrofuran (20 cm^3) bei 0°C unter Stickstoff wurde n-Butyllithium (4,6 cm^3 einer 2,5M Lösung in Hexan) gegeben, was in der Bildung eines blaßgelben Niederschlags resultierte. Nach Rühren bei 0°C für 30 Minuten wurde Kohlenstoffdisulfid (0,3 cm^3) hinzugegeben, was eine hellorangefarbene Lösung erzeugte. Nach weiteren 10 Minuten wurde 3M HCl (20 cm^3) hinzugegeben, und die Reaktion wurde für 3 Stunden im Rückfluß erwärmt und dann abgekühlt. Die Schichten wurden getrennt, und die wäßrige Schicht wurde mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten wurden getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein brauneas Öl zu ergeben. Das Öl wurde dann in Aceton (11 cm^3) aufgenommen, und 1-Brom-4,4-difluorbut-3-en (0,77 g) und Kaliumcarbonat (0,87 g) wurden hinzugegeben und die Reaktion für 3,5 Stunden im Rückfluß erwärmt und dann abgekühlt. Die Mischung wurde dann in Ethylacetat und 2M HCl gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 9 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol (0,105 g). M^+ = 205;
^{1}H-NMR: δ 2,30 (3H, s); 2,40 (2H, m); 3,05 (2H, t); 4,25 (1H, m); 6,00 (1H, s); (Öl).

Beispiel IV.6

[0126] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 3-(5-Chlorfur-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)isoxazol (Verbindung IV.24).
[0127] Zu einer gerührten Lösung aus Verbindung IV.23 (2 g) in Methanol (40 cm^3), gekühlt in einem Eis/Aceton-Bad, wurde Magnesiummonoperoxyphthalat (9,4 g) gegeben. Nach Rühren für 30 Minuten wurde das Kühlbad entfernt und die Reaktion auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen und für 1 Stunde gerührt. Die Mischung wurde in Diethylether und Kochsalzlösung gegossen und die Schichten getrennt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2M NaOH, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um Verbindung IV.24 zu ergeben (1,9 g). M^+ = 323;
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,40 (2H, t); 4,25 (1H, m); 6,38 (1H, d); 7,05 (1H, d); 7,20 (1H:, s); (Smp. 86,5-88,5°C).
[0128] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige Oxidationsverfahren hergestellt:
(i) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-3-phenylisoxazol (Verbindung IV.2). M^+ = 283;
^{1}H-NMR: δ 2,53 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,29 (1H, m); 7,18 (1H, s); 7,50 (3H, m); 7,80 (2H, m); (Öl) aus Verbindung IV.1 und einem Äquivalent Oxidationsmittel.
(ii) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-3-phenylisoxazol (Verbindung IV.3). M^+ = 299;
^{1}H-NMR: δ 2,57 (2H, m); 3,43 (2H, t); 4,27 (1H, m); 7,2 (1H, s); 7,51 (3H, m); 7,80 (2H, m); (Smp. 57-58,5°C) aus Verbindung IV.1 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(iii) 3-(Thien-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)isoxazol (Verbindung IV.26). M^+ = 305;
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,63 (2H, m); 3,41 (2H, t); 4,27 (1H, m); 7,20 (1H, s); 7,14-7,23 (1H, m); 7,52 (2H, m); (Smp. 55-57°C) aus 3-(Thien-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)isoxazol, Verbindung IV.25, diese hergestellt aus 5-Chlor-3-(thien-2-yl)isoxazol durch das Verfahren von Beispiel 2V.4.

Beispiel V.1

[0129] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 3-Chlor-4-cyano-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)isothiazol (Verbindung V.2).
[0130] Eine Lösung aus 4-Cyano-3,5-dichlorisothiazol (1 g) in Methanol (10 cm^3) wurde während 15 Minuten zu einer Lösung aus Natriumsulfidnonahydrat (1,3 g) in Wasser (2,6 cm^3) und Methanol (25 cm^3), erwärmt auf 50°C, gegeben. Die Reaktion wurde für 1 Stunde gerührt, und dann wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft, um einen gelben Feststoff zu ergeben. Dieser Rückstand wurde in Aceton (20 cm^3) gelöst, 4-Brom-1,1-difluorbut-l-en (0,68 g) wurde hinzugegeben, und die Reaktion wurde für 12 Stunden gerührt. Die resultierende Mischung wurde in Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde

mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 1 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung V.2 (0,88 g). M^+ = 2,66;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); (Öl).
[0131] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde durch das obige Verfahren hergestellt, aber unter Verwendung von 2 Äquivalenten Natriumsulfidnonahydrat und 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en:
(i) 3,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-cyanoisothiazol (Verbindung V.12).
^{1}H-NMR: δ 2,40-2,60 (4H, m); 3,20 (2H, t); 4,20-4,40 (2H, m); (Öl).

Beispiel V.2

[0132] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-cyanoisothiazol (Verbindung V.6) und 3,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-cyanoisothiazol (Verbindung V.15).
[0133] Zu einer Lösung aus Verbindung V.12 (0,1 g) in Dichlormethan (5 cm^3) wurde 3-Chlorperbenzoesäure (0,42 g) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis das Ausgangsmaterial verschwunden war. Die Reaktionsmischung wurde in Ethylacetat und Wasser gegossen, und die Schichten wurden getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten Ethylacetat-Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, und Triethylamin wurde hinzugegeben, was eine Trübung der Lösung verursachte. Die Ether-Lösung wurde dann mit Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und eingedampft. Reinigung des Rückstands durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 1 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung V.15 (0,01 g); M^+ = 418;
^{1}H-NMR: δ 2,60-2,70 (4H, m); 3,60 (4H, t); 4,30 (2H, m); (Öl) und Verbindung V.6 (0,08 g); M^+ = 264; ^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); 9,40 (1H, s); (Öl).

Beispiel VI.1

[0134] Oxazole, die mit einer 4,4-Difluorbut-3-enylthio-Gruppe in der 2-, 4-oder 5-Position substituiert sind, können ausgehend von einem entsprechend substituierten Mercapto-oxazol und einem geeigneten Difluorbut-l-en-Alkylierungsmittel hergestellt werden. Dies wird durch die folgende Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-phenyloxazol (Verbindung VI.18) erläutert.
[0135] Zu einer Lösung aus 2-Mercapto-5-phenyloxazol (0,44 g) in Aceton (15 cm^3) wurden 4,4-Difluar-3-butenyl-4-methyl-benzolsulfonat (0,7 g) und Kaliumcarbonat (0,369 g) gegeben, und die Reaktion wurde für insgesamt 8 Stunden im Rückfluß erwärmt, worauf einiges des Ausgangstosylats zurückblieb. Weiteres 2-Mercapto-5-phenyloxazol (0,05 g) wurde hinzugegeben und das Erwärmen für 5 Stunden fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, in Diethylether und Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um eine gelbe Flüssigkeit zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 5% tert-Butyldimethylether in Hexan ergab Verbindung VI.18; M^+ = 267;
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2,51 (2H, m); 3,23 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,23-7,47 (4H, m); 7,58 (2H, d); (Öl).
[0136] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige Verfahren hergestellt:
(i) 2-(4,4-lifluorbut-3-enylthio)-oxazol (Verbindung VI.1.).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2,45 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,10 (1H, s); 7,66 (1H, s); (Öl) aus Oxazol-2-thion.
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol (Verbindung VI.6). M^+ 205;
^{1}H-NMR: δ 2,04 (3H, s); 2,45 (2H, m); 3,18 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,38 (1H, q); (Öl) aus 2-Mercapto-4-methyloxazol.

Beispiel VI.2

[0137] Dieses Beispiel erläutert eine 3-stufige Herstellung von Methyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-carboxylat (Verbindung VI.32).

Schritt 1: Methyl-2-amino-4-methyloxazol-5-carboxylat

[0138] Methyl-3-chloracetoacetat (75 g) und Harnstoff (90 g) in Methanol (200 cm^3) wurden für 24 Stunden gerührt und zum Rückfluß erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt und der Niederschlag aus der Lösung abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und trockengesaugt. Dieser Feststoff wurde mit wäßrigem 2M Natriumhydroxid behandelt und das Produkt in Ethylacetat (mehrere Portionen) extrahiert. Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab einen farblosen Feststoff (14,5 g), der aus Acetonitril umkristallisiert wurde, Smp. 225°C (Zers.).

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,15 (3H, s); 3,75 (3H, s); 7,4 (2H, br).

Schritt 2: Methyl-2-chlor-4-methyloxazol-5-carboxylat.

[0139] Das Produkt aus Schritt 1 (1,56 g) wurde teilweise in trockenem Acetonitril (40 cm^3) gelöst und in Portionen bei 8°C zu einer gerührten Mischung aus Kupfer(II)-chlorid (1,61 g) und tert-Butylnitrit in Acetonitril (trocken, 20 cm^3) unter einer Stickstoffatmosphäre gegeben. Die resultierende braune Lösung wurde bei 20°C für 2 Stunden gerührt und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde mit wäßriger 2M Salzsäure behandelt und das Produkt in Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$) und dann durch eine kurze Kieselgel-Säule mit weiterem Ether gewaschen. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck eingedampft, um die geforderte Zwischenstufe (0,9 g) als gelben Feststoff zu ergeben. M^+ = 175.

Schritt 3: Methyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-carboxylat

[0140] Das Produkt aus Schritt 2 (0,176 g) und Thioharnstoff (0,084 g) wurden in Ethanol (5 cm^3) gerührt und unter einer Stickstoffatmosphäre für 5 Stunden zum Rückfluß erwärmt. Die Reaktion wurde abgekühlt und das Lösungsmittel durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, um einen gelben Gummi zu ergeben, der in Aceton gelöst wurde, das 4-Brom-1,1-difluorbut-l-en (0,17 g) und Kaliumcarbonat (0,2 g) enthielt. Diese Mischung wurde für 1 Stunde unter einer Stickstoffatmosphäre bei Umgebungstemperatur gerührt und für 18 Stunden gelagert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck verdampft und der Rückstand mit Wasser und Diethylether behandelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft, um Verbindung VI.32 zu ergeben (0,095 g); M^+ = 175.
^{1}H-NMR: δ 2,45 (2H, m); 3,22 (2H, t); 3,90 (3H, s); 4,25 (1H, m); (Öl).

Beispiel VI.3

[0141] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-carbonsäure (Verbindung VI.37).
[0142] Verbindung VI.32 (0,4 g) wurde in Propan-2-ol (10 cm^3), das wäßriges Natriumhydroxid (2 cm^3 einer 2M Lösung) enthielt, gelöst und für 5 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Mischung wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Ethylacetat extrahiert, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und erneut mit Ethylacetat extrahiert (3 × 100 cm^3). Die letzteren Extrakte wurden vereinigt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um das geforderte Produkt als farblosen Feststoff zu ergeben (0,3 g). M^+ = 249;
^{1}H-NMR: δ 2,5 (5H, in); 3,27 (2H, t); 4,27 (1H, m); 6,5 (1H, br s); (Smp. 66-68°C).
[0143] Das Natriumsalz dieser Verbindung wurde durch Behandeln einer Probe (0,7 g) mit einer Lösung aus Natriummethoxid in trockenem Methanol (0,061 g Natriummetall, gelöst in Methanol (10 cm^3)) bei Umgebungstemperatur hergestellt. Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab das Natriumsalz der Verbindung VI.37 als farblosen Feststoff; M^+(FAB) = 271; (Smp. 211-212°C).
[0144] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde durch das obige Verfahren hergestellt:
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethyloxazol-5-carbonsäure (Verbindung VI.36). M^+ = 303;
^{1}H-NMR: δ 2,54 (2H, m); 3,32 (2H, t); 4,28 (1H, m); 4,65 (1H, br s) aus Verbindung V2.31.

Beispiel V2.4

[0145] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethyloxazol (Verbindung V2.4).
[0146] 2-Amino-4-trifluormethyloxyzol (0,84 g) in Dichlormethan (25 cm^3), das Bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid (2,71 g) bei 0°C enthielt, wurde gerührt und tropfenweise mit tert-Butylnitrit (0,62 g) unter Stickstoff behandelt. Die Reaktionslösung wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie (Kieselerde, Elutionsmittel Hexan) fraktioniert, um Verbindung VI.4 zu ergeben (0,35 g). M^+ = 259;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,26 (3H, t); 4,28 (1H, m); 7,95 (1H, q); (Öl).
[0147] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde durch das obige Verfahren aus dem entsprechenden Aminooxazol hergestellt:
(i) Ethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethyloxazol-5-carboxylat (Verbindung V2.31). MH^+ = 322;
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, t); 2,52 (2H, m); 3,30 (2H, m); 4,28 (1H, m); 4,43 (2H, q); (Öl) aus Ethyl-2-amino-trifluormethyloxazol-5-carboxylat (hergestellt aus Ethyl-1,1,1-trifluormethylacetoacetat und Harnstoff in einem zu Beispiel VI.2. analogen Verfahren).

Beispiel VI.5

[0148] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-chloroxazol (Verbindung VI.13).
[0149] Verbindung VI.1 (2,0 g) wurde in Acetonitril (50 cm^3), das N-Chlorsuccinimid (1,50 g) enthielt, gelöst und bei Umgebungstemperatur für 24 h gerührt. Die Mischung wurde unter reduziertem Druck eingedampft, mit Hexan (50 cm^3) extrahiert, filtriert und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel 20% Diethylether in Hexan), um Verbindung VI.13 zu ergeben (0,75 g). M^+ = 225;
^{1}H-NMR: δ 2,46 (2H, m); 3,16 (2H, t); 4,28 (1H, m); 6,86 (1H, s); (Öl).
[0150] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde aus Verbindung VI.6 durch das obigen Verfahren hergestellt:
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methyl-5-chloroxazol (Verbindung VI.15). M^+ = 239;
^{1}H-NMR: δ 2,05 (3H, s); 2,45 (2H, m); 3,15 (2H, t); 4,25 (1H, m); (Öl).

Beispiel VI.6

[0151] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-carboxamid (Verbindung VI.40).
[0152] Verbindung VI.32 (1,5 g) wurde in Methanol (10 cm^3) gelöst und mit wäßrigem Ammoniak (35 cm^3, Dichte 0,88) bei Umgebungstemperatur behandelt. Die Mischung wurde für 5 Stunden gerührt, mit Kochsalzlösung verdünnt und das Produkt in Ethylacetat extrahiert (2 × 100 cm^3). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalzlösung gewaschen (4 × 50 cm^3), getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft; der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen, um Verbindung VI.40 zu ergeben (1 g). M^+ = 248;
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,50 (5H, m); 3,26 (2H, t); 3,85 (3H, s); 4,28 (1H, m); 5,6, 6,0 (2H, br s); (Smp. 72-73°C).

Beispiel VI.7

[0153] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol (Verbindung VI.25).
[0154] Verbindung VI.40 (0,64 g) wurde in Dichlormethan (10 cm^3), das trockenes Pyridin (1 cm^3) enthielt, bei Umgebungstemperatur gelöst und mit Methansulfonylchlorid (0,5 cm^3) behandelt. Die Lösung wurde für 5 Stunden gerührt, für 72 Stunden gelagert, mit weiterem Methansulfonylchlorid (0,25 cm^3) und Pyridin (0,5 cm^3) versetzt, für 8 Stunden gerührt und für 48 Stunden gelagert. Die Mischung wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel 10% Ethylacetat in Hexan), um Verbindung VI.25 zu ergeben (0,46 g). M^+ = 230;
^{1}H-NMR: δ 2,32 (3H, s); 2,50 (2H, m); 2,58 (3H, s); 3,25 (3H, s); 4,28 (1H, m); (Öl).

Beispiel VI.8

[0155] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von N-Methylsulfonyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyl-oxazolcarboxamid (Verbindung VI.38).
[0156] Das Natriumsalz von Verbindung VI.37 (0,52 g) wurde in Hexan (6,5 cm^3) gerührt und mit Oxalylchlorid (0,275 g) bei Umgebungstemperatur behandelt. Die Mischung wurde für 6 Stunden gerührt, für 18 Stunden gelagert und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand, der das Oxazolcarbonylchlorid-Derivat enthielt, wurde mit einer Lösung aus Methansulfonamid (0,20 g) in trockenem Butan-2-on (5 cm^3) behandelt, unter Rühren für 8 Stunden im Rückfluß erwärmt, auf Umgebungstemperatur abgekühlt und für 18 Stunden gelagert. Die Mischung wurde unter reduziertem Druck eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit 2M Salzsäure angesäuert und das Produkt in Diethylether extrahiert (2 × 150 cm^3). Die Ether-Extrakte wurden vereinigt, mit wäßrigem gesättigtem Natriumchlorid gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie gereinigt (Kieselerde; Elutionsmittel Acetonitril), um Verbindung VI.38 zu ergeben (0,20 g). M^+ = 326;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (5H, m); 3,27 (2H, t); 3,40 (3H, s); 4,28 (1H, m); (Smp. 60-62°C).

Beispiel VI.9

[0157] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-phenyloxazol (Verbindung VI.19).

[0158] Zu einer Lösung aus Verbindung VI.18 (1 g) in Dichlormethan (40 cm^3) wurde 3-Chlorperbenzoesäure (1,3 g eines 50 Gew.-%igen Feststoffs (1 Äq.)) gegeben, und die Reaktion wurde bei Umgebungstemperatur für 5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in eine Mischung aus Diethylether und wäßrigem Natriumbicarbonat gegossen und die Schichten getrennt. Die organische Schicht wurde getrocknet: ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um einen weißen Feststoff zu ergeben, der durch Chromatographie an Kieselgel unter Elution mit 1 : 4 Ethylacetat : Hexan gereinigt wurde, um Verbindung VI.19 zu ergeben (0,567 g). M^+ = 283;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,41 (2H, t); 4,29 (1H, m); 7,27 (1H, s); 7,38-7,55 (3H, m); 7,71 (2H, d); (Öl).
[0159] Die folgenden Verbindungen wurden aus den entsprechenden Thioethern durch das oben beschriebene allgemeine Verfahren hergestellt, aber unter Verwendung von 2 Äquivaleizten 3-Chlorperbenzoesäure:
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-trifluormethyloxazol (Verbindung VI.5).
^{1}H-NMR: δ 2,65 (2H, m); 3,58 (2H, t); 4,28 (1H, m); 8,24 (1H, q); (Öl).
(ii) 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)oxazol (Verbindung VI.14). MNH_4^+ = 275;
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 3,47 (2H, t); 4,26 (1H, m); 7,18 (1H, s); (Öl).
(iii) 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methyloxazol (Verbindung VI.16).
^{1}H-NMR: δ 2,25 (3H, s); 2,60 (2H, m); 3,45 (2H, t); 4,26 (1H, m); (Öl).
(iv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-phenyloxazol (Verbindung VI.20). M^+ = 299;
^{1}H-NMR: δ 2,62 (2H, m); 3,51 (2H, t); 4,27 (1H, m); 7,26 (1H, s); 7,42-7,55 (3H, m); 7,69-7,79 (2H, d); (Smp. 55-59°C).

Beispiel VII.1

[0160] Dieses Beispiel erläutert ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Thiazolen, die mit einer 4,4-Difluorbut-3-enylthio-Gruppe in der 2-, 4-oder 5-Position substituiert sind, ausgehend von einem entsprechend substituierten Mercaptothiazol und einem geeignetem Difluorbut-l-en-Alkylierungsmittel. Dies wird durch die folgende Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-phenylthiazol (Verbindung VII.17) gezeigt.
[0161] Zu einer Lösung aus 2-Mercapto-5-phenylthiazol (0,483 g) in Aceton (15 cm^3) wurden 4,4-Difluor-3-butenyl-4-methyl-benzolsulfonat (0,7 g) und Kaliumcarbonat (0,369 g) gegeben, und die Reaktion wurde für insgesamt 8 Stunden im Rückfluß erwärmt, worauf einiges des Ausgangstosylats zurückblieb. Weiteres 2-Mercapto-5-phenylthiazol (0,05 g) wurde hinzugegeben und das Erwärmen für 5 Stunden fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, in Diethylether und Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um eine gelbe Flüssigkeit zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 5% tert-Butyldimethylether in Hexan ergab Verbindung VII.17 (0,582 g). M^+ = 283;
^{1}H-NMR: δ 2,51 (2H, m); 3,31 (2H, t); 4,32 (1H, m); 7,26 (1H, s); 7,30-7,48 (3H, m); 7,89 (2H, d); (Öl).
[0162] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige Verfahren hergestellt:
(i) 2-(4,4-1ifluorbut-3-enylthio)-thiazol (Verbindung VII.1). M^+ = 207;
^{1}H-NMR: δ 2,47 (2H, m); 3,26 (2H, t); 4,27 (1H, m); 7,22 (1H, d); 7,68 (1H, d); (Öl) aus 2-Mercaptothiazol.
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-thiazolin (Verbindung VII.134). M^+ = 209;
^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,15 (2H, t), 3,4 (2H, t), 4,18-4,31 (1H, m); 4,2 (2H, t); (Öl) aus 2-Mercaptothiazolin.

Beispiel VII.2

[0163] Dieses Beispiel erläutert eine zweistufige Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethylthiazol (Verbindung VII.4).

Schritt 1: Herstellung von 2-Mercapto-4-trifluormethylthiazol

[0164] 1-Brom-3,3,3-trif1uorpropan-2-on (5,0 g) in tert-Butanol (20 cm^3) wurde mit Ammoniumdithiocarbamat (2,9 g) behandelt, die Mischung bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gerührt, in Wasser gegossen, mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase getrocknet ($MgSO_4$). Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck verdampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel Hexan : Ethylacetat 17 : 3 nach 7 : 3, volumenbezogen), um ein Hydrat (2,16 g) des geforderten Mercaptothiazols zu ergeben. Eine Portion (1,0 g) dieses Materials wurde zu Toluol (20 cm^3) gegeben, das para-Toluolsulfonsäure (0,005 g, Katalysator) enthielt, und für 4 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Das während der Reaktion gebildete Wasser wurde unter Verwendung einer Dean-Stark-Vorrichtung entfernt. Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, mit Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um das geforderte intermediäre Produkt zu ergeben (0,37 g);
^{1}H-NMR: δ 7,10 (1H, s); 7,80 (1H, s).

Schritt 2: Herstellung von Verbindung VII.4

[0165] Das Produkt aus Schritt 1 (0,37 g) in Aceton (15 cm^3), das wasserfreies Kaliumcarbonat (0,3 g) enthielt, und 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en (0,34 g) wurden für 4 Stunden gerührt und unter Rückfluß erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt, in Wasser gegossen, mit Ethylacetat extrahiert, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um Verbindung VII.4 zu ergeben (0,30 g). M^+ = 275;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,32 (2H, t); 4,28 (1H, m); 7,60 (1H, s); (Öl).
[0166] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus den entsprechenden Mercaptothiazolen unter Verwendung von Schritt 2 des obigen Verfahrens hergestellt:
(i) Ethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-carboxylat (Verbindung VII.8).
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, t); 2,48 (2H, m); 3,32 (2H, t); 4,28 (1H, m); 4,40 (2H, q); 8,03 (1H, s); (Öl) aus Ethyl-2-mercaptothiazol-4-carboxylat.
(ii) Methyl-2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-carboxylat (Verbindung VII.41).
^{1}H-NMR: δ 2,48 (2H, m); 2,68 (3H, s); 3,26 (2H, t); 3,85 (3H, s); 4,28 (1H, m); (Öl) aus Methyl-2-mercapto-4-methylthiazol-5-carboxylat.
(iii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-nitrothiazol (Verbindung VII.47). M^+ = 252;
^{1}H-NMR: δ 2,52 (2H, m); 3,35 (2H, m); 4,27 (1H, m); 8,35 (1H, s); (Öl) aus 2-Mercapto-5-nitrothiazol (erhalten aus 2-Brom-5-nitrothiazol und Thioharnstoff).

Beispiel VII.3

[0167] Dieses Beispiel erläutert eine dreistufige Herstellung von 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.24).

Schritt 1: 2-(4-Brom-3,4,4-trifluorbutylthio)thiazol

[0168] 2-Mercaptothiazol (11,7 g) in Aceton (30 cm^3), das 1,4-Dibrom-1,1,2-trifluorbutan (27,0 g) enthielt, wurde portionsweise mit wäßrigem Kaliumcarbonat (13,8 g) unter einer Stickstoffatmosphäre behandelt. Die Reaktion wurde für 1,5 Stunden gerührt, filtriert und die unlöslichen Stoffe mit weiterem Aceton gewaschen (4 × 25 cm^3). Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel 10% Ethylacetat in Hexan), um 2-(4-Brom-3,4,4-trifluorbutylthio)thiazol zu ergeben (29,5 g).
^{1}H-NMR: δ 2,2-2,5 (2H, m); 3,2-3,6 (2H, m); 4,7-5,0 (1H, m); 7,23 (1H, d); 7,68 (1H, d).

Schritt 2: 2-(4-Brom-3,4,4-trifluorbutylthio)-5-chlorthiazol

[0169] Die Verbindung aus Schritt 1 (30,6 g) in Dichlormethan (130 cm^3) wurde bei Umgebungstemperatur mit Sulfurylchlorid (9,6 cm^3) in Dichlormethan (30 cm^3) über 1 Stunde unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre behandelt. Die Reaktion wurde für eine weitere Stunde gerührt, langsam in Wasser (250 cm^3) gegossen und für 0,25 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde: abgetrennt, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert (2 × 75 cm^3), die vereinigten organischen Phasen mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat und Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck verdampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel 5% Diethylether in Hexan), um 2-(4-Brom-3,4,4-trifluorbutylthio)-5-chlorthiazol (28,0 g) zu ergeben;
^{1}H-NMR: δ 2,20-2,45 (2H, m); 3,25-3,50 (2H, m); 4,70-5,0 (1H, m); 7,45 (1H, s); (Öl).

Schritt 3: Verbindung VII.24

[0170] Zinkpulver (33 g) in Wasser (600 cm^3) wurde mit Jod (0,17 g, Katalysator) gerührt, auf: 80°C erwärmt und mit konzentrierter Salzsäure (0,5 cm^3) versetzt, gefolgt von der Verbindung aus Schritt 2 (125 g) in Portionen über 1,5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre. Weiteres Zink (16,6 g), Jod (0,1 g) und Salzsäure (0,6 cm^3) wurden während 4 Stunden in Portionen hinzugegeben, um die Reaktion zu vollenden. Die Mischung wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, durch Kieselgur unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel filtriert und das Filtrat mit Dichlormethan extrahiert (5 × 250 cm^3). Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$), unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselerde unter Elution mit Hexan fraktioniert, um Verbindung VII.24 zu ergeben (140 g). M^+ = 241;
^{1}H-NMR: δ 2,42 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,45 (1H, s); (Öl)

Beispiel VII.4

[0171] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-Brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.14).
[0172] 2-Amino-5-bromthiazolhydrobromid (11 g) wurde mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat behandelt, in Dichlormethan extrahiert (2 x 250 cm^3) und getrocknet ($MgSO_4$). Die Mischung wurde filtriert und das Filtrat zu Bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid (20 g) gegeben. Tert-Butylnitrit (9,6 cm^3) in Dichlormethan (40 cm^3) wurde zur gerührten Lösung bei Umgebungstemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre getropft. Die Reaktion wurde für 18 Stunden gerührt, auf Kieselerde eingedampft, der Rückstand zu einer kurzen Kieselerde-Säule gegeben, die mit (1) Hexan und (2) Hexan : Diethylether, 20 : 1 volumenbezogen eluiert wurde, um Verbindung VII.14 zu ergeben (6,4 g). M^+ = 285;
^{1}H-NMR: δ 2,46 (2H, m); 3,24 (3H, t); 4,27 (1H, m); 7,54 (1H, s); (Öl).

Beispiel VII.5

[0173] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-sulfonylfluorid (Verbindung VII.52) unter Verwendung eines alternativen Diazotierungsverfahrens zu demjenigen, das in Beispiel VII.4 angegeben wird.
[0174] 2-Amino-4-methylthiszolsulfonylfluorid (1,5 g) in Acetonitril (10 cm^3) wurde zu einem gerührten Mischung aus tert-Butylnitrit (1,65 cm^3) und Bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid (2,25 g) in Acetonitril (50 cm^3) bei 60°C unter einer Stickstoffatmosphäre getropft. Die Mischung wurde für 1 Stunde erwärmt, unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel Hexan : Ethylacetat 4 : 1 volumenbezogen.), um Verbindung VII.52 zu ergeben (1,84 g). M^+ = 303;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 2,68 (3H, s); 3,32 (2H, t); 4,28 (1H, m); (Öl).
[0175] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus den entsprechenden Aminothiazolen unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-ertylthio)-5-methylthiazol (Verbindung VII.21). M^+ = 221;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (5H, m); 3,22 (2H, t); 4,26 (1H, m); 7,30 (1H, s); (Öl) aus 2-Amino-5-methylthiazol.
(ii) 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.24). M^+ = 241;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (2H, m); 3,22 (2H, t); 4,26 (1H, m); 7,45 (1H, s); (Öl) aus 2-Amino-5-chlorthiazol in einem alternativen Verfahren zu demjenigen des obigen Beispiels VII.3.
(iii) 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol (Verbindung VII.27). M^+ = 255;
^{1}H-NMR: δ 2,35 (3H, s); 2,42 (2H, m); 3,18 (2H, t); 4,26 (1H, m); (Öl) aus 2-Amino-5-chlor-4-methylthiazol.

Beispiel VII.6

[0176] Dieses Beispiel erläutert eine zweistufige Herstellung von Ethyl-5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-carboxylat (Verbindung VII.11).

Schritt 1: Herstellung von Ethyl-2-amino-5-bromthiazol-4-carboxylat

[0177] Ethyl-2-aminothiazol.-4-carboxylat (5,0 g) (hergestellt aus Ethylbrompyruvat und Thioharnstoff durch das in J. Med. Chem., 1971, 14, 1075 für das entsprechende Oxazol beschriebene Verfahren) in konzentrierter Bromwasserstoffsäure (9 cm^3) wurde bei Umgebungstemperatur gerührt und tropfenweise mit Brom (3,2 g) behandelt, dann für 2 Stunden auf 60°C erwärmt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um Ethyl-2-amino-5-bromthiazol-4-carboxylat zu ergeben (1,54 g). MH^+ = 251;
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, t); 4,40 (2H, t); 5,6 (2H, br s).

Schritt 2: Herstellung von Verbindung VII.11

[0178] Das Produkt aus Schritt 1 wurde in einer Diazotierungsreaktion wie in Beispiel VII.5 oben beschrieben behandelt und ergab Verbindung VII.11; M^+ = 357;
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, t); 2,50 (2H, m); 3,3 (2H, t); 4,30 (1H, m); 4,45 (2H, q); (Öl).

Beispiel VII.7

[0179] Dieses Beispiel erläutert eine dreistufige Herstellung von N,N-Diethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-Sulfonamid (Verbindung VII.56).

Schritt 1: N,N-Diethyl-2-acetamido-4-methylthiazol-5-Sulfonamid

[0180] 2-Acetamido-4-methylthiazol-5-sulfonylchlorid (5,2 g) in Tetrahydrofuran (100 cm^3) wurde bei Umgebungstemperatur gerührt und portionsweise mit Diethylether (4,5 cm^3) behandelt. Die Mischung wurde für 4 Stunden gerührt, unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand in Ethylacetat (200 cm^3) extrahiert, mit Wasser gewaschen (2 × 100 cm^3), getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck erneut eingedampft, um N,N-Diethyl-2-acetamido-4-methylthiazol-5-sulfonamid zu ergeben (4,9 g).
^{1}H-NMR: δ 1,20 (6H, t); 2,28 (3H, s); 2,57 (3H, s); 3,32 (4H, q); 9,7 (1H, br s); (Feststoff).

Schritt 2: N,N-Diethyl-2-amino-4-methylthiazol-5-Sulfonamid

[0181] Das Produkt aus Schritt 1 (2,5 g) wurde in Methanol (25 cm^3) gelöst und auf 5°C unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre abgekühlt. Natriummethoxid in Methanol (2 cm^3 einer 25%igen G/V-Lösung) wurde hinzugetropft und die Mischung für 18 Stunden auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen. Die Reaktion wurde für 1 Stunde unter Rückfluß erwärmt, abgekühlt, mit Wasser (250 cm^3) verdünnt, mit Diethylether extrahiert (2 x 100 cm^3), getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um N,N-Diethyl-2-amino-4-metliylthiazol-5-sulfonamid (0,48 g) zu ergeben (0,48 g). M^+ = 249;
^{1}H-NMR: δ 1,20 (6H, t); 2,48 (3H, s); 3,28 (4H, q); 5,25 (2H, br s); (Feststoff).

Schritt 3: Herstellung von Verbindung VII.56

[0182] Das Produkt aus Schritt 2 wurde in einer Diazotierungsreaktion wie in Beispiel VII.5 oben beschrieben behandelt und ergab Verbindung VII.56; M^+ = 356;
^{1}H-NMR: δ 1,15 (6H, t); 2,45 (2H, m); 2,60 (3H, s); 3,25 (2H, t); 3,26 (4H, q); 4,25 (1H, m.); (Öl).

Beispiel VII.8

[0183] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-Amino-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.128).
[0184] 4,4-Difluorbut-3-enylisothiouroniumhydrobromid (16,87 g) wurde zu einer Lösung aus Kaliumhydroxid (18,0 g) in Ethanol (150 cm^3) bei Umgebungstemperatur gegeben und für 0,2 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. 2-Amino-5-bromthiazolhydrobromid (17,76 g) in Ethanol (150 cm^3) wurde in Portionen hinzugegeben, die Mischung für 2 Stunden auf 40°C erwärmt, mit Salzsäure neutralisiert und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde in 2M Salzsäure gelöst, mit Diethylether extrahiert, mit 2M Natriumhydroxid basisch gemacht und erneut mit Diethylether extrahiert. Die letzteren Ether-Extrakte wurden vereinigt, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um Verbindung VII.128 zu ergeben (8,0 g). M^+ = 222;
^{1}H-NMR: δ 2,28 (2H, m); 2,67 (2H, t); 4,24 (1H, m); 5,3 (2H, zwei br s); 7,08 (1H, s); (Smp. 34,6-35,4°C).

Beispiel VII.9

[0185] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.82).
[0186] Verbindung VII.128 (0,30 g) wurde in trockenem Tetrahydrofuran (14 cm^3) gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erwärmt. Tert-Butylnitrit (0,52 cm^3) in Tetrahydrofuran (8 cm^3) wurde über 0,25 Stunden hinzugetropft, die Mischung für 2 Stunden erwärmt, mit weiterem tert-Butylnitrit (0,52 cm^3) versetzt und für weitere 2 Stunden erwärmt. Die Lösung wurde abgekühlt, unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel Hexan : Ethylacetat 1 : 1 volumenbezogen), um Verbindung VII.128 zu ergeben (0,10 g);
^{1}H-NMR: δ 2,28 (2H,:m); 2,82 (2H, t); 4,24 (1H, m); 7,86 (1H, s); 8,86 (1H, s); (Öl).

Beispiel VII.10

[0187] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-Chlor-5-(4,4-diflurbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.114).
[0188] Verbindung VII.128 (4,0 g) in Acetonitril (50 cm^3) wurde bei 0°C zu einer gerührten Mischung aus Kupfer(II)-Chlorid (5,38 g) und tert-Butylnitrit (3,71 g) in Acetonitril (50 cm^3) gegeben und langsam auf Umgebungstemperatur über 18 Stunden erwärmen gelassen. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck verdampft, das Produkt in Diethylether gelöst, filtriert und das Filtrat erneut eingedampft, um eine gelbbraune Flüssigkeit zu ergeben, die durch Chromatographie fraktioniert wurde (Kieselerde; Elutionsmittel Hexan: Diethylether 4 : 1 volumenbezogen), um Verbindung VII.114 zu ergeben (2,43 g). M^+ = 241;

^{1}H-NMR: δ 2,28 (2H, m); 2,68 (2H, t); 4,22 (1H, m); 7,52 (1H, s) (Öl).

Beispiel VII.11

[0189] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4-Cyanophenoxy)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.130).

[0190] Verbindung VII.114 (0,483 g), 4-Cyanophenol (0,238 g), wasserfreies Kaliumcarbonat (0,276 g) und Cäsiumfluorid (0,304 g) in N-Methylpyrrolidin-2-on (3 cm^3) wurden zusammen unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und für 36 Stunden auf 90°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser verdünnt, das Produkt in Diethylether extrahiert, getrocknet ($MgSO_4$), unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Dickschichtchromatographie fraktioniert (Kieeselerde; eluiert mit Hexan : Diethylether 4 : 1 volumenbezogen), um Verbindung VII.130 zu ergeben (0,125 g). M^+ = 324;

^{1}H-NMR: δ 2,28 (2H, m); 2,80 (2H, t); 4,2.0 (1H, m); 7,40 (2H, m); 7,75 (2H, m); (Öl).

Beispiel VII.12

[0191] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von Ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-carboxylat (Verbindung VII.98).

[0192] Ethylisocyanoacetat (2,3 g) in trockenem Tetrahydrofuran (15 cm^3) wurde zu einer gerührten Mischung aus Kalium-tert-butoxid (2,24 g) bei –40°C unter einer Stickstoffatmosphäre gegeben. Nach 10 Minuten wurde die Reaktion auf –78°C gekühlt, und Kohlenstoffdisulfid (1,52 g) in Tetrahydrofuran (20 cm^3) wurde langsam hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur auf –10°C ansteigen gelassen, und 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat (5,24 g) in Tetrahydrofuran (10 cm^3) wurde hinzugegeben. Die Mischung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen und für 24 Stunden gerührt, für 3 Stunden zum Rückfluß erwärmt und auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde in wäßrige 2M Salzsäure gegossen, und das Produkt wurde in Ethylacetat extrahiert. Die organische; Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$) und das Lösungsmittel durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel unter Elution mit 1 : 1 Hexan : Ethylacetat ergab Verbindung VII.98 (3,15 g).

^{1}H-NMR: δ 1,45 (3H, t); 2,50 (2H, m); 3,10 (2H, t); 4,3-4,4 (1H, m); 4,50 (2H, q); 8,65 (1H, s); (Öl).

Beispiel VII.13

[0193] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-thiazol-4-carboxamid (Verbindung VII.94).

[0194] Verbindung VII.98 (0,5 g) in Methanol (8 cm^3) wurde mit wäßrigem Ammoniak (35 cm^3; Dichte 0,88) für 4 Stunden gerührt. Verbindung VII.94 wurde als Feststoff erhalten, der aus der Lösung abfiltriert und trockengesaugt wurde (0,27 g).

^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,00 (2H, t); 4,30-4,41 (1H, m); 5,5 und 7,0 (2H, breit); 8,55 (1H, s); (Feststoff Smp. 140-141°C).

[0195] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus den entsprechenden Estern unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:

(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-carboxamid (Verbindung VII.7). M^+ = 250;

^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,27 (2H, t); 4,28 (1H, m); 5,9 und 7,1 (2H, br s); 8,03 (1H, s); (Smp. 57-58°C) aus Verbindung VII.8.

(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-carboxamid (Verbindung VII.36).

^{1}H-NMR: δ 2,48 (2H, m); 2,66 (3H, s); 3,26 (2H, t); 3,85 (3H, s); 4,28 (1H, m); 5,7 (2H, br s); (Smp. 99-100°C) aus Verbindung VII.41.

Beispiel VII.14

[0196] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 4-Cyano-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-thiazol (Verbindung VII.90).

[0197] Verbindung VII.94 (0,27 g) in trockenem Dichlormethan (13 cm^3) wurde mit Pyridin (1 cm^3) und Methansulfonylchlorid (0,26 cm^3) behandelt. Die Mischung wurde für 5 Tage gerührt, weiteres Methansulfonylchlorid (0,2 cm^3) hinzugegeben und erneut für 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde dann in wäßrige 2M Salzsäure gegossen, und das Produkt wurde in Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft. Chromatographie des Rückstands an Kieselgel ergab Verbindung VII.90 (0,142 q).

^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,30 (1H, m); 8,80 (1H, s).

[0198] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus den entsprechenden Carboxamiden unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:
(i) 4-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (Verbindung VII.6).
^{1}H-NMA: δ 2,50 (2H, m); 3,32 (2H, t); 4,26 (1H, m); 7,86 (1H, s); (Öl) aus Verbindung VII.7.
(ii) 5-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol (Verbindung VII.32).
^{1}H-NMR: δ 2,48 (2H, m); 2,58 (3H, s); 3,30 (2H, t); 3,85 (3H, s); 4,28 (1H, m); (Öl) aus Verbindung VII.36.

Beispiel VII.15

[0199] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-Brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-carbonsäure (Verbindung VII.13)
[0200] Verbindung VII.11 (0,30 g) in Methanol (5 cm^3), das wäßriges Natriumhydroxid enthielt (1,2 cm^3 einer 2M Lösung), wurde bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gerührt, in Wasser gegossen und mit 2M Salzsäure angesäuert. Das Produkt wurde in Ethylacetat extrahiert, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um Verbindung VII.13 zu ergeben (0,18 g). M^+ = 329;
^{1}H-NMR: δ 2,48 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,28 (1H, m); 7,0 (1H, breites Signal); (Smp. 86,5-87,5°C).
[0201] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus den entsprechenden Estern unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-carbonsäure (Verbindung VII.10). M^+ = 251;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,35 (2H, t); 4,28 (1H, m); 8,18 (1H, s); (Smp. 114-115°C) aus Verbindung VII.8.
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-carbonsäure (Verbindung VII.45). M^+ = 265;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 2,70 (3H, s); 3,27 (2H, t); 4,28 (1H, m); 9,8 (1H, breites Signal); (Smp. 52,0-53,5°C) als Verbindung VII.41.
(iii) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-carbonsäure (Verbindung VII.102). M^+ = 251;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,10 (2H, t); 4,28 (1H, m); 8,70 (1H, s); (Smp. 128,5°C) aus Verbindung VII.98.

Beispiel VII.16

[0202] Dieses Beispiel erläutert Verfahren, die zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet sind, in denen das Schwefelatom des 4,4-Difluorbut-3-enylthio-Substituenten der entsprechenden nicht-oxidierten Verbindung zu Sulfoxid (Sulfinyl) oder Sulfon (Sulfonyl) oxidiert wird.

Verfahren A: Verwendung von Kaliumperoxymonosulfat als Oxidationsmittel

Herstellung von 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (Verbindung VII.26)

[0203] Eine gerührte Lösung aus Verbindung VII.24 (4,83 g) in Methanol (50 cm^3) bei 8°C wurde tropfenweise mit Kaliumperoxymonosulfat (27,0 g) in Wasser (100 cm^3) unter Kühlen über 0,25 Stunden behandelt, und weiteres Methanol (50 cm^3) wurde hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 18 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt, die unlöslichen Stoffe aus der Lösung abfiltriert, das Filtrat mit Dichlormethan extrahiert (4 × 50 cm^3) und getrocknet ($MgSO_4$). Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel Hexan : Ethylacetat 4 : 1 volumenbezogen), um Verbindung VII.26 zu ergeben (3,91 g). $M(NH4)^+$ = 291;
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 3,50 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,85 (1H, s); (Öl).

Verfahren B: Verwerdung von Monomagnesiumperoxyphthalsäure

Herstellung von 5-Brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (Verbindung VII.15)

[0204] Verbindung VII.14 (1,50 g) wurde in Dichlormethan (10 cm^3) gelöst und mit Monomagnesiumperoxyphthalsäurehexahydrat (1,69 g, 80% Persäure) und Wasser (15 cm^3) behandelt. Die Mischung wurde bei Umgebungstemperatur für eine Stunde gerührt, mit Dichlormethan (90 cm^3) verdünnt und die organische Phase mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$), unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Elutionsmittel Hexan : Ethylacetat 10 : 1 volumenbezogen), um Verbindung VII.15 zu ergeben (1,0 g). $M(NH4)^+$ = 321;
^{1}H-NMR: δ 2,38 (1H:, m); 2,60 (1H, m); 3,20 (2H, m); 4,20 (1H, m); 7,85 (1H, s); (Öl).
[0205] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus den entsprechenden Thioethern unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt, Verfahren B.
(i) 2-(4,4-:Difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (Verbindung VII.2). MH^+ = 224;

^{1}H-NMR: δ 2,36 (1H, m); 2,50-2,70 (1H, m); 3,20 (2H, m); 4,22 (1H, m); 7,67 (1H, d); 7,98 (1H, d); (Öl) aus Verbindung VII.1 und einem Äquivalent Oxidationsmittel.
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (Verbindung VII.3). MH^+ = 240;
^{1}H-NMR: δ 2,55 (2H, m); 3,45 (2H, t); 4,24 (1H, m); 7,78 (1H, d); 8,08 (1H, d); (Öl) aus Verbindung VII.1 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(iii) 5-Brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (Verbindung VII.16). $M(NH4)^+$ = 335;
^{1}H-NMR: δ 2,58 (2H, m); 3,46 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,96 (1H, s); (Öl) aus Verbindung VII.14 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(iv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-methylthiazol (Verbindung VII.22).
^{1}H-NMR: δ 2,38 (1H, m); 2,50-2,65 (4H, m); 3,15 (1H, m); 4,23 (1H, m); 7,60 (1H, q); (Öl) aus Verbindung VII.21 und einem Äquivalent Oxidationsmittel.
(v) 2-(4,4-Diflucrbut-3-enylsulfonyl)-5-methylthiazol (Verbindung VII.23).
^{1}H-NMR: δ 2,55 (2H, m); 2,60 (3H, s); 3,45 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,73 (1H, q); (Öl) aus Verbindung VII.21 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(vi) 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (Verbindung VII.25). $M(NH4)^+$ = 275;
^{1}H-NMR: δ 2,38 (1H, m); 2,60 (1H, m); 3,18 (2H, m); 4,25 (1H, m); 7,74 (1H, s); (Öl) aus Verbindung VII.24 und einem Äquivalent Oxidationsmittel.
(vii) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (Verbindung VII.83).
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,05 (1H, m); 3,20 (1H, m); 4,28 (1H, m); 8,20 (1H, s); 9,12 (1H, s); (Öl) aus Verbindung VII.82 und einem Äquivalent Oxidationsmittel.
(viii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (Verbindung VII.84).
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,30 (2H, m); 4,25 (1H, m); 8,20 (1H, s); 9,12 (1H, s); (Öl) aus Verbindung VII.82 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(ix) 2-Chlor-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (Verbindung VII.115).
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,05 (1H, m); 3,20 (1H, m); 4,28 (1H, m); 7,85 (1H, s); (Öl) aus Verbindung VII.114 und einem Äquivalent Oxidationsmittel.
(x) 2-Chlor-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (Verbindung VII.116).
^{1}H-NMR: δ 2,52 (2H, m); 3,30 (2H, m); 4,28 (1H, m); 8,08 (1H, s); (Öl) aus Verbindung VII.114 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.

Verfahren C: Verwerdung von 3-Chlorperbenzoesäure

[0206] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus den entspre chenden Thioethern unter Verwendung des obigen Verfahrens, Verfahren B, hergestellt, aber mit 3-Chlorperbenzoesäure anstelle von Monomagnesiumperoxyphthalsäurehexahydrat.
(xi) Ethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol-4-carboxylat (Verbindung VII.9). MH^+ = 311;
^{1}H-NMR: δ 1,43 (3H, t); 2,60 (2H, m); 3,56 (2H, t); 4,28 (1H, m); 4,48 (2H, q); 8,50 (1H, s); (Smp. 64-65°C) aus Verbindung VII.8 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(xii) Ethyl-5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol-4-carboxylat (Verbindung VII.12). MH^+ = 389;
^{1}H-NMR: δ 1,43 (3H, t); 2,60 (2H, m); 3,56 (2H, t); 4,28 (1H, m); 4,48 (2H, q); (Smp. 72-73°C) aus Verbindung VII.11 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(xiii) 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methylthiazol (Verbindung VII.28).
^{1}H-NMR: δ 2,55 (2H, m); 2,45 (3H, s); 3,40 (2H, t); 4,25 (1H, m); (Öl) aus Verbindung VII.27 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(xiv) Methyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methylthiazol-5-carboxylat (Verbindung VII.43).
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 2,85 (3H, s); 3,50 (2H, t); 3,95 (3H, s); 4,25 (1H, m); (Öl) aus Verbindung VII.41 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.
(xv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methylthiazol-5-sulfonylfluorid (Verbindung VII.53).
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 2,85 (3H, s); 3,55 (2H, t); 4,28 (1H, m); (Smp. 67°C) aus Verbindung VII.52 und zwei Äquivalenten Oxidationsmittel.

Beispiel IX.1

[0207] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethyl-4-nitropyrazol (Verbindung IX.82).
[0208] 4,4-Difluorbut-3-enylisothiouroniumhydrobromid (2,46 g) wurde bei Umgebungstemperatur mit wäßrigem Natriumhydroxid (1,2 g in 12 cm^3 Wasser) für 0,3 Stunden gerührt. 5-Chlor-l,3-dimethyl-4-nitropyrazol (1,76 g) in Dichlormethan (12 cm^3), das Tetra-n-butylammoniumbromid enthielt (0,01 g; Katalysator), wurde bei Umgebungstemperatur hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 18 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser: (100 cm^3) verdünnt und das Produkt in Dichlormethan (100

cm^3) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um eine blaßgelbe Flüssigkeit zu ergeben (2,6 g). Eine Probe (0,9 g) wurde unter Verwendung von Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Hexan : Ethylacetat 10 : 1 volumenbezogen), um Verbindung IX.82 zu ergeben (0,78 g). $M^+ = 263$;
^{1}H-NMR: δ 2,25 (2H, m); 2,55 (3H, s); 3,08 (2H, t); 3,94 (3H, s); 4,20 (1H, m); (Öl).

Beispiel IX.2

[0209] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3-dimethyl-4-nitropyrazol (Verbindung IX.84).
[0210] 3-Chlorperbenzoesäure (1,74 g eines 50 Gew.-%igen Feststoffs) wurde zu einer Lösung aus Verbindung IX.82 (0,526 g) in Dichlormethan (10 cm^3) gegeben, und die Reaktion wurde bei Umgebungstemperatur für 3 Tage gerührt. Die Reaktion wurde mit Dichlormethan (100 cm^3) verdünnt, mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat und dann Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um einen öligen Feststoff zu ergeben. Das Rohprodukt wurde untrer Verwendung von Chromatographie fraktioniert, um Verbindung IX.84 zu ergeben (0,15 g).
^{1}H-NMR: δ 2,52 (3H, m); 2,60 (2H, m); 3,74 (2H, t); 4,20 (3H, s); 4,25 (1H, m); (Gummi).

Beispiel IX.3

[0211] Dieses Beispiel erläutert einen dreistufige Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethyl-4-jodpyrazol (Verbindung IX.61).

Schritt 1: Herstellung von 4-Amino-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethylpyrazol

[0212] Verbindung IX.82 (1,0 g) wurde in Propan-2-ol (10 cm^3), das Wasser (2 cm^3) und konzentrierte Salzsäure (Katalysator, 0,1 cm^3) enthielt, gelöst und mit reduziertem Eisenpulver (1,0 g) behandelt. Die Mischung wurde gerührt und für 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt, abgekühlt, mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und durch Kieselgel filtriert. Die unlöslichen Stoffe wurden mit Propan-2-ol gewaschen und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um die Aminopyrazol-Zwischenstufe als rotbraunes Öl zu ergeben (1,0 g). $M^+ = 233$.

Schritt 2:

[0213] Das Produkt aus Schritt 1 (4,6 g) wurde in trockenem Dichlormethan (25 cm^3) gelöst und zu einer gerührten Lösung aus Bortrifluoriddiethyletherat (4,26 g) in trockenem Dichlormethan (25 cm^3) bei –15°C gegeben. Tert-Butylnitrit in Dichlormethan (10 cm^3) wurde zur Mischung hinzugetropft. Die Reaktion wurde für 0,3 Stunden auf 5°C erwärmen gelassen, mit Hexan verdünnt, und das geforderte Diazoniumtetrafluoroboratsalz wurde aus der Lösung als brauner Feststoff abfiltriert (6,7 g).

Schritt 3: Verbindung IX.61

[0214] Das Produkt aus Schritt 1 (1,33 g) wurde in Portionen zu einer gerührten Lösung aus Kaliumjodid (1,7 g) in Wasser (5 cm^3) bei 35°C gegeben. Die Reaktionsmischung entwickelte Gas während des Prozesses und ergab ein rotbraunes Öl. Nach 1 Stunde bei 35°C wurde die Mischung abgekühlt, mit Wasser verdünnt, mit Diethylether extrahiert (100 cm^3), die organische Phase nacheineinder mit wäßrigem Natriummetabisulfit und dann Wasser gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das zurückbleibende Öl durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Hexan : Ethylacetat 10 : 1 volumenbezogen), um Verbindung IX.61 als braunes Öl zu ergeben (0,2 g). $M^+ = 344$.

Beispiel IX.4

[0215] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethyl-pyrazol (Verbindung IX.55).
[0216] Das Diazoniumsalz aus Beispiel IX.3, Schritt 2 (2,0 g) wurde in Methanol (20 cm^3) bei 0°C gerührt, und Natriumborhydrid (Pulver, 0,25 g) wurde in Portionen hinzugegeben. Gas entwickelte sich, und die Lösung veränderte sich von farblos nach orangebraun. Die Mischung wurde auf 15°C über 0,5 Stunden erwärmen gelassen, bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gelagert, mit Wasser verdünnt, mit Diethylether extrahiert, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um eine rotbraune Flüssigkeit zu ergeben. Die Flüssigkeit wurde unter Verwendung von Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Hexan : Diethylether 1 : 1

volumenbezogen), um Verbindung IX.55 zu ergeben (0,42 g). M^+ = 218;
^{1}H-NMR: δ 2,20-2,30 (5H, m); 2,74 (2H, m); 3,75 (3H, s); 4,23 (2H, m); 6,12 (1H, s); (Öl).

Beispiel IX.5

[0217] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von Ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol-4-yl-carboxylat (Verbindung IX.34).
[0218] Bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid (2,90 g) und tert-Butylnitrit (1,22 g) in Acetonitril (40 cm^3) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 60°C erwärmt. Zur gerührten Lösung wurde Ethyl-5-amino-1-methylpyrazol-4-yl-carboxylat (1,00 g) in Acetonitril (10 cm^3) getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionslösung für 2 Stunden auf 60°C erwärmt, unter reduziertem Druck eingedampft und durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Hexan : Diethylether 5 : 1 volumenbezogen) um Verbindung IX.34 zu ergeben (Ausbeute 42%). M^+ = 276;
^{1}H-NMR: δ 1,38 (3H, t); 2,20 (2H, m); 3,05 (2H, t); 3,97 (3H, s); 4,25 (1H, m); 4,34 (2H, c;); 7,98 (1H, s); (Öl).
[0219] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens und des geeigneten Aminopyrazols hergestellt:
(i) 4-Brom-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol (Verbindung IX.31). M^+ = 282;
^{1}H-NMR: δ 2,32 (2H, m); 2,95 (2H, t); 3,88 (3H, s); 4,30 (1H, m); 7,38 (1H, s); (Öl).
(ii) 4-Cyana-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethlpyrazol (Verbindung IX.73).
^{1}H-NMR: δ 1,38 (3H, t); 2,20 (2H, m); 2,38 (3H, s); 3,02 (2H, t); 3,97 (3H, s); 4,25 (1H, m); (Öl).
(iii) Ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-phenylpyrazol-4-yl-carboxylat (Verbindung IX.124). M^+ = 338;
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, t); 2,05 (2H, m); 2,88 (2H, t); 3,97 (1H, m); 4,37 (2H, q); 7,50 (5H, m); 8,16 (1H, s); (Öl).

Beispiel IX.6

[0220] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 4-Cyano-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3-dimethylpyrazol (Verbindung IX.75).
[0221] Verbindung IX.73 (1,32 g) in Dichlormethan (120 cm^3) wurde bei Umgebungstemperatur mit 3-Chlorperbenzoesäure (3,94 g, enthaltend 50% Persäure) behandelt. Die Mischung wurde für 18 Stunden gerührt, mit weiterem Dichlormethan verdünnt und nacheinander mit wäßrigen Lösungen von Natriumcarbonat und Natriummetabisulfit gewaschen. Weiteres Waschen mit Wasser, Natriumcarbonat und Wasser wurde durchgeführt, bevor die organische Phase getrocknet wurde ($MgSO_4$). Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck verdampft und der Rückstand durch Chromatographie fraktioniert (Kieselerde; Hexan-Diethyaether 1 : 1 volumenbezogen), um Verbindung IX.75 zu ergeben (0,47 g). M^+ = 275;
^{1}H-NMR: δ 2,42 (3H, s); 2,30 (2H, m); 2,58 (3H, s); 3,38 (2H, t); 4,14 (3H, s); 4,36 (1H, m); (Smp. 78-81°C).
[0222] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens und des geeigneten Pyrazols hergestellt:
(i) 4-Brom-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-methylpyrazol (Verbindung IX.33).
^{1}H-NMR: δ 2,54 (2H, m); 3,35 (2H, s); 4,00 (3H, s); 4,27 (1H, m); 7,55 (1H, s); (Smp. 42,6-43,6°C) aus Verbindung IX.31.
(ii) Ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (Verbindung IX.36).
^{1}H-NMR: δ 1,38 (3H, t); 2,50 (2H, m); 3,78 (2H, t); 4,15-4,30 (1H, m); 4,36 (2H, q); 7,95 (1H, s); (Öl) aus Verbindung IX.34.
(iii) Ethyl-5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-phenlpyrazol-4-carboxylat (Verbindung IX.126).
^{1}H-NMR: δ 1,42 (3H, t); 2,45 (2H, m); 3,72 (2H, t); 4,18 (1H, m); 4,40 (2H, q); 7,35-7,5 (5H, m); 8,13 (1H, s); (Smp. 62,5-63,0°C) aus Verbindung IX.124.

Beispiel IX.7

[0223] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol-4-carbonsäure (Verbindung IX.40) und von Propan-2-yl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (Verbindung IX.37).
[0224] Verbindung IX.34 (1,5 g) wurde in Propan-2-ol (40 cm^3) gelöst und mit wäßrigem 2M Natriumhydroxid (8 cm^3) behandelt und bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gerührt. Die Mischung wurde mit Wasser (100 cm^3) verdünnt, mit 2M wäßriger Salzsäure angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert (3 x 50 cm^3). Die vereinigte organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein gelbes Öl zu ergeben, das sich bei Behandlung mit Hexan/Diethylether verfestigte. Der Feststoff wurde aus der Lösung abfiltriert, mit Hexan gewaschen und trockengesaugt, um Verbindung IX.40 zu ergeben (0,76 g).
^{1}H-NMR: δ 2,24 (2H, m); 3,06 (2H, t); 4,00 (3H, s); 4,20 (1H, m); 8,08 (1H, s); (Smp. 59,4-60,0°C).
[0225] Das Hexan/Diethylether-Filtrat wurde unter reduziertem Druck eingedampft, und das Öl (enthaltend

Verbindung IX.37 mit ca. 10% des Ethylester-Ausgangsmaterials aus Schritt 1) wurde mit Propan-2-ol (20 cm^3), das Natriummethoxid enthielt (Umesterungskatalysator, 10 mg), behandelt und die Mischung für 5 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Die Reaktion wurde abgekühlt, mit Wasser verdünnt und das Produkt in Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um Verbindung IX.37 zu ergeben (0,1 g). MH^+ = 291;
^{1}H-NMR: δ 1,35 (6H, d); 2,22 (2H, m); 3,05 (2H, t); 3,97 (3H, s); 4,20 (1H, m); 5,20 (1H, Seaptuplett); 7,95 (1H, s); (Öl).

Beispiel IX.8

[0226] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-methylpyrszol-4-carbonsäure (Verbindung IX.42). Verbindung IX.36 (0,83 g) wurde in Ethanol (35 cm^3) gelöst und mit Lithiumhydroxidmonohydrat (0,34 g) in Wasser (7 cm^3) bei Umgebungstemperatur behandelt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden gerührt, das Ethanol unter reduziertem Druck verdampft, die wäßrige Phase mit 2M Salzsäure angesäuert und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$), und das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, um ein Gummi zu ergeben, das mit Diethylether/Hexan unter Erhalt von Verbindung IX.42 (0,43 g) verrieben wurde. $M(NH4)^+$ = 298;
^{1}H-NMR: δ 2,52 (2H, m); 3,72 (2H, t); 4,10-4,30 (3H, m); 8,05 (1H, s); (Smp. 118,4-122,0°C).

Beispiel X.1

[0227] Dieses Beispiel erläutert zwei verwandte Synthesen von Mercapto-1,2,4-oxadiazolen, die als Zwischenstufen zur Herstellung von Verbindungen der Erfindung erforderlich sind. Ein allgemeines Verfahren zur Synthese von 5-Mercapto-1,2,4-oxadiaozlen erfolgt durch Cyclisierung eines Amidoxims und einer aktivierten Thiocarbonyl-Verbindung wie Thiophosgen oder 1,1-Thiocarbonyldiimidazol. Die Verwendung des ersten dieser Reagenzien wird durch die Herstellung von 5-Mercapto-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol erläutert.
[0228] Benzonitril (15 g), Hydroxylaminhydrochlorid (10 g), Kaliumcarbonat (10 g), Ethanol (150 cm^3) und Wasser (15 cm^3) wurden zusammen für 6 Stunden im Rückfluß erwärmt und dann über Nacht abgekühlen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde filtriert: und der feste Rückstand mit Ethanol gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und eingedampft und der resultierende braune Rückstand zwischen Ethylacetat und Wasser aufgetrennt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Eindampfen ergab ein braunes Öl, das bei Zugabe von Ethylacetat und Hexan kristallisierte, um einen grauen Feststoff zu ergeben (10,3 g). Der Feststoff (4,4 g) wurde in Ether (50 cm^3) gerührt, und Thiophosgen (0,55 cm^3) wurde zugegeben, was die Bildung eines dicken weißen Niederschlags verursachte. Die Reaktion wurde für 1 Stunde zum Rückfluß erwärmt und dann abkühlen gelassen. Eine Lösung aus Natriumhydroxid in Wasser (50 cm^3) wurde dann hinzugegeben und die Reaktion für weitere 4 Stunden erwärmt und dann abgekühlen gelassen, wobei eine gelbe zweiphasige Reaktionsmischung zurückblieb. Die organische Phase wurde abgetrennt, und die wäßrige Schicht wurde zweimal mit Ether extrahiert. Die wäßrige Schicht wurde auf pH 1 angesäuert, was die Bildung eines gelben Niederschlags verursachte. Die wäßrige Schicht wurde mit Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten Ethylacetat-Schichten wurden getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft, um 5-Mercapto-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol als orangebraunen Feststoff zu ergeben (0,554 g), der ohne weitere Reinigung verwendet wurde.
^{1}H-NMR: δ 7,45-7,63 (3H, m); 7,70-7,90 (2H, m).
[0229] Die Verwendung des alternativen Reagens, 1,1-Thiocarbonyldiimdazol, wird durch die Herstellung von 5-Mercapto-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazol erläutert.
[0230] Methoxyacetonitril (7,1 g), Hydroxylaminhydrochlorid (7 g), Kaliumcarbonat (13,8 g), Ethanol (90 cm^3) und Wasser (9 cm^3) wurden zusammen für 9 Stunden auf 50°C erwärmt und dann abkühlen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der weiße feste Rückstand mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und eingedampft und der resultierende Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das unlösliche Material wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat eingedampft, um ein viskoses Öl zu ergeben (9,2 g). Das Öl wurde zu Toluol (60 cm^3) und trockenem Dimethylformamid (4 cm^3), das 1,1-Thiocarbonyldiimidazol (5,655 g) enthielt, gegeben, und die Mischung wurde bei Umgebungstemperatur für 2 Stunden gerührt. Nach Stehenlassen für weitere 60 Stunden wurde der beigefarbene Feststoff, der sich gebildet hatte, durch Filtration aufgefangen (5,2 g erhalten) und durch NMR als das nicht-cyclisierte Produkt der Reaktion zwischen der Hydroxy-Gruppe des Amidoxims und der Thiocarbonyl-Gruppe nachgewiesen. Eine Portion des Feststoffs (2 g) wurde zu einer Suspension aus Natriumhydrid (0,33 g) in trockenem Dimethylformamid (30 cm^3) gegeben (Schäumen), und die Mischung wurde bei Umgebungstemperatur für 5 Stunden gerührt und für 18 Stunden stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrennt, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, schließlich im Hochvakuum zur Entfernung von Spuren von Dimethylformamid. Das rohe

5-Mercapto-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadierzol besaß das ^{1}H-NMR: δ 3,2 (3H, s); 4,10 (2H, s); 6,92-6,98 (1H, br s) und wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Beispiel X.2

[0231] Dieses Beispiel erläutert ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-substituierten 1,2,4-Oxadiazolen unter Verwendung der entsprechenden 5-Mercapto-Zwischenstufe, die z. B. wie oben hergestellt wird. Dies wird durch die folgende Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazol, Verbindung X.26, erläutert.

[0232] Zu einer Lösung aus 5-Mercapto-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazol (2,78 g) in Aceton (150 cm^3) wurden 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en (4,87 g) und Kaliumcarbonat (3,15 g) gegeben und die Mischung für 18 Stunden unter Rückfluß erwärmt. GC zeigte an, daß die Reaktion vollständig war. Anorganische Feststoffe wurden durch Filtrieren der Reaktionsmischung durch einen Stopfen aus Sorbsil-C30-Kieselerde und Waschen mit Aceton entfernt. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck eingedampft, und der gelbe ölige Rückstand wurde an Sorbsil-C30 unter Elution mit 5% Ethylacetat in Hexan chromatographiert, um Verbindung X.26 zu ergeben (1,6 g).

^{1}H-NMR: δ 2,47-2,58 (2H, m); 3,28-3,35 (2H, t); 3,49 (3H, s); 4,18-4,36 (1H, m); 4,54 (2H, s); (Öl).

[0233] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens und der angegebenen geeigneten Zwischenstufen hergestellt:

(i) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazol (Verbindung X.32).

^{1}H-NMR: δ 2,37 (3H, s); 2,45-2,55 (2H, m); 3,22-3,30 (2H, t); 4,16-4,35 (1H, m); (Öl) aus 5-Mercapto-3-methyl-1,2,4-oxadiazol.

(ii) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol (Verbindung X.1). M^+= 268;

^{1}H-NMR: δ 2,58 (2H, m); 3,35 (2H, t); 4,31 (1H, m); 7,45-7,56 (3H, m); 8,07 (2H, d); (Öl) aus 5-Mercapto-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol.

Beispiel X.3

[0234] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazol (Verbindung X.27) aus Verbindung X.26.

[0235] Verbindung X.26 (0,6 g) wurde auf 0°C in Dichlormethan (50 cm^3) gekühlt, und 3-Chlorperbenzoesäure (2,19 g, 2,5 Äquivalente) wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten hinzugegeben. Die Mischung wurde bei Umgebungstemperatur für 1 Stunde gerührt und für 40 Stunden stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde in gesättigtes wäßriges Natriumbicarbonat gegossen, und das Produkt wurde in Dichlormethan extrahiert. Die organische Schicht wurde mit gesättigtem wäßrigem Natriumbicarbonat, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab einen hellbraunen Feststoff, der an Kieselerde unter Flution mit 10% Ethylacetat in Hexan bei Fortschreiten auf 20% Ethylacetat in Hexan chromatographiert wurde, um Verbindung X.27 mit dem folgendem ^{1}H-NMR zu ergeben: δ 2,6-2,71 (2H, m); 3,51 (3H, s); 3,58 – 3,65 (2H, t); 4,21-4,37 (1H, m); 4,69 (2H, s); (Öl). Dieses Material wurde als instabil festgestellt und war beim Stehenlassen für 60 Stunden bei Umgebungstemperatur merklich hydrolysiert.

Beispiel XI.1A

[0236] Dieses Beispiel erläutert ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 5-Chlor-3-substituierten 1,2,4-Thiadiazolen, wie gezeigt durch die folgende Herstellung von 5-Chlor-3-chlormethyl-1,2,4-thiadiazol aus Chloracetamidinhydrochlorid.

[0237] Eine Suspension aus Chloracetamidinhydrochlorid (12,9 g) in Dichlormethan (100 cm^3) wurde auf –5°C abgekühlt, und Perchlormethylmercaptan (20,44 g) wurde hinzugegeben. Natriumhydroxid in Wasser (20 g in 30 cm^3) wurde hinzugetropft (exotherm), wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf unter 5°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktion auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit Wasser und Dichlormethan verdünnt und das Ganze durch ein Kissen aus Celite filtriert, um unlösliches Material zu entfernen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat. getrocknet. Die Lösung des Produkts wurde dann filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben (9,72 g), das ohne weitere Reinigung verwendet wurde. M^+ = 168;

^{1}H-NMR: δ 4,75 (s).

[0238] Die folgenden intermediären Verbindungen wurden gemäß dem Verfahren von Beispiel XI.1A hergestellt. Die Ausgangsmaterialien waren bekannte Verbindungen.

(i) 5-Chlcir-3-trifluormethyl-1,2,4-thiadiazol. M^+ = 188 (Sdp. 50°C bei 12 mmHg).

(ii) 5-Chlor-3-methylmercapto-1,2,4-thiadiazol. M^+ = 166.
(iii) 5-Chlor-3-methoxy-1,2,4-thiadiazol. M^+ = 150.
(iv) 5-Chlor-3-(2-pyrazinyl)-1,2,4-thiadiazol. M^+ = 198.

[0239] Ein verwandtes Verfahren wurde zur Herstellung von Verbindung XI.102 der Erfindung wie folgt verwendet.
[0240] Herstellung von 5-Ckilor-3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol
[0241] Eine Suspension aus 4,4-Difluorbut-3-enylisothiouroniumhydrobromid (8,68 g) in Wasser (200 cm^3), das Natriumlaurylsulfat (0,1 g, katalytisch) und Perchlormethylmercaptan (7,17 g) enthielt, wurde auf 0°C gekühlt, und Natriumhydroxid in Wasser (5,6 g in 200 cm^3) wurde hinzugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf unter 5°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktion auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde zweimal mit Ethylacetat extrahiert, die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Die Lösung des Produkts wurde dann filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben (8,2 g), das an Silicagel (Sorbsil C30) unter Verwendung von 3% Ethylacetat in Hexan als Elutionsmittel chromatographiert wurde, um Verbindung XI.102 zu ergeben (2,82 g). M^+ = 242;
^{1}H-NMR: δ 2,4-2,6 (2H, m); 3,2-3,3 (3H, t); 4,2-4,4 (1H, m); (Öl).

Beispiel XI.1B

[0242] Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 5-[(4-Methylphenyl)-sulfonyl]-3-substituiertean 1,2,4-Thiadiazolen wird durch die folgende zweistufige Herstellung von 3-Methoxymethyl-5-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-1,2,4-thiadiazol aus Methoxyacetamid erläutert.

Schritt 1: Herstellung von 5-Methoxymethyl-1,3,4-oxathiazol-2-on

[0243] Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7,35 g) wurde zu einer Suspension aus Methoxyacetamid (5 g) in Toluol (30 cm^3) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden gerührt und auf 90 bis 100°C erwärmt und dann abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, um ein braunes Gummi zu ergeben (6,6 g). M^+ = 147; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 3,30 (3H, s); 4,30 (2H, s), das im nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Schritt 2: Herstellung von 3-Methoxymethyl-5-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-1,2,4-thiadiazol

[0244] 4-Methylbenzolsulfonylcyanid (16,26 g) wurde zu einer Emulsion aus 5-Methoxymethyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (6,6 g) in Dodecan (60 cm^3) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden gerührt und auf 150°C erwärmt und dann abgekühlt. Wasser wurde hinzugegeben und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$), und Ethylacetat wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand trennte sich in eine braune Flüssigkeit und eine klare Dodecan-Schicht, die: entfernt und verworfen wurde. Chromatographie der braunen Flüssigkeit an Kieselgel (Sorbsil C30) unter Verwendung von 3 : 7 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab ein blaßorangefarbenes Öl, das sich beim Stehenlassen verfestigte (6,94 g). M^+ = 284;
^{1}H-NMR: δ 2,40 (3H, s); 3,45 (3H, s); 4,7 (2H, s); 7,4 (2H, d); 8,0 (2H, d); (Smp. 43,4-45,4°C).
[0245] Die folgenden intermediären Verbindungen wurden gemäß dem zweistufigen Verfahren von Beispiel XI.1B hergestellt. Die Ausgangsmaterialien waren bekannte Verbindungen.
(i) 3-Ethyl-5-[(4-Methylphenyl)-sulfonyl]-1,2,4-thiadiazol. M^+ = 268;
^{1}H-NMR: δ 1,3-1,4 (3H, t); 2,45 (3H, s); 2,95-3,05 (2H, q); 7,4 (2H, m); 8,0 (2H, m) aus Propionamid.
(ii) 3-(E-Prop-1-enyl)-5-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-1,2,4-thiadiazol. M^+ = 280;
^{1}H-NMR: δ 1,95 (3H, dd); 2,45 (3H, s); 6,5-6,6 (1H, m); 7,0-7,1 (1H, m); 7,4 (2H, m); 8,0 (2H, m) aus Crotonamid.

Beispiel XI.2

[0246] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren zur Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-substituierten 1,2,4-Thiadiazolen unter Verwendung der entsprechenden 5-Chlor- oder 5-[(4-Methylphenyl)-sulfonyl]-1,2,4-thiadiazol-Zwischenstufe, hergestellt wie oben. Das allgemeine Verfahren wird durch die folgende Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.34) erläutert.
[0247] Natriumhydroxid in Wasser (0,848 g in 10 cm^3) wurde zu 4,4-Difluorbut-3-enylisothiouroniumhydrobromid (1,75 g) gegeben und die Mischung bei Umgebungstemperatur für 20 min gerührt. Eine Lösung aus 3-Methoxymethyl-5-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-1,2,4-thiadiazol (2,01 g) in Dichlormethan (10 cm^3) und Tetrabutyl-

ammoniumbromid (0,1 g, Katalysator) wurden hinzugegeben, und die Mischung wurde für 20 Minuten gerührt. DC zeigte, daß sich das Produkt gebildet hatte. Die Mischung wurde mit weiterem Dichlormethan (10 cm^3) verdünnt, und die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um eine orange-gelbe Flüssigkeit zu ergeben. Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel (Sorbsil C30) unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XI.34 (1,67 g). M^+ = 252;
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,55 (2H, m); 3,25-3,35 (2H, t); 3,5 (3H, s); 4,15-4,35 (1H, m); 4,65 (2H, s); (Öl).
[0248] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens, aber mit den entsprechenden Zwischenstufen hergestellt.
(i) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-trifluormethyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.9). M^+ = 276;
^{1}H-NMR: δ 2,5-2,6 (2H, m); 3,3-3,4 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); (Öl).
(ii) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-(E-prop-l-enyl)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.11). M^+ = 248;
^{1}H-NMR: δ 1,95 (3H, dd); 2,5-2,6 (2H, m); 3,3 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 6,45-6,55 (1H, m); 6,9-7,1 (1H, m); (Öl).
(iii) 3-Ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.23). M^+ = 236;
^{1}H-NMR: δ 1,3-1,4 (3H, t); 2,45-2,55 (2H, m); 2,9-3,0 (2H, q); 3,3 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); (Öl).
(iv) 3-Chlormethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.25). M^+ = 256;
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,55 (2H, m); 3,35 (2H, t); 4,2-4,35 (1H, m); 4,7 (2H, s); (Öl).

[0249] Zwei weitere Produkte wurden in dieser Reaktion erzeugt, die während der Chromatographie getrennt und charakterisiert wurden. Diese waren 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthiomethyl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.38). M^+ = 344;
^{1}H-NMR: δ 2,25-2,35 (2H, m); 2,45-2,55 (2H, m); 2,65 (2H, t); 3,3 (2H, t); 3,9 (2H, s); 4,15-4,35 (2H, m); (Öl) und 5-Chlor-3-(4,4-difluorbut-3-enylthiomethyl)-1,2,4-thiadiazol. M^+ = 256; ^{1}H-NMR: δ 2,2-2,3 (2H, m); 2,65 (2H, t); 3,9 (2H, s); 4,1-4,3 (1H, m); (Öl).
(v) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methoxy-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.87). M^+ = 238;
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,55 (2H, m); 3,3 (2H, t); 4,1 (3H, s); 4,2-4,35 (1H, m); (Öl).
(vi) 3,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.109). M^+ =330;
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,6 (4H, m); 3,2-3,35 (4H, m); 4,2-4,4 (2H, m); (Öl) aus Verbindung XI.102.
(vii) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-(2-pyrazinyl)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.125). M^+ = 286;
^{1}H-NMR: δ 2,55-2,65 (2H, m); 3,35-3,45 (2H, t); 4,25-4,40 (1H, m); 8,65 (1H, d); 8,75 (1H, dd); 9,55 (1H, d); (Öl).

Beispiel XI.3

[0250] Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 3-Butoxymethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.30).
[0251] Kaliumcarbonat (0,444 g) und n-Butanol (0,397 g) wurden zu einer Lösung aus Verbindung XI.25 (0,275 g) in Dimethylformamid (2 cm^3) gegeben, und die Mischung wurde bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gerührt. DC zeigte an, daß die Verbindung XI.25 noch in der Mischung vorhanden war, so daß Natriumhydrid (0,1 g) und n-Butanol (0,4 g) hinzugegeben wurden und das Rühren für weitere 24 Stunden fortgesetzt wurde. Wasser wurde hinzugegeben, und das Produkt wurde in Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein Öl zu ergeben (0,442 g), das durch Chromatographie an Kieselgel (Sorbsil C30) unter Verwendung von 10% Ethylacetat in Hexan als Elutionsmittel gereinigt wurde, um Verbindung XI.30 zu ergeben (0,131 g). M^+ = 294;
^{1}H-NMR: δ 0,95-1,0 (3H, t); 1,4-1,55 (2H, m); 1,75-1,9 (2H, m); 2,25-2,45 (2H, m); 2,6-2,7 (2H, t); 3,75 (2H, s); 4,15-4,3 (1H, m); 4,4-4,5 (2H, t); (öl).
[0252] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde unter Verwendung des obigen Verfahrens mit n-Propanol anstelle von n-Butanol hergestellt.
(i) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-propoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.31). M^+ = 280;
^{1}H-NMR: δ 1,0-1,1 (3H, t); 1,8-1,95 (2H, m); 2,25-2,35 (2H, m); 2,6-2,7 (2H, t); 3,75 (2H, s); 4,15-4,4 (1H, m); 4,4-4,45 (2H, t); (Öl).

Beispiel XI.4

[0253] Dieses Beispiel erläutert ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.40).

Schritt 1: Herstellung von 3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-thion

[0254] Zu einer Lösung auf Acetamidin (5 g) in Methanol (100 cm^3) wurden Kohlenstoffdisulfid (4 g), Schwefel

(1,7 g) und Natriummethoxid (5,7 g) gegeben, und die Mischung wurde für 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt, durch Hi-Flo-Filterhilfe zur Entfernung von überschüssigem Schwefel filtriert und das Filtrat zwischen Wasser und Ethylacetat aufgetrennt. Das Ethylacetat wurde verdampft, um einen braunen Feststoff zu ergeben, und bei Ansäuerung der wäßrigen Schicht bildete sich eine rote Schicht, die abfiltriert wurde. Beide Feststoffe, die aus dem Filtrat erhalten wurden, schienen eine Mischung aus 3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-thion und Schwefel zu sein. Diese zwei Feststoffe wurden vereinigt und im nächsten Schritt verwendet.

Schritt 2: Herstellung von Verbindung XI.40

[0255] Zu einer Lösung aus 3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-thion (1,2 g) in Aceton (100 cm^3) wurden 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzolsulfonat (2,4 g) und Kaliumcarbonat (1,2 g) gegeben, und die Mischung wurde für 4 Stunden zum Rückfluß erwärmt, worauf DC den vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigte. Die Reaktion wurde in Ethylacetat und Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten organischen Schichten wurden getrocknet ($MgSO_4$). Die Produktlösung wurde dann filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben, das durch Flash-Chromatographie gereinigt wurde (Kieselerde, 7% Ethylacetat in Hexan), um 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methyl-1,2,4-thiadiazol als braunes Öl zu ergeben (0,645 g). $M^+ = 222$;
^{1}H-NMR: δ 2,56 (2H, br q); 2,63 (3H, s); 3,30 (2H, t); 4,30 (1H, m).
[0256] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde unter Verwendung des obigen Verfahrens, aber mit 3-Phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-thion als Ausgangsmaterial hergestellt.
(i) 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.5).
^{1}H-NMR: δ 2,53 (2H, q); 3,30 (2H, t); 4,24 (1H, m); 7,38 (3H, m); 8,2 (2H, m).

Beispiel XI.5

[0257] Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methoxy-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.108).
[0258] Natriumhydroxid (0,182 g) wurde zu einer Lösung aus Verbindung XI.102 (1 g) in Methanol (5 cm^3) gegeben und die Mischung bei Umgebungstemperatur für 45 Minuten gerührt, als DC den Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigte. Wasser und Diethylether wurden zur Mischung hinzugegeben, und das Produkt wurde in Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein gelbes Öl zu ergeben (0,9 g). Reinigung durch Flash-Chromatographie (Kieselerge, 5% Ethylacetat in Hexan) ergab Verbindung XI.108 (0,78 g). $M^+ = 238$;
^{1}H-NMR: δ 2,4-2,5 (2H, m); 3,2 (2H, t); 4,15 (3H, s); 4,2-4,35 (1H, m); (Öl).

Beispiel XI.6

[0259] Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.110).
[0260] Natriumsulfidnonahydrat (0,555 g) wurde zu 5-Chlor-3-methylthio-1,2,4-thiadiazol (1,5 g) in Ethanol (10 cm^3) gegeben und die Mischung für 18 Stunden unter Rückfluß gerührt und erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und das Lösungsmittel durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, um einen gelben Feststoff zu ergeben (1,76 g), der in Aceton (30 cm^3) gelöst wurde. Kaliumcarbonat (2,22 g) und 4-Brom-l,l-difluorbut-1-en (1,83 g) wurden hinzugegeben und die Mischung für 18 Stunden unter Rückfluß gerührt und erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, durch Hi-Flo-Filterhilfe zur Entfernung von anorganischem Material filtriert, wobei mit Ethylacetat gewaschen wurde, und das Lösungsmittel durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, um ein braunes Gummi zu ergeben, das durch Chromatographie an Kieselgel (Sorbsil C30) unter Verwendung von 5% Ethylacetat in Hexan als Elutionsmittel gereinigt wurde, um Verbindung XI.110 zu ergeben (0,392 g). $M^+ = 254$;
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,55 (2H, m); 2,65 (3H, s); 3,25-3,35 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); (Öl).

Beispiel XI.7

[0261] Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-(3-nitrophenyl)-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.127).
[0262] Hydrogensulfidgas wurde für 40 Minuten durch eine gerührte Mischung aus Kaliummethoxid (2,2 g) und absolutem Ethanol (25 cm^3), gekühlt auf ca. –10°C, geblasen. Der Kolben wurde aus dem Kühlbad entfernt, 5-Chlor-3-(3-nitrophenyl)-1,2,4-thiadiazol (3 g) wurde hinzugegeben, und die Mischung wurde für 1 Stunde unter Rückfluß erwärmt. Die Reaktion wurde abgekühlt und in Ether gegossen, und der resultierende Nie-

derschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat, das 5-Mercapto-3-(3-nitrophenyl)-1,2,4-thiadiazol enthielt, wurde dann in einen Kolben gegeben, und 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzolsulfonat (1,5 g) und ca. 1 g Kaliumcarbonat wurden hinzugegeben, und die Mischung wurde für 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt, worauf DC den praktisch vollständigen Verbrauch des Tosylats anzeigte. Die Reaktion wurde in Ethylacetat und Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten Schichten wurden getrocknet ($MgSO_4$). Eindampfen unter reduziertem Druck ergab eine braune Flüssigkeit, die durch Flash-Chromatographie gereinigt wurde (Kieselerde; Elutionsmittel 5% Ethylacetat in Hexan), um Verbindung XI.127 zu ergeben (0,901 g). $M^+ = 329$;
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, breit q); 3,44 (2H, t); 4,34 (1H, m); 7,65 (1H, t); 8,32 (1H, dd); 8,6 (1H, d); 9,1 (1H, d); (Öl).

Beispiel XI.8

[0263] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren, das zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet ist, in dem das Schwefelatom des 4,4-Difluorbut-3-enylthio-Substituenten der entsprechenden nicht-oxidierten Verbindung (hergestellt gemäß den Verfahren der vorhergehenden Beispiele) zu Sulfoxid (Sulfinyl) oder Sulfon (Sulfonyl) oxidiert wird.

Herstellung der Verbindungen XI.35 und XI.36 aus Verbindung XI.34

[0264] Verbindung XI.34 (0,85 g) wurde bei Umgebungstemperatur in Dichlormethan (10 cm^3) gerührt, und 3-Chlorperbenzoesäure (0,814 g, 1,4 Äquivalente) wurde hinzugegeben. Nach 3 1/2 Stunden zeigte DC den Verbrauch des Ausgangsmaterials unter Bildung von zwei Produkten an. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung gelöscht, und die Produkte wurden in Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Aufkonzentrieren durch Eindampfen unter reduziertem Druck wurde ein weißer Feststoff erhalten (1,2 g), der durch Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 3 : 7 Ethylacetat : Hexan als E1eitionsmittel gereinigt wurde, um zuerst 5-[(4,4-Difluorbut-3-enyl)sulfonyl]-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.36) (0,298 g) zu ergeben. $M^+ = 284$;
^{1}H-NMR: δ 2,55-2,65 (2H, m); 3,55 (3H, s); 3,5-3,6 (2H, t); 4,2-4,35 (1H, m); 4,80 (2H,:i); (Öl).
[0265] Weitere Elution ergab 5-[(4,4-Difluorbut-3-enyl)sulfinyl]-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.35) (0,402 g). $M^+ = 268$;
^{1}H-NMR: δ 2,3-2,75 (2H, m); 3,15-3,4 (2H, m); 3,55 (3H, s); 4,15 -4,35 (1H, m); 4,75 (2H, s); (Öl).
[0266] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde durch das obige Verfahren unter Verwendung von zwei Äquivalenten Oxidationsmittel hergestellt.
(i) 5-[(4,4-Difluorbut-3-enyl)sulfonyl]-3-ethyl-1,2,4-thiadiazol (Verbindung XI.24). $M^+ = 268$;
^{1}H-NMR: δ 1,4-1,5 (3H, t); 2,55-2,65 (2H, m); 3,05-3,15 (2H, q); 3,5-3,55 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); (Öl).

Beispiel XII.1

[0267] Verfahren zur Synthese der Mercapto-1,3,4-oxadiazole, die als Zwischenstufen in der Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden, sind auf: diesem Gebiet wohlbekannt. Zwei repräsentative Verfahren werden nachfolgend erläutert.

Verfahren A: Herstellung von 2-Mercapto-5-methyl-1,3,4-oxadiazol

[0268] Zu einer Lösung aus Essigsäurehydrazid (5 g) in Ethanol (10 cm^3) wurde Kohlenstoffdisulfid (7,7 g) gegeben, gefolgt von einer Lösung aus Kaliumhydroxid in Ethanol (5,7 g in 20 cm^3), was die Bildung eines weißen Niederschlags verursachte. Die Reaktion wurde dann bei Umgebungstemperatur für 2 Stunden gerührt und über Nacht stehengelassen. Die Reaktion wurde filtriert, um einen weißen Feststoff zu ergeben (11 g). Dieses Salz (5 g) wurde in Pyridin (10 cm^3) aufgenommen und die Mischung für insgesamt 14 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Reaktion angesäuert und zweimal mit Diethylether extrahiert. Die Ether-Schicht wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um einen orangefarbenen Feststoff zu ergeben. Dieser wurde aus Ethylacetat umkristallisiert, um 2-Mercapto-5-methyl-1,3,4-oxadiazol zu ergeben (0,655 g). $M^+ = 116$;
^{1}H-NMR: δ 2,43 (3H, s); 10,9 (1H, br s).

Verfahren B: Herstellung von 5-(4-Methoxypenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion

Schritt 1: Herstellung von (4-Methoxyphenyl)essigsäurehydrazid

[0269] Hydrazinhydrat (4,7 cm^3) wurde zu Ethyl(4-methoxyphenyl)acetat (3,73 g) getropft, und dann wurde Methanol (20 cm^3) zur Bildung einer homogenen Reaktionsmischung hinzugegeben. Diese Mischung wurde für 18 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt, wobei sich während dieser Zeit ein weißer Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und mit Methanol und Wasser gewaschen und dann luftgetrocknet, um (4-Methoxyphenyl)essigsäurehydrazid zu ergeben (2 g). M^+ = 180;
^{1}H-NMR: δ 3,50 (2H, s); 3,80 (3H, s); 3,85 (2H, br s); 6,70 (1H, br s); 6,90 (2H, d); 7,20 (2H, d); (Feststoff).
[0270] Die folgenden intermediären Verbindungen wurden durch die obigen Verfahren hergestellt:
(i) 2-Methylpropansäurehydrazid. M^+ = 102; (Feststoff).
(ii) Cyclopr-opylessigsäurehydrazid. M^+ = 100; (Feststoff).
(iii) Butansäurehydrazid.
^{1}H-NMR: δ 0,95 (3H, t); 1,60-1,75 (2H, m); 2,15 (2H, t); 3,90 (2H, br s); 6,95 (1H, br s); (Feststoff).
(iv) Propansäurehydrazid. M^+ = 88; (Feststoff).
(v) Pentansäurehydrazid.
^{1}H-NMR: δ 0,90 (3H, t); 1,30-1,40 (2H, m); 1,60-1,70 (2H, m); 2,20 (2H, t); 3,90 (2H, br s); 6,80 (1H, br s); (Feststoff).
(vi) Hexansäurehydrazid.
^{1}H-NMR: δ 0,90 (3H, t); 1,20-1,35 (4H, m); 1,60-1,70 (2H, m); 2,15 (2H, t); 3,90 (2H, br s); 6,70 (1H, br s); (Feststoff).
(vii) (4-Nitrophenyl)essigsäurehydrazid.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 3,50 (2H, s); 7,50 (2H, d); 8,10 (2H, d); (Feststoff).
(viii) (2,6-Difluorphenyl)essigsäurehydrazid. M^+ = 186;
^{1}H-NMR: δ 3,60 (2H, s); 6,90-7,00 (2H, m); 7,20-7,30 (1H, m); (Feststoff).
(ix) 2-Methylbenzoesäurehydrazid. M^+ = 150;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (3H, s); 4,10 (2H, br s); 7,00 (1H, br s); 7,20-7,40 (4H, m); (Feststoff).

Schritt 2: Herstellung von 5-(4-Methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion

[0271] Eine Lösung aus Kaliumhydroxid (0,7 g) in Wasser (2 cm^3) wurde zu einer gerührten Lösung aus (4-Methoxyphenyl)essigsäurehydrazid (1,99 g) in Ethanol (30 cm^3) gegeben. Kohlenstoffdisulfid (0,7 cm^3) wurde hinzugegeben, und die Reaktion wurde für 6 Stunden zum Rückfluß erwärmt und dann zum Abkühlen stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockene unter reduziertem Druck eingedampft und der feste Rückstand in Wasser gelöst. Der pH wurde auf 1 mit konzentrierter Salzsäure eingestellt, was in der Bildung eines weißen Niederschlags resultierte. Der Niederschlag wurde durch Filtration isoliert, mit Wasser und Ether gewaschen und luftgetrocknet, um 5-(4-Methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion zu ergeben (1,96 g). M^+ = 222;
^{1}H-NMR: δ 3,80 (3H, s); 3,95 (2H, s); 6,90 (2H, d); 7,20 (2H, d); (Feststoff).
[0272] Die folgenden Verbindungen wurden durch das obige Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Zwischenstufe (entweder bekannte Verbindungen oder hergestellt wie in Schritt 1) hergestellt:
(i) 1,3,4-Thiadiazol-2(3H)-thion-5-carboxamid. M^+ = 145; (Feststoff).
(ii) 5-Thieriyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 184; (Feststoff).
(iii) 5-Isopropyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 144; Gummi).
(iv) 5-Cyclopropyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 142; (Gummi).
(v) 5-Propyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 144; (Öl).
(vi) 5-Ethyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 130; (Öl).
(vii) 5-(4-Pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 179;
^{1}H-NMR: δ 7,75 (2H, d); 8,75 (2H, d); (Feststoff).
(viii) 5-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion.
^{1}H-NMR: δ 0,95 (3H, t); 1,35-1,50 (2H, m); 1,65-1,75 (2H, m); 2,70 (2H, t); 2,90 (1H, br s); (Öl).
(ix) 5-Pentyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion.
^{1}H-NMR: δ 0,90 (3H, t); 1,25-1,45 (4H, m); 1,75 (2H, m); 2,70 (2H, m); (Öl).
(x) 5-(4-Nitrobenzyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 237;
^{1}H-NMR: δ 4,20 (2H, s); 7,50 (2H, d); 8,25 (2H, d); (Feststoff).
(xi) 5-(2,6-Difluorbenzyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion.
^{1}H-NMR: δ 4,10 (2H, s); 6,90-7,00 (2H, m); 7,25-7,40 (1H, m); (Feststoff).
(xii) 5-(4-Methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion.
^{1}H-NMR: δ 3,80 (3H, s); 7,10 (2H, d); 7,75 (2H, d); (Feststoff).

(xiii) 5-(2-Methylphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,50 (3H, s); 7,30-7,40 (2H, m); 7,40-7,50 (1H, m); 7,55 (1H, br d); (Feststoff).
(xiv) 5-(2-Meahoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 208 (Feststoff).
(xv) 5-(4-Nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion. M^+ = 223;
^{1}H-NMR: δ 8,05 (2H, d); 8,30 (2H, d); (Feststoff).
(xvi) 5-Benzyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion.
^{1}H-NMR: δ 4,00 (2H, s); 7,25-7,40 (5H, m); (Feststoff).

Beispiel XII.2

[0273] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.3).
[0274] Zu einer Lösung aus 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (0,499 g) in Aceton (15 cm^3) wurden Kaliumcarbonat (0,387 g) und 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat (0,7 g) gegeben, und die Mischung wurde für 1,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt, worauf das gesamte Ausgangsmaterial verbraucht war. Die Reaktion wurde in Diethylether und Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Schichten wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Verdampfen von Lösungsmittel unter reduziertem Druck ergab eine blaßgelbe Flüssigkeit, die durch Flash-Chromatographie gereinigt wurde, um Verbindung XII.3 als farbloses Öl zu ergeben, das sich beim Stehenlassen verfestigte (0,293 g). M^+ = 268;
^{1}H-NMR: δ 2,58 (2H, m); 3,32 (2H, t); 4,31 (1H, m); 7,45-7,57 (3H, m); 8,01 (2H, d); (Smp. 38-40°C).
[0275] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus der geeigneten Zwischenstufe (entweder bekannte Verbindungen oder wie in Beispiel XII.1 hergestellt) unter Verwendung des obigen Verfahrens, aber mit 4-Brom-1,1-difluorbut-l-en als Alkylierungsmittel anstelle von 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat hergestellt.
(i) 5-Cyclopropyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.1).
^{1}H-NMR: δ 1,10-1,15 (4H, m); 2,10-2,20 (1H, m); 2,45-2,55 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-isopropyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.8). M^+ = 234;
^{1}H-NMR: δ 1,19 (6H, d); 2,50-2,60 (2H, m); 3,15 (1H, Septett); 3,30 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(iii) 5-(2,6-Difluorbenzyl)-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.11).
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,55 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,20 (2H, s); 4,25 (1H, m); 6,90-7,00 (2H, m); 7,25-7,35 (1H, m); (Öl).
(iv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(4-nitrobenzyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.12).
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,20 (1H, m); 4,30 (2H, s); 7,50 (2H, d); 8,20 (2H, d); (Öl).
(v) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-isobutyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.23).
^{1}H-NMR: δ 1,00 (6H, d); 2,10-2,20 (1H, m); 2,50-2,60 (2H, m); 2,70 (2H, d); 3,25 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(vi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.25).
^{1}H-NMR: δ 0,90 (3H, t); 1,30-1,40 (4H, m); 1,70-1,80 (2H, m); 2,50-2,55 (2H, m); 2,80 (2H, t); 3,25 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(vii) 5-Butyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.28).
^{1}H-NMR: δ 0,95 (3H, t); 1,35-1,50 (2H, m); 1,70-1,80 (2H, m); 2,50-2,60 (2H, m); 2,80 (2H, t); 3,25 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(viii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.31).
^{1}H-NMR: δ 1,00 (3H, t:); 1,75-1,90 (2H, m); 2,50-2,60 (2H, m); 2,80 (2H, t); 3,25 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(ix) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-ethyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.35).
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, 1:); 2,50-2,60 (2H, m); 2,85 (2H, t); 3,25 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(x) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.49). M^+ = 206;
^{1}H-NMR: δ 2,51 (2H, m); 2,73 (3H, s); 3,27 (2H, t); 4,25 (1H, m); (Öl).
(xi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-oxadiazol-5-carboxamid (Verbindung XII.55). M^+ = 235;
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,35 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Smp. 113°C).
(xii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(2-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.128).
^{1}H-NMR: δ 2,55-2,65 (2H, m); 2,70 (3H, s); 3,35 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,30-7,45 (3H, m); 7,90 (1H, d); (Öl).
(xiii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(2-furyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.131). M^+ = 258;
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,35 (2H, t); 4,30 (1H, m); 6,60 (1H, m); 7,10 (1H, d); 7,60 (1H, d); (Öl).
(xiv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(2-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.132).
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,30 (2H, t); 3,95 (3H, s); 4,30 (1H, m); 7,10 (2H, m); 7,50 (1H, dt); 7,90 (1H, dd); (Smp. 35-37°C).
(xv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(2-thienyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.133). M^+ = 274;
^{1}H-NMA: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,10-7,20 (1H, m); 7,55 (1H, d); 7,70 (1H, d); (Öl).
(xvi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(3-furyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.134).

^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,30 (1H, m); 6,90 (1H, m); 7,50-7,55 (1H, m); 8,05 (1H, br s); (Öl).
(xvii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.144).
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,30 (2H, t); 3,90 (3H, s); 4,30 (1H, m); 7,00 (2H, d); 8,00 (2H, d); (Öl).
(xviii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.148). M^+ = 269.
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,65 (2H, m); 3,40 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,90 (2H, d); 8,80 (2H, d); (Öl).

Beispiel XII.3

[0276] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.4).
[0277] Zu einer Lösung aus Verbindung XII.3 (1 g) in trockenem Dichlormethan unter Rühren bei 0°C wurde 3-Chlorperbenzoesäure (1,3 g eines 50 Gew.-%igen Feststoffs, 1 Äquivalent) gegeben. Die Reaktion wurde auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen, für 3 Tage gerührt und über Nacht stehengelassen. DC zeigte den vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials an. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat zwischen Dichlormethan und Natriumbicarbonat-Lösung aufgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittel unter reduziertem Druck ergab ein gelbes Öl, das durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Flution mit 25% Ethylacetat in Hexan gereinigt wurde, um Verbindung XII.4 zu ergeben (0,474 g) M^+ = 284;
^{1}H-NMR: δ 2,67 (2H, m); 3,52 (2H m); 4,32 (1H, m); 7,50 (3H, m); 8,12 (2H, d); (Öl).
[0278] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus dem entsprechenden Thioether unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.14).
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,70 (2H, m); 3,30-3,50 (2H, m); 3,80 (3H, s); 4,25 (1H, m); 4,25 (2H, s); 6,90 (2H, d); 7,25 (2H, d); (Öl).
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.26).
^{1}H-NMR: δ 0,95 (3H, t); 1,30-1,40 (4H, m); 1,80-1,90 (2H, m); 2,50-2,75 (2H, m); 2,95 (2H, t); 3,35-3,55 (2H, m); 4,30 (1H, m); (Öl).
(iii) 5-Butyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.29).
^{1}H-NMR: δ 1,00 (3H, t); 1,40-1,50 (2H, m); 1,80-1,90 (2H, m); 2,50-2,75 (2H, m); 3,00 (2H, t); 3,35-3,55 (2H, m); 4,30 (1H, m); (Öl).
(iv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.32).
^{1}H-NMR: δ 1,05 (3H, t); 1,80-1,95 (2H, m); 2,50-2,75 (2H, m); 2,95 (2H, t); 3,35-3,55 (2H, m); 4,30 (1H, m); (Öl).
(v) 2-(4,4-Iiifluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(2-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.129).
^{1}H-NMR: δ 2,55-2,80 (2H, m); 2,70 (3H, s); 3,40-3,60 (2H, m); 4,30 (1H, m); 7,30-7,40 (1H, m); 7,45-7,50 (1H, m); 8,00 (1H, d); (Öl).
(vi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfirtyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.142).
^{1}H-NMR: δ 2,55-2,80 (2H, m); 3,45-3,70 (2H, m); 4,35 (1H, m); 8,35 (2H, d); 8,45 (2H, d); (Öl).
(vii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.145).
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,80 (2H, m); 3,40-3,60 (2H, m); 3,90 (3H, s); 4,30 (1H, m); 7,05 (2H, d); 8,05 (2H, d); (Öl).

[0279] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden aus dem entsprechenden Thioether unter Verwendung des oben beschriebenen allgemeinen Verfahrens, aber mit 2 Äquivalenten 3-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel hergestellt.
(viii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.5). M^+ = 300;
^{1}H-NMR: δ 2,71 (2H, m); 3,67 (2H, m); 4,33 (1H, m); 7,52-7,70 (3H, m); 8,25 (2H, d); (Smp. 104-106°C).
(ix) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-isopropyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.9).
^{1}H-NMR: δ 1,50 (6H, m); 2,60-7,20 (2H, m); 3,20-3,40 (1H, t); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Gummi).
(x) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-nitrobenzyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.13).
^{1}H-NMR: δ 2,60-2,70 (2H, m); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); 4,40 (2H, s); 7,55 (2H, d); 8,25 (2H, d); (Öl).
(xi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.15).
^{1}H-NMR: δ 2,60-2,70 (2H, m); 3,65 (2H, t); 3,80 (3H, s); 4,20 (1H, m); 4,25 (2H, s); 6,90 (2H, d); 7,25 (2H, d); (Smp. 60-63°C).
(xii) 5-Benzyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.19).
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 3,60 (2H, t); 4,25 (1H, m); 4,30 (2H, s); 7,25-7,40 (5H, m); (Öl).
(xiii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.27).
^{1}H-NMR: δ 0,95 (3H, t); 1,30-1,45 (4H, m); 1,80-1,90 (2H, m); 2,60-2,70 (2H, m); 3,00 (2H, t); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(xiv) 5-Butyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.30).
^{1}H-NMR: δ 1,00 (3H, t); 1,40-1,50 (2H, m); 1,80-1,90 (2H, m); 2,60-2,70 (2H, m); 3,00 (2H, t); 3,60 (2H, t); 4,30

(1H, m); (Öl).
(xv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.33).
^{1}H-NMR: δ 1,10 (3H, t); 1,85-2,00 (2H, m); 2,60-2,70 (2H, m); 2,95 (2H, t); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(xvi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.51).
^{1}H-NMR: δ 2,20-2,30 (2H, m); 2,30 (3H, s); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(xvii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(2-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.130).
^{1}H-NMR: δ 2,70-2,80 (2H, m); 2,75 (3H, s); 3,70 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,40 (1H, d); 7,50 (1H, d); 8,00 (1H, d); (Smp. 90-93°C).
(xviii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.143). M^+ = 345;
^{1}H-NMR: δ 2,70-2,80 (2H, m); 3,70 (2H, t); 4,35 (1H, m); 8,35 (2H, d); 8,45 (2H, d); (Öl).
(xix) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Verbindung XII.146).
^{1}H-NMR: δ 2,70-2,80 (2H, m); 3,65 (2H, t); 3,90 (3H, s); 4,30 (1H, m); 7,05 (2H, d); 8,10 (2H, d); (Smp. 60°C).

Beispiel XIII.1

[0280] Dieses Beispiel erläutert ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-substituierten 1,3,4-Thiadiazolen aus dem entsprechenden Thiadiazol-2(3H)-thion, Verbindungen, die auf diesem Gebiet wohlbekannt sind. Das Verfahren wird durch die Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methylamino-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.70) aus dem entsprechenden Thion und 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzolsulfonat erläutert:. Andere Alkylierungsmittel, z. B. 4-Brom-1,1-difluorbut-l-en, können ebenfalls verwendet werden.

Herstellung von Verbindung XIII.70

[0281] Zu einer Lösung aus 5-Methylamino-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion (0,393 g) in Aceton (10 cm^3) wurden Kaliumcarbonat (0,369 g) und 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzolsulfonat (0,7 g) gegeben, und die Mischung wurde für 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt, worauf GC-Analyse den vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigte. Die Reaktionsmischung wurde durch. Hi-Flo-Filterhilfe filtriert und das Kissen sorgfältig mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde in Ether und Wasser gegossen, und die Schichten wurden getrennt. Die wäßrige Schicht wurde zweimal mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$). Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab ein braunes Öl, das durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Flution mit 1 : 1 Ethylacetat : Hexan gereinigt wurde, um Verbindung XIII.70 zu ergeben (0,273 g). M^+ = 237;
^{1}H-NMR: δ 2,43 (2H, m); 3,04 (3H, s); 3,15 (2H, t); 4,29 (1H, m); 5,36 (1H, br s); (Smp. 52,5-53,5°C).
[0282] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige allgemeine Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Mercaptothiadiazole und in einigen Fällen 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en als Alkylierungsmittel hergestellt.
(i) 5-Cyclopropyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.6). M^+ = 248;
^{1}H-NMR: δ 1,10-1,30 (4H, m); 2,30-2,40 (1H, m); 2,45-2,55 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.9). M^+ = 284;
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,65 (2H, m); 3,40 (2H, t); 4,50 (1H, m); 7,40-7,50 (3H, m); 7,85-7,95 (2H, m); (Smp. 39°C).
(iii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-isopropyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.16). M^+ = 250;
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, s); 1,45 (3H, s); 2,45-2,60 (2H, m); 3,35 (2H, t); 3,35-3,50 (1H, m); 4,30 (1H, m); (Öl).
(iv) 5-Benzyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.20). M^+ = 298;
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,55 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,30 (1H, m); 4,40 (2H, s); 7,25-7,40 (5H, m); (Öl).
(v) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.40). M^+ = 222;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 2,73 (3H, s); 3,35 (2H, t); 4,29 (1H, m); (Öl)
(vi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol-5-carboxamid (Verbindung XIII.45). M^+ = 151;
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,45 (2H, t); 4,30 (1H, m); 6,80 (1H, br s); 7,15 (1H, br s); (Smp. 168°C).
(vii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.63). M^+ = 208;
^{1}H-NMR: δ 2,54 (2H, m); 3,43 (2H, t); 4,30 (1H, m); 9,03 (1H, s); (Öl).
(viii) 5-Amino-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.69). M^+ = 223;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,30 (1H, m); 5,20 (2H, br s); (Smp. 138°C).
(ix) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(3-trifluormethylbenzylthio)-1,3,4-thiadieizol (Verbindung XIII.110). M^+ = 304;
^{1}H-NMR: δ 2,51 (2H, m); 3,31 (2H, t); 4,27 (1H, m); 4,56 (2H, s); 7,42-7,70 (4H, m); (Öl).
(x) 5-Cyclapropylmethylthio-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.114). M^+ = 294;
^{1}H-NMR: δ 0,35 (2H, m); 0,65 (2H, m); 1,25 (1H, m); 2,50 (2H, m); 3,25 (2H, d); 3,30 (2H, t); 4,25 (1H, m); (Öl).
(xi) 2,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.117). M^+ = 330;
^{1}H-NMR: δ 2,51 (4H, m); 3,32 (4H, t); 4,29 (2H, m); (Öl).

(xii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.119). M^+ = 254;
^{1}H-NMR: δ 2,51 (2H, m); 2,77 (3H, s); 3,31 (2H, t); 4,20 (1H, m); (Öl).
(xiii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(sulfonamidophenyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.143). M^+ = 363;
^{1}H-NMR: δ 2,55-2,65 (2H, m); 3,50 (2H, t); 4,30 (1H, m); 4,95 (2H, br s); 8,05 (4H, m); (Smp. 154°C).

Beispiel XIII.2

[0283] Dieses Beispiel erläutert ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-substituierten 1,3,4-Thiadiazolen aus 2-Amino-5-substituierten Thiadiazolen. Das Verfahren wird durch die Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.27) aus 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol erläutert.

Herstellung von Verbindung XIII.27

[0284] Eine Lösung aus 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol (0,786 g) und Di-4,4-difluorbut-3-enyldisulfid (1,5 g) in Dichlormethan (25 cm^3) wurde in einem Eis-Wasser-Bad gerührt und gekühlt. Tert-Butylnitrit (1,2 g) wurde hinzugegeben, das Kühlbad entfernt und die Reaktion für 1,3 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Die Mischung wurde dann in Diethylether/Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 9 und 2 : 8 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XIII.27 (0,959 g). M^+ = 236;
^{1}H-NMR: δ 1,40 (3H, t); 2,45-2,60 (2H, m); 3,10 (2H, q); 3,35 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
[0285] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Zwischenstufen hergestellt:
(i) 5-Brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.1) M^+ = 286;
^{1}H-NMR: δ 2,45-2,60 (2H, m); 3,40 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.3). M^+ = 264;
^{1}H-NMR: δ 1,48 (9H, s); 2,45-2,60 (2H, m); 3,35 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(iii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.14). M^+ = 276;
^{1}H-NMR: δ 2,50-2,60 (2H, m); 3,45 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).

Beispiel XIII.3

[0286] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.133) unter Verwendung von 3-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel.
[0287] Eine Lösung aus Verbindung XIII.117 (0,49 g) in Dichlormethan (30 cm^3) wurde in einem Methanol-Eis-Bad auf ca. –10°C gekühlt, 3-Chlorperbenzoesäure (1 g eineas 50 Gew.%igen Feststoffs, 2 Äquivalente) wurde hinzugegeben, und die Reaktion wurde gerührt und allmählich auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen, dann für 7 Stunden gerührt und für 18 Stunden stehengelassen. Die Mischung wurde dann in Natriumbicarbonat-Lösung gegossen und das Produkt in Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Verdampfen des Lösungsmittel unter reduziertem Druck ergab eine blaßgelbe Flüssigkeit, die durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Elution mit 30% Ethylacetat in Hexan gereinigt wurde, um Verbindung XIII.133 zu ergeben (0,168 g). M^+ = 362;
^{1}H-NMR: δ 2,58 (4H, m); 3,36 (4H, m); 4,26 (2H, m). (Smp. 46-48°C).
[0288] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige allgemeine Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Anzahl von Äquivalenten von 3-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel hergestellt.
(i) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.10). M^+ = 300;
^{1}H-NMR: δ 2,40-2,80 (2H, m); 3,30-3,40 (2H, m); 4,30 (1H, m); 7,45-7,60 (3H, m); 7,95-8,00 (2H, m); (Smp. 67°C).
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.11), M^+ = 316;
^{1}H-NMR: δ 2,60-2,75 (2H, m); 3,65 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,45-7,65 (3H, m); 7,95-8,05 (2H, m); (Smp. 80°C).
(iii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.41). M^+ = 238;
^{1}H-NMR: δ 2,35-2,55 (1H, m); 2,55-2,75 (1H, m); 2,90 (3H, s); 3,20-3,40 (2H, m); 4,30 (1H, m); (Öl).
(iv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.42). M^+ = 255;
^{1}H-NMR: δ 2,55-2,70 (2H, m); 2,95 (3H, s); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(v) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.64). M^+ = 225;
^{1}H-NMR: δ 2,35-2,50 (1H, m); 2,60-2,75 (1H, m); 3,25-3,45 (2H, m); 4,30 (1H, m); 9,35 (1H, s); (Öl).

(vi) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.65). MH^+ = 241;
^{1}H-NMR: δ 2,60-2,70 (2H, m); 3,70 (2H, t); 4,30 (1H, m); 9,40 (1H, s); (Öl).
(vii) 2,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.124). M^+ = 394;
^{1}H-NMR: δ 2,69 (4H, m); 3,70 (4H, t); 4,30 (2H, m); (Smp. 88-91°C).
(viii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.134). M^+ = 378;
^{1}H-NMR: δ 2,38-2,55 (1H, m); 2,60-2,79 (3H, m); 3,38 (2H, m); 3,62-3,74 (2H, m); 4,19-4,39 (2H, m); (Smp. 45-47°C).

[0289] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige allgemeine Verfahren, aber unter Verwendung der entsprechenden Anzahl von Äquivalenten von Magnesiummonoperoxyphthalat als Oxidationsmittel hergestellt.
(ix) 5-Brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.2). MH^+ = 319;
^{1}H-NMR: δ 2,60-2,70 (2H, m); 3,65 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Öl).
(x) 2-(4,4-Lifluorbut-3-enylsulfonyl)-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.4). MH^+ = 297;
^{1}H-NMR: δ 1,55 (9H, s); 2,60-2,70 (2H, m); 3,65 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Smp. 37°C).
(xi) 5-Cycloropyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.7). MH^+ = 281;
^{1}H-NMR: δ 1,25-1,45 (4H, m); 2,40-2,55 (1H, m); 2,55-2,65 (2H, m); 3,60 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Gummi).
(xii) 2-(4,4-:Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.15). M-SO_2H^+ = 243;
^{1}H-NMR: δ 2,60-2,75 (2H, m); 3,75 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); (Gummi).
(xiii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-isopropyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.17). M^+ = 283;
^{1}H-NMR: δ 1,50 (3H, s); 1,55 (3H, s); 2,60-2,70 (2H, m); 3,50-3,70 (3H, m); 4,30 (1H, m); (Smp. 43°C).
(xiv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.28).
^{1}H-NMR: δ 1,50 (3H, t); 2,40-2,50 (1H, m); 2,60-2,70 (1H, m); 3,20 (2H, q); 3,25-3,35 (2H, m); 4,25 (1H, m); (Gummi).
(xv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.29). M^+ = 269;
^{1}H-NMR: δ 1,50 (3H, t); 2,60-2,70 (2H, m); 3,20 (2H, q); 3,65 (2H, t); 4,30 (1H, m); (Gummi).

Beispiel XIII.4

[0290] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methoxy-1,3,4-thiadiazol (Verbindung XIII.101) aus Verbindung XIII.1.
[0291] Zu einer gerührten. Suspension aus Natriumhydrid (0,030 g) in Toluol (3 cm^3) wurde Methanol (0,022 g) gegeben, was in einem Schäumen resultierte. Nach Rühren für 10 Minuten wurde Verbindung XIII.1 (0,20 g) hinzugegeben, und die Reaktion wurde bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch GC analysiert und weitere Portionen von Natriumhydrid und Methanol hinzugegeben, bis der vollständige Verlust des Ausgangsmaterials beobachtet wurde. Die Reaktion wurde in Wasser gegossen und die Schichten getrennt. Das Produkt wurde in Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein blaßgelbes Öl zu ergeben. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 3 : 17 Ether : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XIII.101 (0,069 g). M^+ = 238;
^{1}H-NMR: δ 2,40-2,55 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,20 (3H, s); 4,30 (1H, m); (Öl).

Beispiel XIV.1

[0292] Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1-methyltetrazol (Verbindung XIV.1).
[0293] Das Natriumsalz von 5-Mercapto-l-methyltetrazol wurde mit 4-Brom-1,1-difluorbut-l-en unter Verwendung des Verfahrens von Beispiel XIII.1 alkyliert, um Verbindung XIV.1 zu ergeben. = 206;
^{1}H-NMR: δ 2,53 (2H, m); 3,38 (2H, t); 3,92 (3H, s); 4,28 (1H, m); (Öl).

Beispiel XV.1

[0294] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 1-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-nitrobenzol (Verbindung XV.1).
[0295] 4-Nitrothiophenol (0,5 g), Kaliumcarbonat (0,448 g), 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat (0,846 g) und Kaliumjodid (0,388 g) wurden für insgesamt 6 Stunden unter Rückfluß in Aceton (15 cm^3) erwärmt und gerührt, worauf kein Ausgangstosylat durch DC nachweisbar war. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen und mit drei Portionen Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 2M NaOH und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und dann getrocknet ($MgSO_4$).

Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfen unter reduziertem Druck ergab ein dunkelgelbes Öl, das durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 5% Ethylacetat in Hexan als Elutionsmittel gereinigt wurde, um Verbindung XV.1 zu ergeben (0,474 g). M^+ = 245;
^{1}H-NMR: δ 2,42 (2H, m); 3,09 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,35 (2H, d); 8,14 (2H, d); (Öl).

Beispiel XVI.1

[0296] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-Chlor-4-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (Verbindung XVI.1).
[0297] Tert-Butylnitrit (0,4428) in Dichlormethan (20 cm^3) wurde zu einer Lösung aus 4-Amino-2-chlorpyridin und Bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid (1,9 g) in Dichlormethan (20 cm^3) unter Rühren der Mischung bei 0°C getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden gerührt und dann bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden stehengelassen. Wasser wurde hinzugegeben und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phase wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein orangebraunes Gummi zu ergeben. Chromatographie an Sorbsil-C30 unter Verwendung von 4% Ethylacetat in Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVI.1 (0,134 g). M^+ = 235;
^{1}H-NMR: δ 2,35-2,46 (2H, m); 2,98-3,7 (2H, t); 4,18 (1H, m); 7,02 (1H, d); 7,11 (1H, d); 8,14- 8,21 (1H, d); (Öl).

Beispiel XVI.2

[0298] Dieses Beispiel erläutert eine 2-stufige Herstellung von 4-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin (Verbindung XVI.2).

Schritt 1: Herstellung des Natriumsalzes von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-4-thiol

[0299] 4-Chlor-2,3,5,6-tetrafluorpyridin (2 g) und Natriumhydrogensulfiddihydrat wurden für 3 Stunden unter Rückfluß in Isopropanol (40 cm^3) gerührt und erwärmt. Die Mischung wurde dann bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gerührt. Der ausgefällte Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit Diethylether gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden unter reduziertem Druck eingedampft, um 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-4-thiol als sein Natriumsalz zu ergeben (2,21 g), das ohne weitere Reinigung im zweiten Schritt verwendet wurde.

Schritt 2: Herstellung von Verbindung XVI.2

[0300] Die Zwischenstufe aus Schritt 2 (1,7 g), 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en (1,99 g) und Kaliumcarbonat (1,53 g) wurden für 18 Stunden unter Rückfluß in Aceton (30 cm^3) gerührt und erwärmt. Der anorganische Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um ein dunkelbraunes Öl zu ergeben. Chromatographie an Sorbsil-C30 unter Verwendung von Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVI.2 (1,82 g). M^+ = 273;
^{1}H-NMR: δ 2,3-2,42 (2H, m); 3,15-3,25 (2H, t); 4,15-4,34 (1H, m); (Öl).
[0301] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des Verfahrens des obigen Schrittes 2 hergestellt. Das Alkylierungsmittel war 4-Brom-1,1-difluorbut-1-en oder 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzolsulfonat.
(i) 4-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)pyridin (Verbindung XVI.5). M^+ = 201;
^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,04 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,11 (2H, d); 8,41 (2H, d); (Öl) aus 4-Mercaptopyridin.
(ii) 4,4-Difluorbut-3-enyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-pyridin-3-carboxylat (Verbindung XVI.10). M^+ = 335;
^{1}H-NMR: δ 2,43 (4H, m); 3,22 (2H, t); 4,29 (2H, m); 4,36 (2H, t); 7,09 (1H, dd); 8,20 (1H, dd); 8,57 (1H, dd); (Öl) aus 2-Mercaptopyridin-3-carbonsäure. Kaliumjodid wurde zum Umwandeln von zwei Äquivalenten 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat zum reaktiveren 4-Jod-1,l-difluorbut-l-en in situ in dieser Reaktion verwendet.
(iii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-trifluormethylpyridin (Verbindung XVI.11).
^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,25 (1H, dd); 7,45 (1H, dd); 8,40 (1H, d); (Öl) aus 2-Mercapto-5-trifluormethylpyridin. (iv) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)pyridin (Verbindung XVI.19). M^+ = 201;
^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,30 (1H, m); 6,90 (1H, dd); 7,20 (1H, dd); 7,45 (1H, td); 8,40 (1H, dd); (Öl).
(v) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-nitropyridin (Verbindung XVI.21). M^+ = 246;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,28 (1H, m); 7,30 (1H, d); 8,23 (1H, dd); 9,25 (1H, d); (Öl) aus 2-Mercapto-5-nitropyridin.

Beispiel XVI.3

[0302] Dieses Beispiel gibt ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-substituierten Pyridinen aus 2-Chlor-5-substituierten Pyridinen an. Das Verfahren wird durch die Herstellung von 5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (Verbindung XVI.13) aus 2,5-Dichlorpyridin erläutert.

[0303] Natriumhydrogensulfiddihydrat (0,672 g) wurde zu einer Lösung aus 2,5-Dichlorpyridin (1,43 g) in Dimethylformamid (20 cm^3) gegeben, was eine Blaufärbung der Mischung und dann Grünfärbung bei Erwärmen auf 100°C verursachte. Die Reaktion wurde für 7 Stunden erwärmt, und dann wurden 4-Brom-1,1-difluorbut-l-en (1,71 g) und Kaliumcarbonat (1,38 g) hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 2 Stunden erwärmt und dann abkühlen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde in Diethylether und 2M HCl gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit 2M HCl, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen (jeweils alternierend 3-mal), getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 2% Diethylether in Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVI.13 (0,805 g). M^+ = 235;

^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,15 (1H, dd); 7,45 (1H, dd); 8,40 (1H, d); (Öl).

[0304] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:

(i) 5-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (Verbindung XVI.15).

^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,25 (1H, dd); 7,70 (1H, dd); 8,65 (1H, d); (Smp. 34°C).

Beispiel XVI.4

[0305] Dieses Beispiel gibt ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-substituierten Pyridinen aus 2-Chlor-3-substituierten Pyridinen und 4,4-Difluorbut-3-enylisothiouroniumhydrobromid an. Das Verfahren wird durch die Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-nitropyridin (Verbindung XVI.24) aus 2-Chlor-3-nitropyridin erläutert.

[0306] 4,4-Difluorbut-3-eriylisothiouroniumhydrobromid (1,24 g) wurde zu einer Lösung aus Natriumhydroxid (0,6 g) in Wasser (10 cm^3) gegeben, und die Reaktion wurde kräftig bei Umgebungstemperatur für 20 Minuten gerührt. Eine Lösung aus 2-Chlor-3-nitropyridin (0,795 g) in Dichlormethan (10 cm^3) wurde zur Reaktion gegeben, gefolgt von tetra-n-Butylammoniumbromid (katalytisch). Die Reaktion wurde kräftig für 3 Stunden gerührt. Die Mischung wurde mit Dichlormethan verdünnt und die Schichten getrennt. Die organische Schicht wurde mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein gelbes Öl zu ergeben. Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 15% Diethylether in Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVI.24 (0,847 g). M^+ = 246;

^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,30 (1H, m); 7,20 (1H, dd); 8,50 (1H, dd); 8,70 (1H, dd); (Öl).

[0307] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:

(i) 3-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (Verbindung XVI.8) M^+ = 226;

^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,10 (1H, dd); 7,80 (1H, dd); 8,55 (1H, dd); (Öl).

Beispiel XVI.5

[0308] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren, das zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet ist, worin das Schwefelatom des 4,4-Difluorbut-3-enylthio-Substituenten der entsprechenden nicht-oxidierten Verbindung (hergestellt gemäß den Verfahren der vorhergehenden Beispiele) zu Sulfoxid (Sulfinyl) oder Sulfon (Sulfonyl) oxidiert wird.

Herstellung von Verbindung XVI.3 aus Verbindung XVI.2 unter Verwendung von einem Äquivalent Oxidationsmittel

[0309] Verbindung XVI.2 (0,818 g) wurde in Dichlormethan (30 cm^3) auf 0°C gekühlt, und 3-Chlorperbenzoesäure (0,99 g) wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten hinzugegeben. Die Mischung wurde für 6 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt und für 40 Stunden stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde in gesättigtes wäßriges Natriumbicarbonat gegossen, und das Produkt wurde in Dichlormethan exarahiert. Die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab ein gelbes Öl, das an Sorbsil-C30 unter Elution mit 15% Ethylacetat in Hexan chromatographiert wurde, um 4-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin (0,711 g) zu ergeben.

^{1}H-NMR: δ 2,45-2,8 (2H, m); 3,15-3,3 (1H, m); 3,5-3,65 (1H, m); 4,2-4,4 (1H, m); (Öl).

Herstellung von 5-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)pyridin (Verbindung XVI.16) aus Verbindung XVI.15 unter Verwendung von zwei Äquivalenten Oxidationsmittel

[0310] 3-Chlorperbenzoesäure (3,14 g eines 50%igen Feststoffs) wurde portionsweise zu einer gerührten Lösung aus Verbindung XVI.15 (1,03 g) in Dichlormethan (30 cm^3) bei 0°C gegeben. Die Reaktion wurde dann auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen und für 4 Stunden gerührt. Die Mischung wurde in 2M wäßriges Natriumhydroxid gegossen und die Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Schichten wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein gelbes Öl zu ergeben, das beim Stehenlassen kristallisierte. Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 3 : 7 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVI.16 (0,785 g).
^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,25 (1H, dd); 7,70 (1H, dd); 8,65 (1H, d); (Smp. 34°C).
[0311] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:
(i) 4-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)pyridin (Verbindung XVI.6).
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,80 (2H, d); 8,95 (2H, d); (Öl).
(ii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-trifluormethylpyridin (Verbindung XVI.12).
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,50 (2H, t); 4,25 (1H, m); 8,25 (2H, d); 9,00 (1H, br s); (Smp. 60°C).
(iii) 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)pyridin (Verbindung XVI.20).
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,50 (2H, t); 4,25 (1H, m); 7,55-7,50 (1H, m); 8,00 (1H, dt); 8,10 (1H, d); 8,75 (1H, d); (Öl).

Beispiel XVII.1

[0312] Dieses Beispiel erläutert eine 2-stufige Herstellung von 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-6-methylpyridazin (Verbindung XVII.1).

Schritt 1: Herstellung von 3-Mercapto-6-methylpyridazin

[0313] 3-Chlor-6-methylpyridazin (5 g) und Thioharnstoff (2,96 g) wurden für 7,5 Stunden unter Rückfluß in Ethanol (50 cm^3) zusammen gerührt und erwärmt. Die Reaktion wurde abgekühlt und für 18 Stunden stehengelassen. Der feste Niederschlag, der sich gebildet hatte, wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen, um 3-Mercapto-6-methylpyridazin (2,3 g) zu ergeben, das im nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet wurde.
^{1}H-NMR: δ 2,40 (3H, s); 7,30 (1H, d); 7,63 (1H, d); 14,5-14,7 (1H, br s).

Schritt 2: Herstellung von Verbindung XVII.1

[0314] Eine Mischung aus dem Produkt aus Schritt 1 (0,337 g), 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzalsulfonat (0,70 g), Kaliumjodid (0,444 g) und Kaliumcarbonat (0,369 g) wurde für 11 Stunden unter Rückfluß in Aceton (20 cm^3) zusammen gerührt und erwärmt. Anorganische Feststoffe wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergebeen. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVII.1 (0,15 g). M^+ = 216;
^{1}H-NMR: δ 2,48 (2H, m); 2,62 (3H, s); 3,36 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 7,10 (1H, d); 7,21 (1H, d); (Öl).
[0315] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen und die entsprechenden intermediären Verbindungen wurden unter Verwendung des Verfahrens der obigen Schritte 1 und 2 hergestellt.
(i) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-6-chlorpyridazin (Verbindung XVII.2). M^+ = 236;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,39 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 7,27 (2H, s); (Öl) aus 3,6-Dichlorpyridazin.
(ii) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-6-methoxypyridazin (Verbindung XVII.3). M^+ = 232;
^{1}H-NMR: δ 2,47 (2H, m); 3,31 (2H, t); 4,09 (3H, s); 4,20-4,40 (1H, m); 6,83 (1H, d); 7,20 (1H, d); (Feststoff Smp. 39,3-40,1°C) aus 3-Chlor-6-methoxypyridazin.
(iii) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-6-phenylpyridazin (Verbindung XVII.4). M^+ = 278;
^{1}H-NMR: δ 2,54 (2H, m); 3,46 (2H, t); 4,25-4,42 (1H, m); 7,39 (1H, d); 7,51 (3H, m); 7,69 (1H, d); 8,05 (2H, m); (Feststoff Smp. 91,7-92,1°C) aus 3-Chlor-6-phenylpyridazin.
(iv) 1-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-phthalazin (Verbindung XVII.7)1. M^+ = 252;
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2,59 (2H, m); 3,55 (2H, t); 4,28-4,45 (1H, m); 7,89 (3H, m); 8,12 (1H, m); 9,25 (1H, s); (Öl) aus 1(2H)-Phthalazinthion unter Anwendung des Verfahrens von Schritt 2 oben.

[* Verbindung etellt Stand der Technik dar.]

Beispiel XVII.2

[0316] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung der Verbindungen XVII.5 und XVII.6 aus Verbindung XVII.4
[0317] Verbindung XVII.4 (0,5 g) wurde bei Umgebungstemperatur in Isopropanol (20 cm^3) gerührt, und Magnesiummonoperoxyphthalsäurehexahydrat (0,89 g in 10 cm^3 Wasser) wurde hinzugegeben. Die Mischung wurde bei Umgebungstemperatur für 20 Stunden gerührt. Der Feststoff, der ausgefallen war, wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde in eine gesättigte wäßrige Natriumbicarbonat-Lösung gegossen, und weiteres Produkt wurde in Ethylacetat exarahiert. Die vereinigten organischen Schichten wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab einen cremefarbenen Feststoff, der mit dem zuerst ausgefällten Material vereinigt und an Kieselgel unter Verwendung von 30% Ethylacetat in Hexan chromatographiert wurde. Das zuerst gewonnene Produkt war 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-6-phenylpyridazin (Verbindung XVII.6) (0,2 g). M^+ = 310;
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 3,75 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 7,60 (3H, m); 8,11 (1H, d); 8,15 (2H, m); 8,22 (1H, d); (Feststoff Smp. 141,7-144,3°C). Weitere Elution ergab 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-6-phenylpyridazin (Verbindung XVII.5) (0,25 g). M^+ = 294;
^{1}H-NMR: δ 2,40 und 2,65 (2H, m); 3,20-3,40 (2H, m); 4,18-4,32 (1H, m); 7,59 (3H, m); 8,11 (1H, d); 8,15 (2H, m); 8,21 (1H, d); (Smp. 133-134°C).

Beispiel XVIII.1

[0318] Dieses Beispiel erläutert eine 3-stufige Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)chinoxalin (Verbindung XVIII.1).

Schritt 1: Herstellung von Chinoxalin-2-thion

[0319] 2-Chinoxalinol (10 g), Phosphorpentasulfid (16,72 g) und Pyridin (200 cm^3) wurden für 7 Stunden unter Rückfluß zusammen gerührt und erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abkühlen gelassen, und der Großteil des Pyridins wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zwischen Ethylacetat und Wasser aufgetrennt, und die organische Schicht wurde abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit drei weiteren Portionen Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um einen braunen öligen Feststoff zu ergeben, der mit heißem Ethylacetat : Hexan (1 : 1) verrieben wurde, um das Produkt zu lösen und einen unlöslichen Rückstand zurückzulassen. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und ergab einen orangefarbenen Feststoff, von dem ein Teil ohne weitere Reinigung in Schritt 2 verwendet wurde.

Schritt 2: Herstellung von 2-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)chinoxalin

[0320] Eine Mischung aus dem Produkt aus Schritt 1 (1 g), 4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonat (1,65 g) und Kaliumcarbonat (0,852 g) wurde bei Umgebungstemperatur für 7 Stunden zusammen in Aceton (30 cm^3) gerührt. Anorganische Feststoffe wurden durch Filtration entfernt und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab 2-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)chinoxalin (1,375 g). M^+ = 332;
^{1}H-NMR: δ 2,19 (2H, m); 2,50-2,70 (2H, m); 3,43 (2H, t); 7,60-7,73 (2H, m); 7,93 (1H, dd); 8,03 (1H, dd); 8,60 (1H, s); (Öl).

Schritt 3: Herstellung von Verbindung XVIII.1*

[0321] 1,8-Diazabicyclo[5.4.0)undec-7-en (DBU) (1,14 cm^3) und das Produkt aus Schritt 2 (1,275 g) wurden für 5 Stunden zusammen in Toluol (30 cm^3) unter Rückfluß gerührt und erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt, dann wurden Ethylacetat und 2M wäßrige Salzsäure im Überschuß hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVIII.1 (0,65 g). M^+ = 252;
^{1}H-NMR: δ 2,51 (2H, m); 3,39 (2H, t); 4,30-4,40 (1H, m); 7,60-7,75 (2H, m); 7,90 (1H, dd); 8,03 (1H, dd); 8,60 (1H, s); (Öl). ([* Verbindung stellt Stand der Technik dar.])
[0322] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung und die entsprechende Zwischenstufe wurden unter Verwendung des Verfahrens der obigen Schritte 2 und 3 hergestellt:
(i) 6-Chlor-2-(4,4-difluorbut=3-enylthio)chinoxalin (Verbindung XVIII.4). M^+ = 286;

^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,35 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 7,65 (1H, dd); 7,86 (1H, d); 8,01 (1H, d); 8,59 (1H, s); (Öl), aus 6-Chlorchinoxalin-2-thion über 2-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-6-chlorchinoxalin. ^{1}H-NMR: 6 2,08-2,21 (2H, m); 2,48-2,68 (2H, m); 3,40 (2H, t); 7,65 (1H, dd); 7,88 (1H, d); 8,00 (1H, d); 8,60 (1H, s); (Öl).

Beispiel XVIII.2

[0323] Dieses Beispiel erläutert eine zweistufige Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)pyrazin (Verbindung XVIII.7).

Schritt 1: Herstellung von 2-Mercaptopyrazin

[0324] 2-Chlorpyrazin (5 g) und Thioharnstoff (3,32 g) wurden unter Rückfluß in Ethanol (50 cm^3) für 8 Stunden erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, und das Ethanol wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, um ein brauner Gummi zu ergeben (8,31 g), das mit 2M wäßrigem Natriumhydroxid (50 cm^3) für 16 Stunden gerührt wurde. Der Feststoff, der ausfiel, wurde abfiltriert und mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies ergab einen gelben Feststoff (0,72 g);
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 7,69 (1H, d); 7,89 (1H, d); 8,61 (1H, s), der im zweiten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Schritt 2: Herstellung von Verbindung XVIII.7

[0325] Das Produkt aus Schritt 1 (0,213 g), 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzolsulfonat (0,5 g), Kaliumcarbonat (0,263 g) und Kaliumjodid (0,317 g) wurden in Aceton (10 cm^3) vermischt und unter Rückfluß für 9 Stunden erwärmt und dann über das Wochenende abkühlen gelassen. Der gebildete Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XVIII.7 (0,3 g). M^+ = 202;
^{1}H-NMR: δ 2,40 (2H, m); 3,21 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 8,20 (1H, d); 8,38 (1H, t); 8,48 (1H, s); (Öl).

Beispiel XVIII.3

[0326] Dieses Beispiel erläutert eine 2-stufige Herstellung von 3-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazin (Verbindung XVIII.10).

Schritt 1: Herstellung von 2-Chlor-3-mercaptopyrazin und 2,3-Dimercaptopyrazin

[0327] 2,3-Dichlorpyrazin (1 g) und Natriumhydrogensulfiddihydrat (2,5 g) wurden in Isopropanol (20 cm^3) vereinigt und die Mischung für 1 Stunde unter Rückfluß erwärmt. Die Reaktion wurde abgekühlt und für 36 Stunden stehengelassen. Der ausfallende gelbe Feststoff wurde durch Filtration aufgefangen, mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde verworfen. Der Feststoff wurde in heißem Ethanol gelöst, und beim Abkühlen fiel eine geringe Menge Natriumhydrogensulfid aus und wurde durch Filtration entfernt. Die verbleibende Ethanol-Lösung wurde mit Diethylether verdünnt, worauf ein gelber Feststoff ausfiel (0,3 g). Dieser wurde als das Bis-Natriumsalz von 2,3-Dimercaptopyrazin identifiziert, MH^+(FAB) = 188;
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 7,35 (1H, d); 7,50 (1H, d). Eindampfen der Mutterlaugen ergab einen gelben Feststoff (0,8 g), der als das Natriumsalz von 2-Chlor-3-mercaptopyrazin identifiziert wurde, M^-(FAB) = 145; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 7,35 (1H, d); 7,80 (1H, d).

Schritt 2: Herstellung von 3-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazin

[0328] Das Monothiolat-Produkt aus Schritt 1 (0,8 g), 4,4,-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzolsulfonat (1,24 g) und Kaliumcarbonat (0,655 g) wurden in Aceton (25 cm^3), das Dimethylformamid (5 cm^3) enthielt, vermischt und unter Rückfluß für 15 Stunden erwärmt und dann abkühlen gelassen. Der Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Chromatographie an Kieslgel unter Verwendung einer 95 : 5-Mischung aus Hexan : Ethylacetat als Elutionsmittel ergab Verbindung XVIII.10 (0,45 g). = 236;
^{1}H-NMR: δ 2,41 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 8,05 (1H, d); 8,30 (1H, d) (Öl). Dies enthielt (GC) 5% der Verbindung XVIII.13 als Verunreinigung.
[0329] Verbindung XVIII.13 wurde als solche durch Behandlung des bis-thiolierten Produkts aus Schritt des obigen Beispiels mit zwei Äquivalenten 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat unter den gleichen Bedingungen wie in Schritt 2 dieses Beispiels erhalten. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung einer 4

: 1-Mischung aus Hexan : Ethylacetat als Elutionsmittel ergab 2,3-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazin. M^+ = 324;
^{1}H-NMR: δ 2,40 (4H, m); 3,22 (4H, t); 4,20-4,40 (2H, m); 8,07 (2H, s) (Öl).
[0330] Die folgende erfindungsgemäße Verbindung wurde unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt:
[0331] (i) 6-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazin (Verbindung XVIII.14). = 236;
^{1}H-NMR: δ 2,42 (2H, m); 3,21 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 8,20 (1H, s); 8,35 (1H, s) (Öl) aus 2,6-Dichlorpyrazin.

Beispiel XVII2.4

[0332] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung der Verbindungen XVIII.2 und XVIII.3 aus Verbindung XVIII.1.
[0333] Verbindung XVIII.1 (0,25 g) wurde bei Umgebungstemperatur in Ethanol (10 cm^3) gerührt, und Magnesiummonoperoxyphthalsäurehexahydrat (0,589 g in 5 cm^3 Wasser) wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Mischung für 1 Stunde auf 70°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, in gesättigtes wäßriges Natriumbicarbonat gegossen, und die Produkte wurden in Ethylacetat extrahiert. Die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab einen cremefarbenen Feststoff (0,15 g), der an Kieselgel unter Flution mit 10% Ethylacetat in Hexan chromatographiert wurde. Das gewonnene Hauptprodukt war 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonal)chinoxalin (Verbindung XVIII.3) (0,1 g), Smp. 86,5-87,5°C. M^+ = 284;
^{1}H-NMR: δ 2,61 (2H, m); 3,62 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 8,00 (2H, m); 8,25 (2H, m); 9,51 {1H, s). DC zeigte die Gegenwart eines Materials mit geringerem Rf-Wert, 2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)chinoxalin (Verbindung XVIII.2), im rohen Reaktionsprodukt an, aber dieses wurde nicht rein isoliert.
[0334] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige Verfahren hergestellt:
(i) 6-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)pyrazin (Verbindung XVIII.15) M^+ = 253;
^{1}H-NMR: δ 2,30-2,70 (2H, m); 3,00-3,30 (2H, m); 4,19-4,35 (1H, m); 8,70 (1H, s); 9,10 (1H, s) (Öl) aus Verbindung XVIII.14.
(ii) 6-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)pyrazin (Verbindung XVIII.16) M^+ = 268;
^{1}H-NMR: δ 2,55 (2H, m); 3,50 (2H, t); 4,20-4,35 (1H, m); 8,90 (1H, s); 9,19 (1H, s) (Öl) aus Verbindung XVIII.14.

Beispiel XIX.1

[0335] Dieses Beispiel erläutert eine 3-stufige Herstellung von 4-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,2,3-benzotriazin (Verbindung XIX.1).

Schritt 1: Herstellung von 4-Mercapto-1,2,3-benzotriazin

[0336] 2-Aminobenzonitril (5 g) wurde in Pyridin (30 cm^3) gerührt, Triethylamin (6 cm^3) wurde hinzugegeben, und Hydrogensulfidgas wurde während 4 Stunden in die Reaktion geblasen. Die Mischung wurde dann in Wasser (20 cm^3) gegossen, und das Öl, das sich beim Schütteln abtrennte, wurde abgetrennt und durch azeotropes Destillieren mit Ethanol und Toluol getrocknet. Dies ergab einen gelben Feststoff (2-Aminothiobenzamid, 3 g), der in 2M Salzsäure (30 cm^3) bei 0°C gerührt wurde. Natriumnitrit (1,65 g) in Wasser (10 cm^3) wurde hinzugetropft, und die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde kalt gerührt, dann auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen und für eine weitere Stunde gerührt. Der erzeugte Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und durch Waschen mit Diethylether getrocknet, um einen braunen Feststoff zu ergeben (2,15 g).

Schritt 2: Herstellung von 4-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,2,3-benzotriazin

[0337] Das Produkt aus Schritt 1 (1 g), 4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonat (1,65 g) und Kaliumcarbonat (0,852 g) wurden zusammen in Aceton (30 cm^3) bei Umgebungstemperatur für 36 Stunden gerührt. Anorganische Feststoffe wurden durch Filtration entfernt und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab zwei gelbe Öle (jeweils 0,5 g). Das zuerst eluierte Öl wurde als N-alkyliertes Material identifiziert, und das zweite war die gewünschte S-alkylierte Zwischenstufe 4-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-1,2,3-benzotriazin.
^{1}H-NMR: δ 2,18-2,31 (2H, m); 2,58-2,71 (2H, m); 3,63 (2H, t); 7,95 (1H, t); 8,09 (2H, m); 8,40 (1H, d).

Schritt 3: Herstellung der Verbindung XIX.1

[0338] 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (0,45 cm^3) und das Produkt aus Schritt 2 (0,5 g) wurden in

Toluol (15 cm^3) gerührt und für 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt, dann wurden Ethylacetat und 2M wäßrige Salzsäure im Überschuß hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein gelbes Öl zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutioneimittel ergab Verbindung XIX.1 (0,25 g). MH^+ = 254;
^{1}H-NMR: δ 2,60 (2H, m); 3,60 (2H, t); 4,30-4,40 (1H, m); 7,93 (1H, t); 8,09 (2H, m); 8,39 (1H, d); (Öl).

Beispiel XX.1

[0339] Zwei Verfahren (A und B) zur Herstellung von Mercapto-1,2,4-triazinen, die als Zwischenstufen zur Herstellung von Verbindungen der Erfindung erforderlich sind, werden nachfolgend beschrieben.

Verfahren A

[0340] Eine allgemeine Synthese von 3-Mercapto-1,2,4-triazinen erfolgt durch die Reaktion zwischen Thiosemicarbazid und einer 1,2-Dicarbonyl-Verbindung. Dies wird durch die Herstellung von 3-Mercapto-5-methyl-1,2,4-triazin erläutert.
[0341] Eine Lösung aus Natriumbicarbonat (8 g) in Wasser (100 cm^3) wurde zu einer Suspension aus Thiosemicarbazid (8 g) in Wasser (100 cm^3) gegeben. Die resultierende Lösung wurde auf unter 5°C gekühlt, und Pyruvinaldehyd (40 Gew.-%ige Lösung in Wasser, 20 cm^3) wurde hinzugegeben. Die Lösung wurde für 18 Stunden auf 5°C gehalten und dann mit Chloroform gewaschen (10 x 50 cm^3). Der pH der wäßrigen Schicht wurde mit konzentrierter Salzsäure auf 2 eingestellt. Der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert, mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen und getrocknet, wodurch ein orangefarbener Feststoff erhalten wurden (4,036 g). Das 3-Mercapto-5-methyl-1,2,4-triazin wurde ohne weitere Reinigung in den nachfolgenden Schritten verwendet.
[0342] Die folgenden intermediären Mercaptotriazine wurde unter Befolgen des obigen Verfahrens hergestellt. In einigen Fällen wurde Ethanol als Lösungsmittel anstelle von Wasser verwendet. Die Ausgangsstoffe waren kommerziell erhältlich.
(i) 3-Mercapto-1,2,4-triazin aus Glyoxal.
(ii) 3-Mercapto-5-propyl-6-methyl-1,2,4-triazin aus Hexan-2,3-dion.
^{1}H-NMR: δ 0,98 (3H, t); 1,54-1,68 (2H, m); 2,08 (3H, s); 3,04 (2H, t); 8,2 (1H, br s).
(iii) 3-Mercapto-5-phenyl-6-methyl-1,2,4-triazin aus 1-Phenyl-propan-l,2-dion.

Verfahren B

[0343] Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Mercapto-1,2,4-triazinen umfaßt die Behandlung eines entsprechendes Hydroxytriazins (das in verschiedenen tautomeren Formen existieren kann) mit einem thiolierenden Mittel wie Phosphorpentasulfid. Das Nachfolgende erläutert die Herstellung von 1,2,4-Triazin-3,5(2H,4H)-dithion aus 1,2,4-Triazin-3,5(2H,4H)-dion (6-Azauracil).
[0344] 6-Azauracil (2 g), Phosphorpentasulfid (15,72 g) und Pyridin (50 cm^3) wurden für 56 Stunden zusammen gerührt und unter Rückfluß erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abkühlen gelassen, und der Großteil des Pyridins wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether und Wasser verrührt und die organische Schicht abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit drei weiteren Portionen Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben, das an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 5 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel chromatographiert wurde. Dies ergab einen orangefarbenen Feststoff (1 g), der ohne weitere Reinigung verwendet wurde.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 7,95 (1H, s); 13,8-14,1 (1H, br s); 14,3-14,6 (1H, br s).
[0345] 3-Mercapto-1,2,4-benzotriazin wurde aus 3-Hydroxy-1,2,4-benzotriazin hergestellt, und 6-Methyl-1,2,3-triazin-5(4H)-thion aus 6-Methyl-1,2,3-triazin-5(4H)-on, wobei im wesentlichen das obige Verfahren befolgt wurde.

Beispiel XX.2

[0346] Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen, die ein 1,2,4-Triazin enthalten, das mit einer 4,4-Difluorbut-3-enylthio-Gruppe in der 3-, 5- oder 6-Position substituiert ist, ausgehend von einem entsprechend substituierten Mercaptotriazin und einem geeigneten Difluorbut-1-en-Alkylierungsmittel. Dies wird durch die folgende Herstellung von 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-hydroxy-1,2,4-triazin (Verbindung XX.227) aus 6-Aza-2-thiouracil und 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat gezeigt.

[0347] 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat (1,5 g) und Kaliumjodid (0,95 g) wurden in Ethanol (5 cm^3) gerührt und für 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt und dann abkühlen gelassen. Dieser Teil des Verfahrens wandelt das Ausgangsmaterial zum chemisch reaktiveren und stärker thioselektiven Alkylierungsmittel, 4-Jod-1,l-difluorbut-l-en, um. 6-Aza-2-thiouracil (0,744 g) wurde als Lösung in 1M wäßrigem Natriumhydroxid (5,73 cm^3) hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei Umgebungstemperatur für 70 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe eines Überschusses von 1M wäßrigem Natriumhydroxid und Ethylacetat aufgearbeitet. Die Ethylacetat-Schicht wurde abgetrennt, und die wäßrige Schicht wurde mit weiterem Ethylacetat gewaschen. Diese Extrakte wurden verworfen. Die wäßrige Schicht wurde dann auf pH 4 mit 211 wäßriger Salzsäure angesäuert. Das Produkt wurde in Ethylacetat (3 Portionen) extrahiert, und diese vereinigten organischen Schichten wurden mit Wasser und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Das Produkt wurde aus der Lösung durch Eindampfen unter reduziertem Druck gewonnen, wodurch ein cremefarbener Feststoff erhalten wurden (0,659 g). Ein Teil wurde in heißem Ethylacetat erneut gelöst und etwas unlösliches Material durch Filtration entfernt. Die durch Eindampfen aus der Lösung gewonnene Verbindung XX.227 hatte einen Schmelzpunkt von 102-103°C. $M^+ = 219$;
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,41 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,55-4,75 (1H, m); 7,69 und 7,79 (insgesamt 1H, jeweils s, tautomere Protonen).

[0348] Verbindung XX.247 wurde unter Verwendung eines verwandten Verfahrens wie folgt hergestellt.

[0349] 6-Methyl-1,2,3-triazin-5(4H)-thion (0,5 g), 4-Brom-l,l-difluorbut-1-en (0,673 g) und Kaliumcarbonat (0,543 g) wurden zusammen in Aceton (5 cm^3) für 16 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Das anorganische Material wurde abfiltriert und mit: Aceton gewaschen. Lösungsmittel wurde aus den vereinigten Aceton-Lösungen durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, und das verbleibende braune Gummi wurde an Kieselerde unter Elution mit 20% Ethylacetat in Hexan chromatographiert, um 5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.247) zu ergeben (0,075 g). $M^+ = 217$;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (2H, m); 2,60 (3H, s); 3,29 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 9,11 (1H, s); (Öl).

Beispiel XX.3

[0350] Wenn das Mercaptotriazin vollständig in Aceton löslich ist und keine anderen potentiell wechselwirkenden nukleophilen Gruppen trägt, kann ein alternatives Verfahren zu demjenigen des Beispiels XX.2 verwendet werden.

[0351] Dies wird durch die folgende Herstellung von 3,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-triazin (Verbindung XX.231) aus 1,2,4-Triazin-3,5(2H,4H)-dithion und 4,4-Difluor-3-butenyl-4-methyl-benzolsulfonat erläutert.

[0352] 1,2,4-Triazin-3,5(2H,4H)-dithion (1 g), 4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat (3,6 g), Kaliumjodid (1,14 g) und Kaliumcarbonat (0,952 g) wurden für 7 Stunden gerührt und unter Rückfluß in Aceton (20 cm^3) erwärmt. Die Lösung wurde abgekühlt und zur Entfernung von Feststoffen filtriert. Das Filtrat und weitere Aceton-Waschlösungen der Feststoffe wurden vereinigt und unter reduziertem Druck zum Erhalt eines braunen Öls eingedampft. Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 15 : 85 Ethylacetat : Hexan das Elutionsmittel ergab Verbindung XX.231 (1 g) als orangefarbenes Öl. $M^+ = 325$;
^{1}H-NMR: δ 2,40-2,55 (4H, m); 3,25 (4H, m); 4,15-4,40 (2H, m); 8,70 (1H, s).

Beispiel XX.4

[0353] Dieses Beispiel erläutert ein allgemeines Verfahren zur zweistufigen Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen durch Reaktion eines Mercapto-substituierten 1,2,4-Triazins mit 4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonat, gefolgt von Dehydrobromierung der resultierenden Zwischenstufe, wie es durch die folgende Herstellung von 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-phenyl-6-methyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.4) gezeigt wird.

Schritt 1: 3-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-5-phenyl-6-methyl-1,2,4-triazin

[0354] Eine Mischung aus 4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonat (0,7 g), 3-Mercapto-5-phenyl-6-methyl-1,2,4-triazin (0,5 g) und Kaliumcarbonat (0,7 g) wurde für 14 Stunden zusammen gerührt und unter Rückfluß in Aceton (40 cm^3) erwärmt. Anorganische Feststoffe wurden durch Filtration entfernt und das Filtrat unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Öl zu ergeben (1,058 g). Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab ein orangefarbenes Öl (0,576 g). Dieses wurde in Trifluoressigsäure (3 cm^3) gerührt und unter Rückfluß für 6 Stunden erwärmt, um etwas Material erneut zu cyclisieren, das eine teilweise Hydrolyse und Ringöffnung erfahren hatte. Das Produkt wurde durch Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck und Chromatographie an Kieselgel gewonnen und ergab 3-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-5-phenyl-6-methyl-1,2,4-triazin (0,509 g).
^{1}H-NMR: δ 2,12-2,24 (2H, m); 2,48-2,68 (2H, m); 2,78 (3H, s); 3,36 (2H, t); 7,50-7,58 (3H, m); 7,68-7,74 (2H,

m); (Öl).

Schritt 2: 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-phenyl-6-methyl-1,2,4-triazin

[0355] 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (1 cm^3) wurde zu einer gerührten Lösung aus dem Produkt aus Schritt 1 (0,5 g) in Toluol (10 cm^3) getropft. Die Mischung wurde für 20 Stunden bei Umgebungstemperatur gehalten, dann. wurden Ethylacetat und gesättigtes wäßriges Ammoniumchlorid im Überschuß hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigtem wäßrigem Ammoniumchlorid gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein orangefarbenes Öl zu ergeben (0,43 g). Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 1 : 4 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel ergab Verbindung XX.4 (0,281 g). M^+ = 293; ^{1}H-NMR: δ 2,48-2,58 (2H, m); 2,76 (3H, s); 3,32 (2H, t); 4,22-4,40 (1H, m); 7,48-7,58 (3H, m); 7,68-7,76 (2H, m); (Öl).

Beispiel XX.5

[0356] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren, das zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen, die eine Alkoxy- oder substituierte Alkoxy-Gruppe in der 5-Position des Triazin-Rings tragen, aus einer Verbindung geeignet ist, die Alkenylthio-Gruppen sowohl in der 3- als auch 5-Position trägt, wie es durch die Herstellung von 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methoxy-1,2,4-triazin (Verbindung XX.221) aus Verbindung XX.231 gezeigt wird.

[0357] Verbindung XX.231 (0,5 g) wurde für eine Stunde mit Natriummethoxid (0,083 g) in Methanol (15 cm^3) bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde an Kieselgel unter Elution mit 15 : 85 Ethylacetat : Hexan chromatographiert und ergab 0,12 g der Verbindung XX.221. M^+ = 233;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,29 (2H, t); 4,02 (3H, s); 4,22-4,42 (1H, m); 8,55 (1H, s) als einzelnes Isomer, dessen Identität als 5-Methoxy-Verbindung durch NMR bestätigt wurde.

[0358] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens mit dem entsprechenden Alkoxid im entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel hergestellt:
(i) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(1-methyl-ethoxy)-1,2,4-triazin (Verbindung XX.205). M^+ = 261;
^{1}H-NMR: δ 1,4 (6H, d); 2,5 (2H, m); 3,25 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 5,4 (1H, m); 8,45 (1H, s).
(ii) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-ethoxy-1,2,4-triazin (Verbindung XX.218). M^+ = 247;
^{1}H-NMR: δ 1,43 (3H:, t); 2,50 (2H, m); 3,26 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 4,46 (2H, q); 8,5 (1H, s).

Beispiel XX.6

[0359] Diese Beispiel erläutert ein 2-stufiges Verfahren, das zur Herstellung der Verbindungen XX.52 und XX.116 als 1 : 1-Mischung verwendet wird.

Schritt 1: 3-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-5-methyl-1,2,4-triazin und 3-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin

[0360] 4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonat (1 g) und Thiosemicarbazid (0,475 g) wurden für 5 Stunden zusammen gerührt und unter Rückfluß in Ethanol (30 cm^3) erwärmt. GC zeigte den vollständigen Verbrauch des Methansulfonats an. Die Mischung wurde abkühlen gelassen, und Wasser (3 cm^3) und Natriumbicarbonat (1 g) wurden hinzugegeben (Schäumen). Eine 40 Gew.-%ige Lösung von Pyruvinaldehyd (1 cm^3) wurde dann hinzugegeben und die Mischung für 4 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. DC zeigte, daß sich Produkt gebildet hatte. Es wurde in Ethylacetat extrahiert, und die organische Schicht wurde getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und eingedampft, um ein Öl zu ergeben (1,209 g). Dieses intermediäre Produkt wurde durch Chromatographie an Kieselgel unter Flution mit 1 : 4 Ethylacetat : Hexan gereinigt und ergab ein gelbes Öl (0,464 g), das das folgende ^{1}H-NMR besaß: 6 2,08-2,20 (2H, m); 2,48-2,62 (2H, m); 2,52 und 2,66 (insgesamt 1H, jeweils s); 3,28-3,38 (2H, m); 8,28 und 8,84 (insgesamt 1H, jeweils s), was anzeigt, daß es eine ungefähre 1 : 1-Mischung der 5- und 6-Methyl-Isomere ist.

Schritt 2: 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methyl-1,2,4-triazin und 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin

[0361] Die Mischung der Produkte aus Schritt 1 (0,46 g) wurde unter Verwendung von DBU in einem zu Schritt 2 von Beispiel XX.4 analogen Verfahren dehydrobromiert, und das Produkt (0,253 g) wurde durch Chromatographie an Kieselgel unter Flution mit Dichlormethan gereinigt. Unter diesen Bedingungen waren die 5-

und 6-Methyl-Isomere untrennbar, und 0,232 g eines gelben Öls wurde erhalten, das M^+ = 217 besaß;
^{1}H-NMR: δ 2,44-2,54 (2H, m); 2,50 und 2,66 (insgesamt 3H, jeweils s); 3,26-3,34 (2H, m); 4,22-4,40 (1H, m); 8,28 und 8,82 (insgesamt 1H, jeweils s); dies zeigte an, daß es eine 1 : 1-Mischung aus Verbindung XX.52 und Verbindung XX.116 ist.

[0362] Die erfindungsgemäße Verbindung XX.251 wurde unter Verwendung des obigen Verfahrens hergestellt, wobei jedoch Cyclohexan-l,2-dion in Schritt 1 anstelle von Pyruvinaldehyd verwendet wurde.
^{1}H-NMR: δ 1,86-1,98 (4H, m); 2,42-2,54 (2H, m); 2,84-2,92 (2H, m); 3,04-3,12 (2H, m); 3,28 (2H, t); 4,22-4,38 (1H, m); (Öl).

Beispiel XX.7

[0363] Dieses Beispiel erläutert ein alternatives Verfahren, das zur Herstellung der Verbindungen XX.52 und XX.116 als chromatographisch trennbare Mischung verwendet wird.

[0364] 4,4-Dibluorbut-3-enyl-4-methyl-benzolsulfonat (1 g) und Thiosemicarbazid (0,4 g) wurden für 6 Stunden zusammen gerührt und unter Rückfluß in Ethanol (20 cm^3) erwärmt. Die Mischung wurde über Nacht abkühlen gelassen, worauf ein kristalliner gelber Niederschlag der S-alkylierten Verbindung sichtbar wurde. Diese wurde nicht isoliert, sondern das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, und der Rückstand (1,3 g) wurde mit Natriumbicarbonat (0,928 g), Wasser (3 cm^3) und Ethanol (20 cm^3) behandelt. Eine 40 Gew.-%ige Lösung von Pyruvinaldehyd (0,9 cm^3) wurde dann hinzugegeben (leichtes Schäumen) und die Mischung bei Umgebungstemperatur für 1 Stunde gerührt. Die Reaktion wurde in Wasser gegossen, und das Produkt wurde in Ethylacetat (3 Portionen) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und eingedampft, um ein braunes Gummi zu ergeben (0,85 g). Chromatographie an Kieselgel unter Elution mit 10% Ethylacetat in Hexan ergab eine Fraktion, die als Verbindung XX.116 identifiziert wurde (0,05 g) (enthaltend 10% der Verbindung XX.52 gemäß NMR). Fortgesetzte Elution ergab eine gemischte Fraktion, die eine ungefähre 1 : 1-Mischung der Verbindungen XX.52 und XX.116 (0,16 g) enthielt und dann eine als Verbindung XX.52 identifizierte Fraktion (0,1 g). (enthaltend 15% der Verbindung XX.116 gemäß NMR).

Beispiel XX.8

[0365] Dieses Beispiel erläutert ein allgemeines Verfahren zur zweistufigen Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen durch Reaktion von Thiosemicarbazid mit 4-Brom-1,1-difluorbut-l-en und anschließende Cyclisierung der Zwischenstufe mit einer 1,2-Dicarbonyl-Verbindung, wie es durch die folgende Herstellung von 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-triazin (Verbindung XX.137) gezeigt wird.

[0366] Thiosemicarbazid (2,6 g) wurde mit 4-Brom-l,l-difluorbut-l-en in Ethanol (75 cm^3) gerührt und die Mischung für 7 Stunden unter Rückfluß erwärmt und auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Glyoxal (4,2 g einer 40%igen wäßrigen Lösung) und Natriumhydrogencarbonat (7,37 g) wurden hinzugegeben, und die resultierende Mischung wurde bei Umgebungstemperatur für 18 Stunden gerührt. Wasser wurde hinzugegeben, und das Produkt wurde in drei Portionen Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein braunes Gummi zu ergeben. Chromatographie an Kieselgel unter Elution mit 20% Ethylacetat in Hexan ergab Verbindung XX.137. M^+ = 203;
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,30 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 8,39 (1H, d); 8,95 (1H, d) (Öl).

[0367] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens mit der entsprechenden 1,2-Dicarbonyl-Verbindung anstelle von Glyoxal hergestellt:
(i) 3-(4,4-Difluorbut-3-enlthio)-5-propyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.27) aus 2-Oxopentanal. M^+ = 245; ^{1}H-NMR: δ 1,0 (3H, t); 1,7-1,85 (2H, m); 2,45-2,55 (2H, m); 2,6 (2H, t); 3,3 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 8,8 (1H, s) (Öl). Diese Herstellung ergab ebenfalls die isomere Verbindung XX.109; M^+ = 245; ^{1}H-NMR: δ 1,0 (3H, t); 1,75-1,9 (2H, m); 2,45-2,55 (2H, m); 2,9 (2H, t); 3,3 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 8,25 (1H, s) (Öl), wobei das letztere, schneller laufende Isomer in der Chromatographie ca. 8% der Mischung war, die hergestellt wurde.
(ii) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-ethyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.30) aus 2-Oxobutanal. M^+ = 231; ^{1}H-NMR: δ 1,3-1,4 (3H, t); 2,45-2,55 (2H, m); 2,75-2,85 (2H, q); 3,25-3,35 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 8,85 (1H, s) (Öl.). Die isomere Verbindung XX.110 wurde in der Reaktionsmischung nachgewiesen, aber wurde nicht isoleirt. Jedoch war sie das Hauptprodukt in der Cyclisierung, wenn 1,1-Diethoxy-butan-2-on anstelle von 2-Oxo-butanal verwendet wurde. Die ursprüngliche Imin-Bildung in Wasser, gefolgt von Cyclisierung in wäßrigem Aceton, katalysiert mit Pyridiniumtosylat, ergab Verbindung XX.110. M^+ = 231;
^{1}H-NMR: δ 1,4 (3H, t); 2,50 (2H, m); 2,95 (2H, q); 3,3 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 8,29 (1H, s) (Öl).
(iii) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Verbindung XX.226) aus Brenztraubensäure. M^+ = 233;
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 2,05 (3H, s); 2,30 (2H, m); 3,12 (2H, t); 4,4-4,6 (1H, m) (Gummi).

[0368] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter Verwendung des obigen Verfahrens mit einem 2,2-Dichloraldehyd anstelle von Glyoxal hergestellt:
(iv) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(1-methyl-ethyl)-1,2,4-triazin (Verbindung XX.15). M^+ = 245; ^{1}H-NMR: δ 1,32 (6H, d); 2,50 (2H, m); 3,0 (1H, m); 3,3 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 8,82 (1H, s) (Öl) und das chromatographisch schneller laufende Isomer 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-6-(1-methyl-ethyl)-1,2,4-triazin (Verbindung XX.98). M^+ = 245; ^{1}H-NMR: δ 1,4 (6H, d); 2,50 (2H, m); 3,18-3,35 (3H, m); 4,20-4,40 (1H, m); 8,30 (1H, s) (Öl) aus 2,2-Dichlor-3-methyl-butanal.

Beispiel XX.9

[0369] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 5-Dichlormethyl-3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-triazin (Verbindung XX.65) aus Verbindung XX.52.
[0370] Verbindung XX.52 (3,1 g) und N-Chlorsuccinimid (2 g) wurden für eine Stunde in Kohlenstofftetrachlorid (40 cm^3) zusammen gerührt und unter Rückfluß erwärmt. Die Mischung wurde abkühlen gelassen und bei Umgebungstemperatur für 4 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen unter reduziertem Druck entfernt, und der schwarze teerige Rückstand wurde in Diethylether (40 cm^3) suspendiert und durch ein Bett aus Hy-Flo-Filterhilfe geleitet. Unlösliches Material wurde mit weiterem Diethylether gewaschen, und die vereinigten Lösungen wurden unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselerde unter Elution mit Diethylether : Hexan 1 : 1 gereinigt, und die produkthaltigen Fraktionen wurden unter reduziertem Druck eingedampft und weiter durch präparative DC unter Elution mit 30% Diethylether in Hexan gereinigt, um Verbindung XX.65 zu ergeben (0,2 g).
^{1}H-NMR: δ 2,50 (2H, m); 3,3 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 6,50 (1H, s); 9,37 (1H, s); (Öl).

Beispiel XX.10

[0371] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-propyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.28) aus Verbindung XX.27.
[0372] Verbindung XX.27 (0,2 g) wurde bei 5°C in Dichlormethan (5 cm^3) gerührt, und 3-Chlorperbenzoesäure (0,282 g, 2 Äquivalente) wurde hinzugegeben. Das Rühren wurde für 18 Stunden bei Umgebungstemperatur fortgesetzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat gelöscht, und das Produkt wurde in Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Nach Filtration und Aufkonzentrieren durch Eindampfen unter reduziertem Druck wurde ein Öl erhalten, das durch Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 3 : 7 Ethylacetat : Hexan als Elutionsmittel gereinigt wurde, um Verbindung XX.28 zu ergeben (0,187 g). M^+ = 277;
^{1}H-NMR: δ 1,0-1,1 (3H, t); 1,8-1,95 (2H, m); 2,6-2,7 (2H, m); 2,9-3,0 (2H, t); 3,7-3,8 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 9,3 (1H, s); (Öl).
[0373] Die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch das obige Verfahren unter Verwendung von 1,75 Äquivalenten Oxidationsmittel hergestellt:
(i) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-methyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.53); M^+ = 233;
^{1}H-NMR: δ 2,35-2,7 (2H, m); 2,75 (3H, s); 3,2-3,4 (2H, m); 4,2-4,35 (1H, m); 9,25 (1H, s); (Öl) und 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.54); MH^+ = 250;
^{1}H-NMR: δ 2,6-2,7 (2H, m); 2,8 (3H, s); 3,7-3,8 (2H, t); 4,25-4,4 (1H, m); 9,35 (1H, s); (Öl) aus Verbindung XX.52.
(ii) 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-6-methyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.117); MH^+ = 234;
^{1}H-NMR: δ 2,3-2,75 (2H, m); 2,85 (3H, s); 3,2-3,4 (2H, m); 4,15-4,3 (1H, m); 8,7 (1H, s); (Öl) und 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-6-methyl-1,2,4-triazin (Verbindung XX.118); MH^+ = 250;
^{1}H-NMR: δ 2,6-2,7 (2H, m); 2,9 (3H, s); 3,65-3,75 (2H, t); 4,2-4,4 (1H, m); 8,75 (1H, s); (Öl) aus Verbindung XX.116.

Beispiel XXI.1

[0374] Dieses Beispiel erläutert eine Herstellung von 2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3,5-triazin (Verbindung XXI.1).
[0375] (4,4-Difluorbut-3-eanyl)thioharnstoff (als sein 4-Methyl-benzolsulfonatsalz) (0,9 g) und 1,3,5-Triazin (0,216 g) wurden für 4 Stunden zusammen unter Rückfluß in Ethanol (20 cm^3) erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, und das Lösungsmittel wurde durch Verdampfen entfernt, um einen Feststoff zu ergeben, der mit Hexan verrieben wurde. Das Hexanlösliche Material wurde durch Eindampfen unter reduziertem Druck gewonnen. Dies ergab Verbindung XX.1 (0,4 g). M^+ = 203;
^{1}H-NMR: δ 2,45 (2H, m); 3,20 (2H, t); 4,20-4,40 (1H, m); 8,82 (2H, s); (Öl).

[0376] Die Verbindungen der Formel (I) sind nematizid und können zur Bekämpfung von Nematoden in Pflanzen verwendet werden. Somit wird in einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Töten oder Bekämpfen von Nematoden bereitgestellt, welches das Ausbringen einer Verbindung der Formel (I) auf den Nematoden umfaßt.

[0377] Der Begriff "Bekärpfen" erstreckt sich auf nicht-lethale Wirkungen, die in der Verhinderung von Beschädigung der Wirtspflanze und die Einschränkung der Zunahme der Nematodenpopulation resultieren. Die Wirkungen können das Ergebnis einer chemisch induzierten Desorientierung, Immobilisierung oder Schlupfverhinderung oder -induzierung sein. Die chemische Behandlung kann ebenfalls nachteilige Wirkungen auf die Nematodenentwicklung oder -fortpflanzung haben.

[0378] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können sowohl gegen Pflanzenparasitische Nematoden als auch frei im Boden lebende Nematoden verwendet werden.

[0379] Beispiele für Pflanzen-parasitische Nematoden sind: Ektoparasiten, z. B. Xiphinema spp., Longidorus spp. und Trichodorus spp.; Halbparasiten, z. B. Tylenchulus spp.; wandernde Endoparasiten, z. B. Pratylenchus spp., Radopholus spp. und Scutesllonema spp.; seßhafte Parasiten, z. B. Heterodera spp., Globodera spp. und Meloidogyne spp.; und Stengel- und Blattendoparasiten, z. B. Ditylenchus spp., Aphelenchoides spp. und Hirshmaniella spp.

[0380] Die Verbindungen der Formel (I) weisen ebenfalls Aktivität gegen verschiedene Typen von Nematoden einschließlich Zystennematoden auf.

[0381] Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen ebenfalls eine Aktivität gegen andere Schädlinge von wachsenden oder gelagerten agronomischen Früchten, Forstwirtschaft, Gewächshausfrüchten, Zierpflanzen, Pflanzgartenfrüchte, gelagertem Nahrungsmitteln und Faserprodukten auf. Diese Schädlinge schließen ein: Heteroptera/Homoptera, einschließlich Myzus persicae, Aphis gossypii, Aphis fabae, Rhopalosiphum padi, Aonidiella spp. Trialeurodes spp., Bemisia tabaci, Nilaparvata lugens, Nephotettix cincticeps, Nezara viridula, Dysdercus suturellus, Dysdercus fasciatus und Lygus lineoralis. Diptera, einschließlich Ceratitis capitata, Tipula spp., Oscinella frit, Liriomyza spp., Delia spp. und Peromya spp. Lepidoptera, einschließlich Pieris brassicae, Plutella xylostella, Spodoptera littoralis und andere Spodoptera spp., Heliothis virescens und andere Heliothis und Helicoverpa spp., und Chilo partellus. Coleoptera, einschließlich Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Agrotis spp und Leptinotarsa decemlineata. Blattodea, einschließlich Blattella germanica, Periplaneta americana und Blatta orientalis. Orthoptera, einschließlich Chortiocetes terminifera, Schistocerca spp., Locueita spp. und Scapteriscus spp. Acari, einschließlich Panonychus ulmi, Panonychus citri, Tetranychus urticae, Tetranychus cinnabarinus, Phyllocoptruta oleivora und Brevipalpus spp.

[0382] Die Verbindungen können ebenfalls gegen Nutzvieh-, Haushalts-, öffentliche und Tiergesundheitsschädlinge verwendet werden, wie Siphonaptera, einschließ1ich Ctenocephalides felis, Ctenocephalides canis, Xenopsylla cheopis und Pulex irritans. Mallophaga, einschließlich Menopon gallinae und Cuclotogaster heterographus. Anoplura, einschließlich Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus humanus und Phthirus pubis.

[0383] Diptera, einschließlich Musca domestica, Aedes aegypti, Anopheles gambiae, Culex quinquefasciatus, Chrysops discalis und Tabanus nigrovittatus. Sarcophagidae, einschließlich Sarcophaga haemorrhoidalis uns Wohlfahrtia magnifica. Calliphoridae, einschließlich Lucilia cuprina und Cordylobia anthropophaga. Ostridae, einschließlich Oestrus ovis.

[0384] Allgemein können die Verbindungen zur Vernichtung und Bekämpfung von Schädlingen verwendet werden, die schädlich für und/oder mit der Übertragung von Krankheiten auf Mensch und Tier verbunden sind. Die Schädlinge, die durch die Verwendung der Verbindungen der Erfindung vernichtet und bekämpft werden können, sind parasitische Nematoden von Tieren, einschließlich Säugetieren, die im Magen-Darm-Trakt, den Luftwegen oder Blutgefäßen der Atemwege und des Herzen zusammen mit den verbundenen Blutgefäßen gefunden werden können.

[0385] Die Verbindungen der Formel (I) können zur Behandlung von Wirbeltieren verwendet werden, wie Säugetieren (z. B. Mensch, Schweine, Schafe, Rinder, Pferde, Katzen und Hunde), Vögel (z. B. Hühner, Enten, Truthahn, Gänse, Kanarienvögel und Wellensittiche) und Fische (z. B. Lachs, Forelle und Zierfische).

[0386] Die Nematoden und anderen Schädlinge können durch Ausbringen einer wirksamen Menge einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen auf die Umgebung der Schädlinge, auf das zu schützende Gebiet sowie direkt auf die Schädlinge getötet/bekämpft werden.

[0387] Zur Ausbringung der Verbindung auf den Locus der Nematoden-, Insekten- oder Milbenschüdlinge oder auf eine für einen Befall mit den Nematoden-, Insekten- oder Milbenschädlingen empfängliche Pflanze wird die Verbindung gewöhnlich zu einer Zusammensetzung formuliert, die zusätzlich zur Verbindung der Formel (I) geeignete inerte Verdünnungs- oder Trägermaterialien und/oder oberflächenaktive Mittel einschließt. Somit wird in zwei weiteren Aspekten der Erfindung eine nematizide, Insektizide oder akarizide Zusammensetzung bereitgestellt, die eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) wie hier definiert und ein inertes Verdünnungsoder Trägermaterial und gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel umfaßt.

[0388] Die Menge der Zusammensetzung, die allgemein zur Bekämpfung von Nematodenschädlingen aus-

gebracht wird, ergibt eine Menge des Wirkstoffs von 0,01 bis 10 kg/Hektar, bevorzugt 0,1 bis 6 kg/Hektar.

[0389] Die Zusammensetzungen können auf den Boden, die Pflanze, das Saatgut oder ein anderes zu schützendes Gebiet, auf den Locus der Schädlinge oder auf das Habitat der Schädlinge in Form von Stäubemitteln, Spritzpulvern, Granalien (langsame oder schnelle Freisetzung), Emulsions- oder Suspensionskonzentraten, flüssigen Lösungen, Emulsionen, Saatgutbehandlungsmitteln, Nebel/Rauch-Formulierungen oder Zusammensetzungen mit kontrollierter Freisetzung, wie mikroverkapselten Granalien oder Suspensionen, ausgebracht werden.

[0390] Stäubemittel werden. durch Vermischen des Wirkstoffs mit einem oder mehreren feinverteilten festen Trägern und/oder Verdünnungsmitteln formuliert, z. B. mit natürlichen Tonen, Kaolin, Pyrophyllit, Bentonit, Aluminiumoxid, Montmorillonit, Kieselgur, Kreide, Diatomeenerde, Calciumphosphaten, Calcium- und Magnesiumcarbonaten, Schwefel, Kalk, Mehlen, Talkum und anderen organischen und anorganischen festen Trägern.

[0391] Granalien werden entweder durch Absorbieren des Wirkstoffs in einem porösen granularen Material, z. B. Bimsstein, Atapulgittonen, Fuller-Erde, Kieselgur, Diatomeenerde, gemahlenen Maiskolben und dgl., oder auf Materialien mit hartem Kern, wie Sanden, Silicaten, Mineralcarbonaten, Sulfaten, Phosphaten oder dgl., gebildet. Mittel, die üblicherweise zur Unterstützung der Tränkung, Bindung oder Beschichtung der festen Träger mit dem Wirkstoff verwendet werden, schließen aliphatische und aromatische Petroleum-Lösungsmittel, Alkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole, Ether, Ketone, Ester, Dextrine, Zucker und pflanzliche Öle ein. Andere Additive können ebenfalls eingeschlossen werden, wie Emulgatoren, Benetzungsmittel oder Dispergiermittel.

[0392] Mikroverkapselte Formulierungen (Mikrokapselsuspensionen CS) oder andere Formulierungen mit kontrollierter Freisetzung können ebenfalls verwendet werden, insbesondere zur langsamen Freisetzung über einen Zeitraum, und zur Saatgutbehandlung.

[0393] Alternativ können die Zusammensetzungen in Form von flüssigen Zubereitungen sein, die als Tauchlösungen, Bewässerungsadditive oder Sprays verwendet werden, die allgemein wäßrige Dispersionen oder Emulsionen des Wirkstoffs in Gegenwart eines oder mehrerer bekannter Benetzungsmittel, Dispergiermittel oder Emulgatoren (oberflächenaktive Mittel) sind. Die Zusammensetzungen, die in Form von wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen verwendet werden sollen, werden allgemein in Form eines emulgierbaren Konzentrats (EC) oder Suspensionskonzentrats (SC) bereitgestellt, das einen hohen Anteil des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe enthält. Ein EC ist eine homogene flüssige Zusammensetzung, die gewöhnlich den in einem im wesentlichen nicht-flüchtigen organischen Lösungsmittel gelösten Wirkstoff enthält. Ein SC ist eine Dispersion des festen Wirkstoffs mit feiner Teilchengröße in Wirksamkeit. Zum Ausbringen der Konzentrate werden sie in Wasser verdünnt und werden gewöhnlich mittels eines Sprays auf die zu behandelnde Fläche ausgebracht. Für landwirtschaftliche oder gartenbauliche Zwecke ist eine wäßrige Zukiereitung, die zwischen 0,0001 und 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält (entsprechend ca. 5 bis 2000 g/ha), besonders nützlich.

[0394] Geeignete flüssige Lösungsmittel für ECs schließen Methylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Xylole, Toluol, Chlorbenzol, Paraffine, Kerosin, Paraffinöl, Alkohole (z. B. Butanol), Methylnaphthalin, Trimethylbenzol, Trichlorethylen, N-Methyl-2-pyrrolidon und Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) ein.

[0395] Benetzungsmittel, Dispergiermittel und Emulgatoren können vom kationischen, anionischen oder nichtionischen Typ sein. Geeignete Mittel des kationischen Typs schließen z. B. quaternäre Ammonium-Verbindungen ein, z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid. Geeignete Mittel des anionischen Typs schließen z. B. Seifen, Salze von aliphatischen Monoestern der Schwefelsäure, z. B. Natriumlaurylsulfat, Salze von sulfonierten aromatischen Verbindungen, z. B. Natriwndecylbenzolsulfonat, Natrium-, Calcium oder Ammoniumlignosulfonat oder Butylnaphthalinsulfonat, und eine Mischung aus den Natriumsalzen von Diisopropyl- und Triisoprpylnaphthalinsulfonaten ein. Geeignete Mittel des nichtionischen Typs schließen z. B. die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit Fettalkoholen, wie Oleylalkohol oder Cetylalkohol, oder mit Alkylphenolen, wie Octylphenol, Nonylphenol und Octylcresol, ein. Andere nichtionische Mittel sind die Partialester, die aus langkettigen Fettsäuren und Hexitolanhydriden stammen, die Kondensationsprodukte der Partialester mit Ethylenoxid und die Lecithine.

[0396] Diese Konzentrate müssen häufig einer Lagerung für verlängerte Zeiträume standhalten und müssen nach einer solchen Lagerung zur Verdünnung mit Wasser unter Bildung wäßriger Zubereitungen fähig sein, die für einen ausreichenden Zeitraum homogen bleiben, um ihre Ausbringung durch herkömmliche Sprühausrüstung zu ermöglichen. Die Konzentrate können 1 bis 85 Gew.-% des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe enthalten. Wenn sie zur Bildung wäßriger Zubereitungen verdünnt werden, können solche Zubereitungen unterschiedliche Mengen des Wirkstoffs enthalten, abhängig vom Zweck, für den sie verwendet werden sollen.

[0397] Die Verbindungen der Formel (I) können ebenfalls als Pulver (Trockensaatgutbehandlung DS oder wasserdispergierbares Pulver WS) oder Flüssigkeiten (fließfähiges Konzentrat FS, Flüssigsaatgutbehandlung LS) oder Mikrokapselsuspensionen CS zur Verwendung in Saatgutbehandlungen formuliert werden. Die Formulierungen können auf das Saatgut durch Standardtechniken und mit herkömmlichen Saatgutbehandlungsvorrichtungen ausgebracht werden.

[0398] Bei der Verwendung werden die Zusammensetzungen auf die Nematoden, auf den Locus der Nema-

toden, auf das Habitat der Nematoden oder auf wachsende Pflanzen, die für einen Befall mit den Nematoden anfällig sind, durch jedes der bekannten Mittel zur Ausbringung von Pestizidzusammensetzungen ausgebracht, z. B. durch Zerstäuben, Sprühen oder Einbringen in Granalien.

[0399] Die Verbindungen der Erfindung können der einzige Wirkstoff der Zusammensetzung sein, oder sie können mit einem oder mehreren zusätzlichen Wirkstoffen, wie Nematiziden oder Mitteln, die das Verhalten von Nematoden modifizieren, wie Schlupffaktoren, Insektiziden, Synergisten, Herbiziden oder Pflanzenwachstumsregulatoren nach Bedarf vermischt werden.

[0400] Geeignete zusätzliche Wirkstoffe zum Einschluß im Gemisch mit den Verbindungen der Erfindung können Verbindungen sein, die das Wirkungsspektrum der Verbindungen der Erfindung verbreitern oder ihre Beständigkeit am Ort des Schädlings erhöhen. Sie können synergistisch mit der Aktivität der Verbindung der Erfindung wirken oder die Aktivität ergänzen, z. B. durch Erhöhung der Geschwindigkeit der Wirkung oder Ausräumen von Abstoßung. Zusätzlich können Multikoinponentenmischungen dieses Typs dabei helfen, die Entwicklung von Resistenz gegen individuelle Komponenten auszuräumen oder zu verhindern.

[0401] Der besondere zusätzliche eingeschlossene Wirkstoff wird von dem beabsichtigten Nutzen, der Mischung und dem Typ der erforderlichen ergänzenden Wirkung abhängen. Beispiele für geeignete Insektizide schließen die folgenden ein:

a) Pyrethroide, wie Permethrin, Esfenvalerat, Deltamethrin, Cyhalothrin, insbesondere lambda-Cyhalothrin, Bifenthrin, Fenpropathrin, Cyfluthrin, Tefluthrin, fischsichere Pyrethroide, z. B. Ethofenprox, natürliches Pyrethrin, Tetramethrin, S-Bioallethrin, Fenfluthrin, Prallethrin und 5-Benzyl-3-furylmethal-(E)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenmethyl)cyclopropancarboxylat;

b) Organophosphate, wie Profenofos, Sulprofos, Methylparathion, Azinphos-methyl, Demeton-S-methyl, Heptenophos, Thiometon, Fenamiphos, Monocrotophos, Triazophos, Methamidophos, Dimethoat, Phosphamidon, Malathion, Chloropyrifos, Phosalon, Terbufos, Fensulfothion, Fonofos, Phorat, Phoxim, Pyrimiphos-methyl, Pyrimiphos-ethyl, Fenitrothion oder Diazinon;

c) Carbamate (einschließlich Arylcarbamaten), wie Pirimicarb, Cloethocarb, Carbofuran, Furathiocarb, Ethiofencarb, Aldicarb, Thiofurox, Carbosulfan, Bendiocarb, Fenobucarb, Propoxur oder Oxamyl;

d) Benzoylharnstoffe, wie Triflumuron oder Chlorfluazuron;

e) organische Zinn-Verbindungen, wie Cyhexatin, Fenbutatinoxid, Azocyclotin;

f) Macrolide, wie Avermectine oder Milbemycine, z. B. wie Abamectin, Ivermectin und Milbemycin;

g) Hormone und Pheromone;

h) Organochlor-Verbindungen, wie Benzolhexachlorid, DDT, Endosulfan, Chlordan oder Dieldrin;

i) Amidine, wie Chlordimeform oder Amitraz;

j) Begasungsmittel;

k) Nitromethylene wie Imidacloprid.

[0402] Zusätzlich zu den chemischen Hauptklassen von Insektiziden, die oben aufgeführt sind, können andere Insektizide mit besonderen Zielen in der Mischung eingesetzt werden, falls das für die beabsichtigte Verwendung der Mischung angemessen ist. Z. B. können selektive Insektizide für besondere Feldfrüchte eingesetzt werden, z. B. Stengelbohrer-spezifische Insektizide zur Verwendung in Reis, wie Cartap oder Buprofezin. Alternativ können ebenfalls Insektizide in den Zusammensetzungen eingeschlossen werden, die für besondere Insektenarten/-stufen spezifisch sind, z. B. Ovolarvizide, wie Clofentezin, Flubenzimin, Hexythiazox und Tetradifon, Motilizide, wie Dicofol oder Propargit, allgemeine Akarizide, wie Brompropylat, Chlorbenzilat, oder Wachstumsregulatoren, wie Hydramethylnon, Cyromazin, Methopren, Chlorfluazuron und Diflubenzuron.

[0403] Beispiele für geeignete Synergisten zur Verwendung in den Zusammensetzungen schließen Piperanylbutoxid, Sesamax, Safroxan und Dodecylimidazol ein.

[0404] Geeignete Herbizide, Fungizide und Pflanzenswachstumsregulatoren zum Einschluß in den Zusammensetzungen werden vom beabsichtigten Ziel und der erforderlichen Wirkung abhängen.

[0405] Ein Beispiel für ein. Reis-selektives Herbizid, das eingeschlossen werden kann, ist Propanil, ein Beispiel für einen Pflanzenwachstumsregulator zur Verwendung in Baumwolle ist "Pix", und Beispiele für Fungizide zur Verwendung in Reis schließen Blastizide ein, wie Blasticidin-S. Das Verhältnis der Verbindung der Erfindung zu dem anderen Wirkstoff in der Zusammensetzung wird von einer Anzahl von Faktoren abhängen, einschließlich Typ des Ziels, erforderliche Wirkung der Mischung etc. Allgemein wird der zusätzliche Wirkstoff der Zusammensetzung jedoch in etwa der Menge ausgebracht, mit der er gewöhnlich eingesetzt wird, oder mit einer geringfügig geringeren Menge, falls ein Synergismus auftritt.

Beispiel 1

[0406] Die Aktivität von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) wurde unter Verwendung einer Vielzahl von Schädlingen bestimmt. Die Schädlinge wurden mit einer flüssigen Zusammensetzung behandelt, die 500 Gew.-Teile pro Million (ppm) der Verbindung enthielt, wenn nicht anders angegeben. Die Zusammenset-

zungen wurden durch Auflösen der Verbindung in einer Aceton : Ethanol-Mischung (50 : 50) und Verdünnen der Lösungen mit Wasser, das 0,05 Gew.-% eines unter der Handelsbezeichnung "Synperonic" NP8 verkauften Benetzungsmittels enthielt, hergestellt, bis die flüssige Zusammensetzung die geforderte Konzentration der Verbindung enthielt. "Synperonic" ist eine eingetragene Marke.

[0407] Das bezüglich jedes Schädlings übernommene Testverfahren war grundsätzlich das gleiche und umfaßte das Aufbringen einer Anzahl der Schädlinge auf einem Medium, das gewöhnlich eine Wirtspflanze oder ein Nahrungsmittel war, von dem sich die Schädlinge ernähren, und das Behandeln entweder des Mediums oder der Schädlinge oder beider mit den Zusammensetzungen. Die Sterblichkeit der Schädlinge wurde dann in Zeiträumen beurteilt, die gewöhnlich von einem bis zu drei Tagen nach der Behandlung variierten.

[0408] Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle A für jede der Verbindungen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine Abstufung der Sterblichkeit an, die als A, B oder C abgekürzt wird, worin A weniger als 40% Sterblichkeit anzeigt, B 40 bis 79% Sterblichkeit anzeigt und C 80 bis 100% Sterblichkeit anzeigt; - anzeigt, daß entweder die Verbindung nicht untersucht wurde oder kein aussagekräftiges Ergebnis erhalten wurde.

[0409] Informationen bezüglich der Schädlingsart, des Trägermediums oder -Nahrungsmittels und des Typs und der Dauer der Untersuchung werden in Tabelle B angegeben. Die Schädlingsart wird mit einem Buchstaben-Code angegeben.

TABELLE A

Verbindung	ART (siehe Tabelle B)					
Nr.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
III.1	A	C	A	A	A	B
III.2	C	C	A	C	A	-
III.3	A	C	A	A	A	-
III.4	A	A	A	A	A	-
III.5	A	A	A	A	A	-
III.6	A	A	A	C	A	-
III.7	A	A	A	B	A	-
III.8	A	A	A	A	A	-
III.9	B	C	A	A	A	-
III.10 *	A	C	A	B	A	-
III.11 *	A	A	A	A	A	-
III.12 *	B	A	A	A	A	-
IV.1	C	C	A	C	B	C
IV.2	C	C	A	C	B	C
IV.3	C	C	A	B	A	B
IV.7	C	C	A	C	A	-

IV.8	C	C	A	C	A	-
IV.9	C	C	A	C	A	-
IV.10	C	C	-	B	A	-
IV.23	C	C	A	C	B	-
IV.24	C	C	A	A	A	-
IV.26	C	C	A	A	A	-
V.2	C	C	A	C	C	-
V.12	C	C	A	C	A	-
V.15	C	C	A	A	A	-
VI.1	A	C	A	A	A	-
VI.4	A	A	A	A	A	-
VI.5	C	C	A	A	A	-
VI.6	C	A	A	A	A	-
VI.13	B	C	-	A	A	-
VI.14	C	C	-	A	A	-
VI.15	A	C	-	A	A	-
VI.16	C	C	-	B	A	-
VI.18	C	C	A	B	A	C
VI.19	C	C	B	B	A	A
VI.20	C	C	A	A	A	C
VI.25	C	C	A	B	A	-
VI.31	C	C	A	A	A	-
VI.32	C	C	A	A	A	-
VI.36	C	A	A	A	A	-
VI.37	C	C	A	A	A	-
VI.38	C	C	A	A	A	-
VI.40	C	C	A	C	A	-
VII.1	C	C	B	A	A	B
VII.2	C	C	A	C	B	-
VII.3	C	A	A	B	A	-
VII.4	A	B	A	A	A	-
VII.6	C	C	A	B	A	-

VII.7	C	C	A	C	A	-
VII.8	C	C	A	A	A	-
VII.9	C	C	A	B	A	-
VII.10	C	B	A	B	A	-
VII.11	C	C	A	B	A	-
VII.13	C	C	A	B	A	-
VII.14	C	C	A	A	A	-
VII.15	C	C	A	B	A	-
VII.16	C	C	A	A	A	-
VII.17	C	C	A	A	A	C
VII.21	B	C	A	A	A	-
VII.23	A	B	A	A	A	-
VII.24	A	C	A	A	A	-
VII.25	C	C	A	C	A	-
VII.26	C	C	A	B	A	-
VII.27	C	C	-	A	A	-
VII.28	C	C	-	A	A	-
VII.32	C	C	A	C	A	-
VII.36	C	C	A	B	A	-
VII.41	C	C	A	C	A	-
VII.43	C	C	A	B	A	-
VII.45	C	C	A	C	A	-
VII.47	C	C	A	C	A	-
VII.52	C	C	A	A	B	-
VII.53	C	C	A	A	A	-
VII.56	C	C	A	C	A	-
VII.82	C	C	A	B	A	-
VII.83	A	C	-	C	A	-
VII.84	A	C	-	A	A	-
VII.90	C	C	A	B	A	-
VII.94	C	C	A	C	A	-
VII.98	C	C	A	C	A	-

VII.102	A	A	A	A	A	-
VII.114	C	A	A	A	A	-
VII.115	A	C	A	A	A	-
VII.116	B	A	A	A	A	-
VII.128	C	C	A	A	A	-
VII.130	C	C	-	A	A	-
VII.134	A	A	A	C	A	A
IX.31	C	C	A	A	A	-
IX.33	A	A	A	A	A	-
IX.34	B	C	A	A	A	-
IX.36	A	C	A	A	A	-
IX.37	C	C	A	A	B	-
IX.40	A	A	A	A	A	-
IX.42	A	A	A	A	A	-
IX.55	C	A	A	A	A	-
IX.61	A	C	A	A	A	-
IX.73	C	C	A	A	C	-
IX.75	C	C	A	A	A	-
IX.82	C	C	A	C	B	-
IX.84	C	A	A	C	A	-
IX.124	C	A	A	A	A	-
IX.126	A	A	A	A	A	-
X.3	C	C	A	C	C	-
X.26	C	C	A	C	A	-
X.32	C	A	A	A	A	-
XI.5	C	C	A	C	C	C
XI.9	A	A	A	A	A	-
XI.11	C	C	A	C	A	-
XI.23	C	C	A	C	A	-
XI.24	A	C	A	A	A	-
XI.25	C	C	A	B	A	-
XI.30	A	C	A	A	A	-

XI.31	A	C	A	A	A	-
XI.34	C	C	A	B	A	-
XI.35	C	C	A	C	A	-
XI.36	C	C	A	C	A	-
XI.38	C	C	A	C	A	-
XI.40	C	C	A	A	A	C
XI.87	C	C	A	C	A	-
XI.102	B	C	A	A	A	-
XI.108	B	C	A	B	A	-
XI.109	C	A	A	C	B	-
XI.110	C	C	A	B	A	-
XI.125	C	C	A	C	A	-
XI.127	C	C	A	B	B	B
XII.1	C	C	A	C	B	-
XII.3	C	C	A	C	C	B
XII.4	C	C	A	B	A	C
XII.5	C	C	A	A	A	B
XII.8	C	C	A	A	A	-
XII.9	A	B	A	B	A	-
XII.11	C	C	A	B	A	-
XII.12	C	C	A	B	A	-
XII.13	C	C	A	B	A	-
XII.14	C	C	A	C	A	-
XII.15	C	C	A	A	A	-
XII.19	C	C	A	A	B	-
XII.23	C	C	A	C	A	-
XII.25	C	C	A	C	A	-
XII.26	C	C	A	B	A	-
XII.27	C	C	A	A	A	-
XII.28	C	C	A	C	A	-
XII.29	C	C	A	C	A	-
XII.30	C	C	A	B	A	-

XII.31	C	C	A	A	A	-
XII.32	C	C	A	C	A	-
XII.33	C	C	A	C	A	-
XII.35	C	C	A	A	A	-
XII.49	C	C	A	C	A	-
XII.51	C	C	A	C	A	-
XII.54	C	C	A	C	A	-
XII.55	C	A	A	C	A	-
XII.68	C	A	A	A	A	-
XII.128	C	C	A	B	C	-
XII.129	C	C	A	C	A	-
XII.130	B	C	A	A	A	-
XII.131	C	C	A	C	A	-
XII.132	C	C	A	B	C	-
XII.133	C	C	A	A	A	-
XII.134	C	C	A	C	B	-
XII.142	C	C	A	C	A	-
XII.143	C	B	A	A	A	-
XII.144	C	C	A	B	A	-
XII.145	C	C	A	C	A	-
XII.146	B	C	A	A	A	-
XII.147	C	C	A	A	A	-
XII.148	C	C	A	C	A	-
XIII.1	C	A	A	B	A	-
XIII.2	C	C	A	C	A	-
XIII.3	C	C	A	B	A	-
XIII.4	C	C	A	A	A	-
XIII.6	C	A	A	C	A	-
XIII.7	C	C	A	C	A	-
XIII.9	C	C	A	C	A	-
XIII.10	C	C	A	B	A	-
XIII.11	C	C	A	A	A	-

XIII.14	A	A	A	A	A	-
XIII.15	C	C	A	A	A	-
XIII.16	C	A	A	B	A	-
XIII.17	C	C	A	C	A	-
XIII.18	C	C	A	B	A	-
XIII.20	C	C	A	B	A	-
XIII.24	C	C	A	B	A	-
XIII.27	C	A	A	C	A	-
XIII.28	C	C	A	B	A	-
XIII.29	C	C	A	B	A	-
XIII.40	C	C	A	C	A	B
XIII.41	C	C	A	C	A	-
XIII.42	C	C	A	C	A	-
XIII.45	C	C	A	A	A	-
XIII.63	A	A	A	A	A	B
XIII.64	C	C	A	C	A	-
XIII.65	C	C	A	C	A	-
XIII.66	C	C	A	B	A	-
XIII.69	C	B	A	B	A	-
XIII.70	A	C	A	B	A	A
XIII.101	C	C	A	A	A	-
XIII.110	C	C	A	C	A	C
XIII.114	C	C	A	C	A	-
XIII.115	C	C	A	C	A	-
XIII.116	A	C	A	C	A	-
XIII.117	C	C	B	A	B	B
XIII.119	B	C	C	C	A	C
XIII.122	C	C	A	A	A	-
XIII.124	C	C	B	B	A	B
XIII.133	C	C	A	C	A	C
XIII.134	C	C	A	B	A	B
XIII.143	C	A	A	C	A	-

XIV.1	C	C	A	C	A	C
XV.1	C	C	A	C	C	C
XVI.1	A	C	A	C	B	-
XVI.2	A	A	A	A	A	-
XVI.3	C	A	A	C	A	-
XVI.5	C	C	A	C	B	-
XVI.6	C	C	A	C	A	-
XVI.7	A	A	A	A	A	-
XVI.8	C	C	A	C	A	-
XVI.9	C	B	A	A	A	-
XVI.10	C	C	A	C	B	C
XVI.11	A	B	A	A	A	A
XVI.12	C	C	A	A	C	-
XVI.13	A	A	A	A	A	-
XVI.14	A	A	A	A	A	-
XVI.15	B	C	A	A	A	-
XVI.16	C	C	A	A	A	-
XVI.17	C	C	A	A	A	-
XVI.18	C	C	A	A	A	-
XVI.19	C	A	A	A	A	B
XVI.20	A	A	A	A	A	-
XVI.21	C	C	A	C	A	-
XVI.22	C	A	A	B	A	-
XVI.23	A	A	A	B	A	-
XVI.24	C	C	A	B	A	-
XVII.1	C	C	A	A	A	C
XVII.2	C	C	A	A	A	C
XVII.3	B	B	C	C	C	C
XVII.4	C	C	A	A	A	B
XVII.5	C	C	A	A	A	B
XVII.6	A	A	A	A	A	A
XVII.7 *	C	C	A	A	A	C

XVIII.1 *	C	C	A	C	A	C
XVIII.3 *	A	C	B	A	A	C
XVIII.4 *	C	C	A	A	C	C
XVIII.7	A	A	A	A	A	C
XVIII.10	C	C	A	B	A	-
XVIII.13	C	C	A	C	C	-
XVIII.14	C	C	A	A	A	-
XVIII.15	C	C	A	B	A	-
XVIII.16	C	C	A	B	B	-
XIX.1 *	C	C	B	C	A	C
XX.4	C	B	A	C	A	C
XX.15	C	A	A	A	A	-
XX.27	C	C	A	B	A	-
XX.28	C	C	A	A	B	-
XX.30	C	C	A	A	A	-
XX.52	C	C	A	B	A	-
XX.53	C	C	A	C	A	-
XX.54	C	C	A	B	A	-
XX.65	C	C	A	A	A	-
XX.98	C	C	A	A	A	-
XX.109	C	C	A	C	A	-
XX.110	C	C	A	A	A	-
XX.116	C	C	A	B	A	-
XX.117	C	C	A	C	A	-
XX.118	C	C	A	C	A	-
XX.137	C	C	A	B	A	-
XX.205	C	C	A	C	A	-
XX.218	C	C	A	C	A	-
XX.221	C	C	A	C	A	-
XX.226	C	A	A	C	C	-
XX.227	C	C	B	A	A	A
XX.231	C	C	A	C	A	-

XX.247	C	C	A	C	A	-
XX.251 *	C	C	A	A	A	B
XXI.1	C	C	B	A	A	A

* Verbindungen stellen Stand der Technik dar

TABELLE B

Code Buch-staben	Testart	Träger Medium/Nah-rungsmittel	Testtyp	Dauer (Tage)
TU	Tetranychus urticae (Spinnmilbe)	Gartenbohnen-blatt	Kontakt	3
MPa	Myzus persicae (Grüne Pfirsich-blattlaus)	Chinakohlblatt	Kontakt	3
MD	Musca domestica (Hausfliegen - ausgewachsen)	Baumwolle/ Zucker	Kontakt	2
HV	Heliothis virescens (Tobacco budworm - Larve)	Sojablatt	Rückstand	5
SE	Spodoptera exigua (Kleiner Armeewurm - Larve)	Baumwoll-blatt	Rückstand	5
DB	Diabrotica balteata (banded cucumber beetle - Larve)	Filterpapier/ Maissamen	Rückstand	2

[0410] "Kontakt"-Test gibt an, daß sowohl Schädlinge als auch Medium behandelt wurden, und "Rückstand" gibt an, daß das Medium vor dem Befall mit den Schädlingen behandelt wurde.

Beispiel 2

[0411] Dieses Beispiel erläutert ferner die pestizide Aktivität von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

[0412] In Tabelle C werden weitere Ergebnisse für die Aktivität der Testverbindungen gegen vier Arten mit verschiedenen Ausbringungsmengen angegeben. Die Testverfahren und Einzelheiten für die Untersuchungen TU

(Tetranychus urticae, Kontakt), MPa (Myzus persicae, Kontakt) und DB (Diabrotica balteata, Kontakt) sind wie in Beispiel 1 und Tabelle B beschrieben. Ausbringungsmengen sind in der Tabellenüberschrift für jeden Testtyp gezeigt. Das Testverfahren für den Test MPb (Myzus persicae, systemisch) war wie folgt:

[0413] Die nach oben gerichtete systemische Aktivität der Testverbindungen wurde gegen die Pfirsichblattlaus, Myzus persicae, durch Bodentränkung von 2 bis 3 Wochen alten Rettichpflanzen (Sorte Cherrybelle) mit 10 ppm oder 2,5 ppm ausgewertet. Pflanzen mit ersten wahren Blättern von ca. 2 × 1 cm wurden verwendet. Die Keimblätter, der Vegetationspunkt und ein wahres Blatt wurden entfernt. Der Boden wurde mit einem klaren Decke bedeckt. 12 bis 18 ausgewachsene Blattläuse wurden zu jeder Pflanze einen Tag vor der Behandlung hinzugegeben. Am Behandlungstag wurde jeder Topf in einen 250 cm^3-Plastiktopf mit einem Fluon-Band zur Verhinderung des Entweichens der Blattläuse gesetzt. Jeder Topf wurde mit 10 cm^3 Chemikalie in wäßriger Lösung behandelt (hergestellt in 1% Ethanol und Aceton (1 : 1) und 0,01% Synperonic NP8 - ICI Chemicals und Polymers). Jede Behandlung wurde dreimal wiederholt. Die behandelten Pflanzen wurden in einen Raum mit konstanter Umgebung bei 20°C, 60% relativer Feuchtigkeit und einer Lichtperiode von 16 Stunden überführt. Die Sterblichkeit wurde 3 und 5 Tage nach der Behandlung beurteilt.

[0414] Die Aktivität gegen den Wurzelgallen-Nematoden, Meloidogyne incognita (MI), wurde durch Ausbringen des betreffenden Nematizids als Tränklösung auf 2 Wochen alte Gurkenpflanzen (Sorte Telegraph) und Befallen des Bodens mit Nematoden ausgewertet. 10 cm^3 einer wäßrigen Lösung der Testverbindung (hergestellt in 1% Ethanol und Aceton (1 : 1) und 0,05% Synperonic NP8 ICI Chemicals & Polymers) wurden zu jeder Pflanze hinzugegeben, so daß die Boden-Endkonzentration 2 ppm betrug. Jede Behandlung wurde zweimal wiederholt. Die Gurkenpflanzen. wurden 48 Stunden nach der Behandlung mit 2 cm^3 Suspension aus frisch geschlüpften Jungtieren mit einer Konzentration von 350 Nematoden pro cm^3 beimpft. Der Test wurde bei 25°C mit einer Lichtperiode von 16 Stunden für 9 Tage fortgesetzt. Die Wurzeln jeder Pflanze wurden auf den Prozentanteil der Wurzelgallenreduktion relativ zu einer unbehandelten, befallenean Kontrolle beurteilt, und die Ergebnisse sind in Tabelle C als Prozent Geillenreduktion im Vergleich zur Kontrolle aufgezeichnet.

[0415] Die Ergebnisse in Tabelle C für die vier von MI verschiedenen Arten sind als Prozent Kontrolle beobachtet ausgedrückt. Ein Bindestrich gibt an, daß die Verbindung entweder nicht untersucht wurde, oder daß kein aussagekräftiges Ergebnis erhalten wurde.

TABELLE C

Verbindung Nr.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10ppm	MPb 2,5ppm	DB 25 ppm	MI 2ppm
III.1	-	-	5	-	-	-	98
III.2	60	-	58	-	97	-	93
III.3	-	-	8	-	41	-	83
III.4	-	-	-	-	-	-	0
III.5	-	-	-	-	-	-	30

III.6	-	-	-	-	-	-	47
III.7	-	-	-	-	-	-	48
III.8	-	-	-	-	-	-	0
III.9	-	7	-	-	-	-	88
III.10 *	-	8	-	-	-	-	51
III.11 *	-	-	-	-	-	-	0
III.12 *	-	-	-	-	-	-	0
IV.1	100	-	66	92	-	80	0
IV.2	94	-	82	84	-	17	0
IV.3	60	-	8	100	-	-	96
IV.7	100	100	-	-	100	-	100
IV.8	92	-	81	-	23	-	0
IV.9	93	-	81	-	50	-	0
IV.10	-	-	-	-	-	-	11
IV.23	-	-	-	97	-	-	99
IV.24	-	-	-	-	-	-	88
V.2	100	-	84	-	55	-	0
V.6	-	-	-	-	-	-	72
V.12	100	-	100	-	10	-	0
V.15	49	-	50	-	100	-	92
VI.1	-	-	2	-	-	-	99
VI.4	-	-	-	-	5	-	98
VI.5	84	95	-	-	100	-	100
VI.6	-	-	-	97	-	-	77
VI.13	-	-	-	-	-	-	22
VI.14	-	-	-	-	-	-	0
VI.15	-	-	-	-	-	-	72
VI.16	-	-	-	-	-	-	55
VI.18	73	-	65	60	-	100	95
VI.19	74	-	100	99	-	-	100
VI.20	97	-	100	95	97	53	98
VI.25	77	-	15	-	46	-	88

VI.32	28	-	12	-	28	-	100
VI.36	-	-	-	79	-	-	17
VI.37	93	-	100	-	86	-	97
VI.40	92	-	98	-	100	-	92
VII.1	38	-	0	-	51	-	99
VII.2	36	-	39	-	100	-	99
VII.3	45	-	-	-	-	-	0
VII.4	-	-	7	-	-	-	0
VII.6	100	-	98	-	65	-	95
VII.7	99	-	100	-	45	-	98
VII.8	46	-	16	-	4	-	86
VII.9	90	6	-	-	-	-	0
VII.10	37	7	-	-	-	-	0
VII.12	-	-	-	96	-	-	0
VII.14	-	-	-	-	-	-	91
VII.15	-	-	-	-	-	-	100
VII.16	88	100	-	-	96	-	100
VII.17	90	-	9	-	-	60	0
VII.22	-	-	-	-	-	-	76
VII.23	-	-	-	-	-	-	68
VII.24	-	-	17	-	50	-	98
VII.25	-	-	-	-	98	-	99
VII.26	95	-	30	-	96	-	100
VII.27	-	-	-	-	-	-	83
VII.28	-	-	-	-	-	-	66
VII.32	99	-	79	-	49	-	97
VII.36	100	-	100	-	90	-	92
VII.41	100	-	100	-	49	-	96
VII.43	85	100	-	-	-	-	86
VII.45	100	99	-	-	-	-	95
VII.47	-	-	-	-	-	-	94
VII.52	-	-	-	41	-	-	94

VII.53	-	-	-	67	-	-	99
VII.56	-	-	-	56	-	-	-
VII.83	-	-	-	-	-	-	66
VII.84	-	-	-	-	-	-	0
VII.90	97	-	92	-	93	-	95
VII.94	72	-	5	-	-	-	0
VII.98	56	-	11	-	-	-	0
VII.102	-	-	-	-	-	-	0
VII.114	-	-	-	28	-	-	50
VII.115	-	-	-	-	-	-	50
VII.116	-	-	-	-	-	-	33
VII.128	-	-	-	44	-	-	66
VII.130	-	-	-	-	-	-	28
VII.134	-	-	-	-	-	-	100
IX.33	-	-	-	0	-	-	44
IX.34	-	-	-	0	-	-	94
IX.36	-	-	-	2	-	-	0
IX.37	-	-	-	-	-	-	61
IX.40	-	-	-	30	-	-	50
IX.42	-	-	-	9	-	-	72
IX.55	-	-	-	-	-	-	83
IX.61	-	-	-	86	-	-	61
IX.73	-	-	-	100	-	-	72
IX.75	-	-	-	-	-	-	99
IX.82	91	100	-	-	-	-	3
IX.84	97	-	-	-	100	-	97
IX.124	-	-	-	-	-	-	65
IX.126	-	-	-	-	-	-	94
IX.127	-	-	-	-	-	-	50
X.3	100	-	100	52	-	-	94
X.26	-	-	-	82	-	-	88
X.32	54	-	-	-	-	-	96

XI.5	100	-	100	30	-	13	100
XI.9	-	-	-	-	26	-	99
XI.11	84	100	-	-	100	-	95
XI.23	40	14	-	-	48	-	98
XI.24	-	-	-	-	95	-	86
XI.25	41	100	-	-	-	-	97
XI.30	-	81	-	-	-	-	4
XI.31	-	29	-	-	-	-	14
XI.34	100	100	-	-	99	-	100
XI.35	97	100	-	-	98	-	98
XI.36	100	100	-	-	100	-	92
XI.38	100	100	-	-	52	-	93
XI.40	36	-	100	100	95	77	100
XI.87	82	100	-	-	92	-	100
XI.102	-	-	2	-	-	-	0
XI.108	-	100	-	-	93	-	92
XI.109	100	-	-	-	35	-	93
XI.110	70	-	96	-	59	-	90
XI.125	100	100	-	-	80	-	97
XI.127	100	-	100	26	-	-	0
XII.1	86	-	9	-	100	-	95
XII.3	100	-	46	9	65	-	88
XII.4	100	-	93	49	-	67	98
XII.5	37	-	0	72	-	-	89
XII.8	59	-	4	-	100	-	96
XII.9	-	42	-	-	-	-	68
XII.11	81	100	-	-	50	-	100
XII.12	73	100	-	-	-	-	97
XII.13	43	20	-	-	-	-	76
XII.14	93	100	-	-	95	-	93
XII.15	47	11	-	-	-	-	94
XII.19	50	30	-	-	-	-	69

XII.23	95	100	-	-	97	-	97
XII.25	100	100	-	-	56	-	99
XII.26	73	100	-	-	77	-	99
XII.27	-	98	-	-	-	-	-
XII.28	100	100	-	-	-	-	84
XII.29	-	100	-	-	100	-	99
XII.30	15	100	-	-	-	-	94
XII.31	73	-	22	-	100	-	95
XII.32	100	100	-	-	98	-	99
XII.33	45	37	-	-	-	-	-
XII.35	100	87	-	-	95	-	98
XII.49	38	-	18	-	97	-	95
XII.51	40	8	-	-	51	-	91
XII.54	100	80	-	-	100	-	98
XII.55	96	-	-	-	100	-	90
XII.68	53	-	-	-	-	-	0
XII.128	100	100	-	-	26	-	61
XII.129	100	100	-	-	86	-	89
XII.130	-	77	-	-	5	-	87
XII.131	87	-	26	-	54	-	86
XII.132	98	100	-	-	-	-	31
XII.133	99	-	85	-	6	-	0
XII.134	75	-	88	-	97	-	0
XII.142	54	100	-	-	92	-	95
XII.143	48	39	-	-	65	-	94
XII.144	100	100	-	-	-	-	53
XII.145	-	100	-	-	32	-	97
XII.146	-	45	-	-	-	-	69
XII.147	39	56	-	-	-	-	37
XII.148	97	97	-	-	-	-	84
XIII.1	35	-	-	-	-	-	89
XIII.2	95	100	-	-	100	-	98

XIII.3	79	84	-	-	88	-	99
XIII.4	100	100	-	-	100	-	96
XIII.6	79	-	-	-	96	-	100
XIII.7	88	100	-	-	100	-	99
XIII.9	91	-	100	-	18	-	93
XIII.10	94	-	100	-	32	-	96
XIII.11	94	-	83	-	96	-	92
XIII.14	-	-	-	-	7	-	95
XIII.15	43	77	-	-	-	-	94
XIII.16	89	-	-	-	89	-	96
XIII.17	74	100	-	-	100	-	97
XIII.18	85	100	-	-	96	-	99
XIII.20	94	-	90	-	48	-	0
XIII.24	89	100	-	-	45	-	100
XIII.27	69	-	-	-	77	-	99
XIII.28	100	100	-	-	100	-	96
XIII.29	95	100	-	-	100	-	97
XIII.40	100	-	5	100	100	-	100
XIII.41	100	-	95	-	100	-	96
XIII.42	98	-	35	-	100	-	95
XIII.45	81	-	44	-	91	-	97
XIII.63	-	-	-	98	-	-	100
XIII.64	85	-	97	-	98	-	97
XIII.65	73	-	42	-	100	-	98
XIII.66	100	93	-	-	-	-	31
XIII.69	84	18	-	-	-	-	63
XIII.70	-	-	22	-	-	-	0
XIII.101	79	98	-	-	99	-	100
XIII.110	100	-	64	27	-	79	94
XIII.114	96	100	-	-	18	-	97
XIII.115	97	100	-	-	45	-	91
XIII.116	-	100	-	-	19	-	100

XIII.117	100	-	100	77	-	-	100
XIII.119	-	-	13	29	82	53	91
XIII.122	95	100	-	-	35	-	100
XIII.124	78	-	12	-	-	-	0
XIII.133	100	-	100	100	-	50	100
XIII.134	97	-	100	100	-	-	100
XIII.143	-	-	-	-	-	-	41
XIV.1	45	-	15	100	-	33	0
XV.1	82	-	18	80	-	70	91
XVI.1	-	34	-	-	-	-	50
XVI.2	-	-	-	-	7	-	82
XVI.3	59	-	-	-	97	-	94
XVI.5	56	-	39	-	62	-	100
XVI.6	88	97	-	-	96	-	100
XVI.7	-	-	-	-	-	-	0
XVI.8	42	100	-	-	-	-	89
XVI.9	68	29	-	-	-	-	12
XVI.10	100	-	65	100	-	53	100
XVI.11	-	-	2	-	-	-	0
XVI.12	20	18	-	-	-	-	81
XVI.13	-	-	-	-	-	-	32
XVI.14	-	-	-	-	-	-	0
XVI.15	-	-	53	-	48	-	94
XVI.16	100	100	-	-	-	-	94
XVI.17	46	45	-	-	-	-	24
XVI.18	25	48	-	-	-	-	43
XVI.19	26	-	-	-	-	-	0
XVI.20	-	-	-	-	-	-	42
XVI.21	82	-	100	-	8	-	100
XVI.22	44	-	-	-	-	-	41
XVI.23	-	-	-	-	-	-	38
XVI.24	81	100	-	-	85	-	97

XVII.1	30	-	7	74	-	50	0
XVII.2	24	-	1	-	-	27	0
XVII.3	-	-	0	-	-	87	0
XVII.4	11	-	0	-	-	-	0
XVII.5	32	-	7	-	-	-	0
XVII.6	-	-	-	-	-	-	0
XVII.7 *	49	-	7	-	-	30	0
XVIII.1 *	95	-	100	35	-	80	92
XVIII.3 *	-	-	45	100	-	23	98
XVIII.4 *	96	-	100	15	-	93	94
XVIII.7	-	-	-	-	-	83	0
XVIII.10	49	-	65	-	29	-	100
XVIII.13	100	-	74	-	53	-	0
XVIII.14	56	-	7	-	-	-	0
XVIII.15	62	-	38	-	89	-	100
XVIII.16	55	-	5	-	94	-	100
XIX.1 *	100	-	15	30	-	100	82
XX.4	91	-	71	8	-	97	0
XX.15	100	-	-	-	94	-	100
XX.27	69	96	-	-	91	-	100
XX.28	31	85	-	-	-	-	73
XX.30	69	100	-	-	91	-	99
XX.52	63	-	100	-	93	-	96
XX.53	97	100	-	-	92	-	100
XX.54	43	3	-	-	-	-	61
XX.65	52	34	-	-	-	-	47
XX.98	85	-	-	-	95	-	100
XX.109	50	100	-	-	100	-	99
XX.110	77	100	-	-	95	-	99
XX.116	68	-	71	-	98	-	96
XX.117	100	98	-	-	96	-	100
XX.118	34	7	-	-	-	-	21

XX.137	47	-	100	-	94	-	95
XX.205	79	100	-	-	-	-	94
XX.218	81	100	-	-	-	-	97
XX.221	42	-	79	-	92	-	99
XX.226	94	-	-	-	100	-	97
XX.227	86	-	51	100	-	-	100
XX.231	88	-	100	-	52	-	100
XX.247	90	100	-	-	100	-	94
XX.251 *	18	-	79	26	-	-	0
XXI.1	28	-	0	-	-	-	0

* Verbindungen stellen Stand der Technik dar

Beispiel 3

[0416] Das nematizide Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde in Kontaktuntersuchungen in Gegenwart von Boden und einer Wirtspflanze untersucht. Die größte Aktivität wurde gegen Meloidogyne incognita, Globodera rostochiensis, Pratylenchus brachyurus, Tylenchorhynchus claytoni, Hoplolaimus columbus und Radopholus similis beobachtet. Eine angemessene Aktivität wurden gegen Rotylenchulus reniformis und Belonolaimus longicaudatus beobachtet.

[0417] Die folgenden Beispiele zeigen Formulierungen, die zum Ausbringen der erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet sind. Die Wirkstoffmenge wird in Gew.-Teilen oder Gramm pro Liter wie angegeben ausgedrückt. Ein * zeigt ein Warenzeichen an.

Beispiel 4

[0418] Dieses Beispiel zeigt Granalien, die zur Bodenausbringung geeignet sind. Die Granalien können durch Standardtechniken wie Tränken, Beschichten, Extrusion oder Agglomeration hergestellt werden.

		% G/G
Getränkte Granalie:	Wirkstoff	5
	Wurzelharz	2,5
	Gipsgranalien (20-40 mesh)	92,5
Beschichtete Granalie:	Wirkstoff	0,5
	"Solvesso"* 200	0,4

	Calciumcarbonat-Granalien (30-60 mesh)	99,1
Granalie mit langsamer Freisetzung:	Wirkstoff	10
	Polyvinylacetat/Vinylchlorid-Copolymerlatex	5
	Attapulgit-Granalien	85

Beispiel 5

[0419] Dieses Beispiel zeigt Formulierungen zur Verwendung als Spray. Die Verbindungen können als Spritzpulver, wasserdispergierbare Granalien, Suspensionkonzentrate, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen oder Mikrokapselsuspensionen zur in Wasser verdünnten Ausbringung formuliert werden.

		g/l
Emulgierbares Konzentrat:	Wirkstoff	250
	Calciumdodecyl-benzolsulfonat	50
	Nonylphenolethoxylat	50
	Alkylbenzol-Lösungsmittel	auf 1 l
		% G/G
Spritzpulver:	Flüssiger Wirkstoff	40
	Lignosulfonat-Dispergier-mittel	5
	Kieselerde	25
	Natriumlaurylsulfat	3
	Porzellanerde (Kaolin)	27
Mikrokapselsuspension:	Flüssiger Wirkstoff	250
	Toluoldiisocyanat	10
	Polymethylenpolyphenyl-isocyanat	20
	Nonylphenolethoxylat	6
	Lignosulfonat-Dispergiermittel	15
	Xanthangummi	1
	Bentonit	10
	Biozid "Proxel"*	0,1
	Natriumcarbonat	5
	Wasser	auf 1 l

[0420] Die Mikrokapselsuspensionen können als Spray, Bodentränkung oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Granalien mit langsamer Freisetzung zur Ausbringung auf den Boden verwendet werden.

		g/l
Suspensionskonzentrat:	Fester Wirkstoff	400
	Lignosulfonat-Dispergiermittel	50
	Natriumlaurylsulfat	30
	Xanthangummi	1
	Biozid "Proxel"*	0,1
	Bentonit	10
	Wasser	auf 1 l

Beispiel 6

[0421] Dieses Beispiel zeigt Formulierungen, die zur Verwendung als Saatgutbehandlungsmittel in herkömmlicher Ausbringungsausrüstung geeignet sind.

		% G/G
Trockensaatgut-behandlung:	Wirkstoff	20
	Dodecylbenzol	3
	Rubin-Toner (Farbstoff)	2,7
	Talkum	53,3
	Kieselerde	auf 100 %

[0422] Das Suspensionskonzentrat und die Mikrokapselsuspension aus Beispiel 5 können als fließfähige Konzentrate zur Saatgutbehandlung verwendet werden.

Beispiel 7

[0423] Dieses Beispiel zeigt die Formulierung der Verbindungen zum elektrostatischen Sprühen.

	g/l
Wirkstoff	200
N-Methylpyrrolidon	50
Sojaöl	120
"Solvesso"* 200	auf 1 1

Beispiel 8

[0424] Dieses Beispiel zeigt eine zur Verwendung als Köder geeignete Formulierung.

% G/G	Wirkstoff 0,25
Puderzucker 99,65	Butyliertes Hydroxytoluol 0,10

Beispiel 9

[0425] Dieses Beispiel zeigt eine zur Verwendung als Bolus geeignet Formulierung.

	mg
Wirkstoff	1300
Natriumstärkeglycolat	300
Mikrokristalline Cellulose	1200
Lactose	2920
Povidon	250
Magnesiumstearat	30

Beispiel 10

[0426] Dieses Beispiel zeigt eine zur Verwendung als injizierbare Suspension geeignete Formulierung.

mg	Wirkstoff 40
Natriummetabisulfit 1	Polysorbat 80 1
Natriummethylhydroxybenzoat 2	Wasser auf 1 ml

Beispiel 11

[0427] Dieses Beispiel zeigt eine zur Verwendung als injizierbare Lösung geeignete Formulierung.

	mg
Wirkstoff	20
Natriumcitrat	6
Zitronensäure	1
Natriumchlorid	7
Chlorcresol	1
Wasser	auf 1 ml

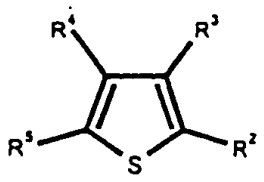
Beispiel 12

[0428] Dieses Beispiel zeigt eine zur Verwendung als orale Suspension geeignete Formulierung

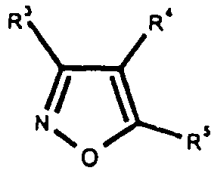
	4
Wirkstoff	100,0
Polysorbat 80	2,0
Xanthangummi	5,0
Kolloidales Siliciumdioxid	10,0
Methylhydroxybenzoat	1,5
Zitronensäuremonohydrat	10,0
Natriumcitrat	10,0
Gereinigtes Wasser auf	1000,0 ml

Patentansprüche

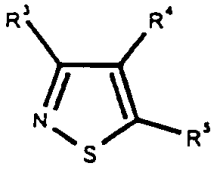
1. Verbindung der: Formel (I): R-S(O)nCH2CH2CH=CF_2 oder ein Salz davon, worin n 0, 1 oder 2 ist; und R eine Gruppe der Formel (III) bis (VII) und (IX) bis (XXI) ist,



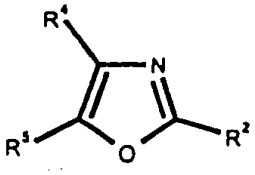
(III)



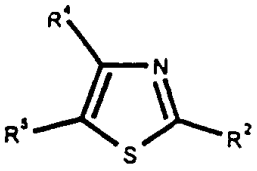
(IV)



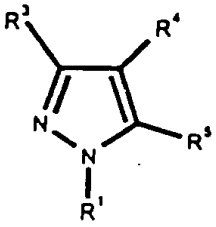
(V)



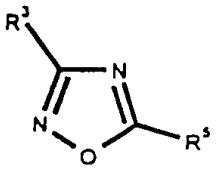
(VI)



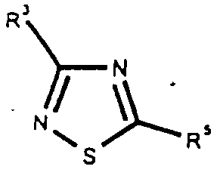
(VII)



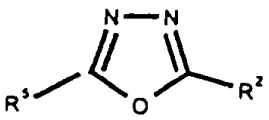
(IX)



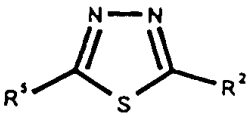
(X)



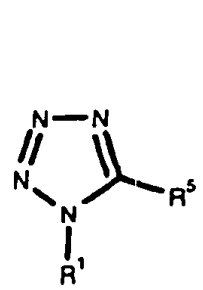
(XI)



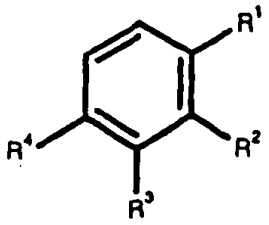
(XII)



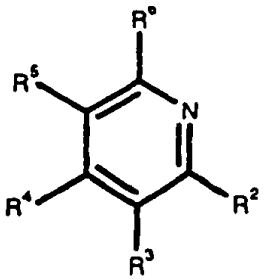
(XIII)



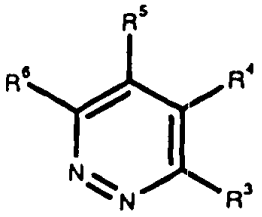
(XIV)



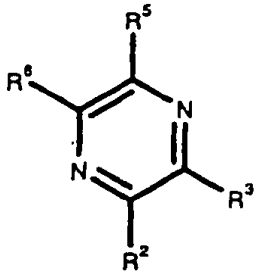
(XV)



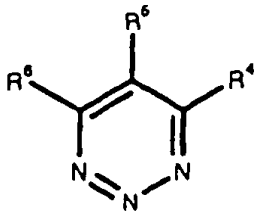
(XVI)



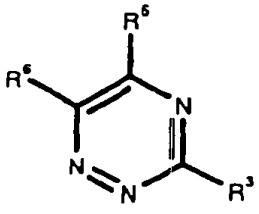
(XVII)



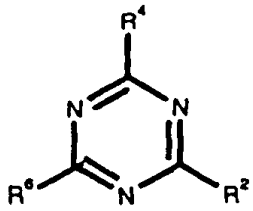
(XVIII)



(XIX)



(XX)



(XXI)

worin:

die S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe wenigstens eines aus R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden.), R2, R3, R4, R5 oder R6 ist;

R1 (wenn an ein Kahlenstoffatom gebunden), R2, R3, R4, R5 und R6 jeweils unabhängig Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Alkylcycloalkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl, gegebenenfalls substituiertes Heteroarylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Arylalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Aryloxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryloxy, gegebenenfalls substituiertes Heteroarylalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryloxyalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, -NR7R8, -NR7COR8, -NR7CSR8, -NR7SO2R8, -N(SO2R7)(SO2R8), -COR7, -CONR7R8, -AlkylCONR7R8, -CR7NR8, -COOR7, -COOR7, -SR7, -SOR7, -SO2R7, -AlkylSR7, -AlkylSOR7, -AlkylSO2R7, -OSO2R7, -SO2NR7R8, -CSNR7R8, -SiR7R8R9, -OCH2CO2R7, -OCH2CH2CO2R7, -CONR7SO2R8, -AlkylCONR7SO2R8, -NHCONR7R8 oder -NHCSNR7R8 sind;

R1 (wenn an ein Stickstoffatom gebunden) Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkylcycloalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl, gegebenenfalls substituiertes Heteroarylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryloxyalkyl, Halogenalkyl, Hydroxy, Cyano, Nitro, -NR7R8, -NR7COR8, NR7CSR8, -NR7COOR8, -NR7SO2R8, -N(SO2R7)(SO2R8), -COR7, -CONR7R8, -AlkylCONR7R8, -CR7NR8, -COOR7, -OCOR7, -SOR7, -SO2R7, -AlkylSR7, -AlkylSOR7, -AlkylSO2R7, -OSO2R7, -SO2NR7NR8, -SR7, -SOR7, -SO2R7, -CSNR7R8, -SiR7R8R7, -OCH2CO2R7, -OCH2CH2CO2R7, -CONR7SO2R8, -AlkylCONR7SO2R8, -NHCOR7R8 oder -NHCSR7R8 ist; und

R7, R8 und R9 jeweils unabhängig Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogen oder Hydroxy sind.

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, worin:
die S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe wenigstens eines aus R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden), R2, R3, R4, R5 oder R6 ist;
R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden), R2, R3, R4, R5 und R6 jeweils unabhängig Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C1-6-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C2-6-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C2-6-Alkinyl, C3-6-Cycloalkyl, C4-7-Alkylcycloalkyl, C1-6-Alkoxy, C2-6-Alkenyloxy, C2-6-Alkinyloxy, C1-6-Hydroxyalkyl, C2-6-Monoalkoxyalkyl, C3-6-Dialkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes C6-10-Aryl, gegebenenfalls substituiertes C6-10-Aryl-C1-2-alkyl, gegebenenfalls substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl, gegebenenfalls substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl-Cl-6-alkyl, gegebenenfalls substituiertes C6-10-Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes C6-10-Aryl-Cl-2-alkoxy, C6-10-Aryloxy-Cl-6-alkyl, gegebenenfalls substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heteroaryloxy, gegebenenfalls substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl-Cl-6-alkoxy, 5-oder 6-gliedriges Heteroaryloxy-C1-2-alkyl, C1-6-Halogenalkyl, C2-6-Halogenalkenyl, C2-6-Halogenalkinyl, C1-6-Halogenalkoxy, C2-6-Halogenalkenyloxy, C2-6-Halogenalkinyloxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, -NR7R8, -NR7COR8, -NR7CSR8, -NR7SO2R8, -(SO2-R7)(SO2-R8), -COR7, -CONR7R8, -C1-6-Alkyl-CONR7R8, -CR7NR8, -COOR7, -OCOR7, -SR7, -SOR7, -SO2R7, -C1-6-Alkyl-SR7, -C1-6-Alkyl-SOR7, -C1-6-Alkyl-SO2R7-OSO2R7, -SO2NR7R8, -CSNR7R8, -SiR7R8R9, -OCH2CO2R7, -OCH2CH2CO2R7, -CONR7SO2R8, -C1-6-Alkyl-CONR7SO2R8, -NHCONR7R8 oder -NHCSNR7R8 sind;
R1 (wenn an ein Stickstoffatom gebunden) Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C1-6-Alkyl, C3-6-Cycloalkyl, C4-6-Alkylcycloalkyl, C1-6-Hydroxyalkyl, C2-6-Monoalkoxyalkyl, C3-6-Dialkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes C6-10-Aryl, gegebenenfalls substituiertes C6-10-Aryl-C1-2-alkyl, gegebenenfalls substituiertes C6-10-Aryloxy-Cl-6-alkyl, gegebenenfalls substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl, gegebenenfalls substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl-Cl-2-alkyl, gegebenenfalls substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heteroaryloxy-Cl-2-alkyl, C1-6-Halogenalkyl, Hydroxy, Cyano, Nitro, -CONR7R8, -C1-6-Alkyl-CONR7R8, -NHCOR7R8, -NHCSR7R8, -NR7R8, -NR7COR8, NR7CSR8, -NR7COOR8, -NR7SO2R8, -N(SO2R7)(SO2R8), -COR7, -COOR7, -OCOR7, -OSO2R7, -SO2NR7R8, -SO2R7, -SOR7, -CSNR7R8, -SiR7R8R7, -OCH2CO2R7, -OCH2CH2CO2R7, -CONR7SO2R8 oder -C1-6-Alkyl-CONR7SO2R8 ist; und
R7, R8 und R9 jeweils unabhängig Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C1-6-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C2-6-Alkenyl, C2-6-Alkinyl, C1-6-Halogenalkyl, C2-6-Halogenalkenyl, C2-6-Halogenalkinyl, gegebenenfalls substituiertes C4-6-Aryl oder gegebenenfalls substituiertes C4-6-Aryl-Cl-6-alkyl, Halogen oder Hydroxy sind.

3. Verbindung gemäß Anspruch 2, worin, wenn eines aus R1 bis R6:
– substituiertes Alkyl ist oder eine substituierte Alkyl-Einheit enthält, dieses einen oder mehrere Substituenten umfaßt, ausgewählt aus Halogen, Nitro, Cyano, -COOR7 oder einem Salz davon, Hydroxy, Alkoxy, Alkoxyimino, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-alkylcarbamoyl, Amino, Mono- oder Di-alkylamino, Acylamido, Alkansulfonyl oder Arylsulfonyl;
– substituiertes Alkenyl ist oder eine substituierte Alkenyl-Einheit enthält, dieses einen oder mehrere Substituenten umfaßt, ausgewählt aus Halogen, COOR7 oder einem Salz davon, Hydroxy, Nitro und Cyano;
– substituiertes Aryl oder Heteroaryl ist oder eine substituierte Aryl- oder Heteroaryl-Einheit enthält, dieses einen oder mehrere Substituenten umfaßt, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogen, Hydroxy, COOR7 oder einem Salz davon, Aminosulfonyl, Cyano und Nitro.

4. Verbindung gemäß einem aus Ansprüchen 2 und 3, worin, wenn eines aus R1 bis R6 -SR7 ist, dieses bevorzugt gegebenenfalls substituiertes C1-6-Alkylthio, C2-6-Alkenylthio, C2-6-Alkinylthio, C1-6-Halogenalkyl, C2-6-Halogenalkenylthio, C2-6-Halogenalkinylthio oder C6-10-Arylthio ist.

5. Verbindung gemäß Anspruch 1, worin:
wenigstens eines aus R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden) die -S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe ist;
R1 (wenn an ein Kohlenstoffatom gebunden) bis R6 jeweils unabhängig Wasserstoff; Nitro; Halogen; Cyano; -CH=NOH; C1-4-Alkyl; C1-4-Halogenalkyl; C1-4-Alkenyl; C1-4-Halogenalkenyl; Cyclopropyl; Hydroxy; C1-4-Alkoxy; C2-4-Alkoxyalkyl; -COOH; C2-4-Alkoxycarbonyl; C2-4-Halogenalkenyloxycarbonyl; -CONH2; Mono- oder Di-C1-2-alkylaminocarbonyl; C2-4-Alkancarbonyl; Phenyl, gegebenenfalls mono- oder di-substituiert mit Gruppen, die unabhängig aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl, C1-4-Alkoxy oder Aminosulfonyl ausgewählt sind; -CONHSO2-C1-4-Alkyl; Benzyl, das gegebenenfalls mit Gruppen mono- oder disubstituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy; Phenoxy, das gegebenenfalls mit Gruppen mono- oder di-substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen, Cyano, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy; Amino, das gegebenenfalls mit C1-4-Alkyl-Gruppen mono- oder di-substituiert ist; -SH; C1-4-Alkylthio; Benzylthio, das gegebenenfalls mit Gruppen mono- oder di-substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen oder C_{1-4}-Halogenalkyl; C1-4-Alkenylthio; C2-4-Halogerialkenylthio; eine zweite S(O)nCH2CH2CH=CF2-Gruppe; C1-4-Alkansulfonyl; C1-4-Halogenalkansulfonyl; Fluorsulfonyl; Mono- oder

Di-C1-4-alkylsulfamoyl; oder eine 5- oder 6-gliedrige Heteroaryl-Gruppe sind, die gegebenenfalls mit Halogen substituiert ist; und
R1 (wenn an ein Stickstoffatom gebunden) Wasserstoff; Nitro; Cyano; -CH=NOH; C1-4-Alkyl; C1-4-Halogenalkyl; Cyclopropyl; Hydroxy; -COOH; C2-4-Alkoxycarbonyl; C2-4-Halogenalkenyloxycarbonyl; -CONH2; Mono- oder Di-C1-2-alkylaminocarbonyl; C2-4-Alkancarbonyl, Phenyl, das gegebenenfalls mit Gruppen mono- oder di-substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl, C1-4-Alkoxy oder Aminosulfonyl; -CONHSO2-C1-4-Alkyl; Benzyl, das gegebenenfalls mit Gruppen mono- oder di-substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen, Nitro, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy; Phenoxy, das gegebenenfalls mit Gruppen mono- oder disubstituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen, Cyano, C1-4-Alkyl oder C1-4-Alkoxy;.Amino, das gegebenenfalls mit C1-4-Alkyl-Gruppe mono- oder di-substituiert ist; -SH; C1-4-Alkylthio; Benzylthio, das gegebenenfalls mit Gruppen mono- oder di-substituiert ist, die unabhängig aus Halogen oder C1-4-Halogenalkyl ausgewählt sind; C1-4-Alkenylthio; C2-4-Halogenalkenylthio; C1-4-Alkansulfonyl; C1-4-Halogenalkansulfonyl; Fluorsulfonyl; mono- oder di-C1-4-Alkylsulfamoyl; oder eine 5- oder 6-gliedrige Heteroaryl-Gruppe ist, die gegebenenfalls mit Halogen substituiert ist.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1, die:
3-(Thien-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)isoxazol (IV.25);
3-(Thien-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)isoxazol (IV.26); 3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-cyanoisothiazol (V.14);
3,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-4-cyanoisothiazol (V.15);
3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-4-cyanoisothiazol (V.13);
3,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-cyanoisothiazol (V.12);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol (VI.4);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)methyloxazol (VI.5);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-carbonsäure (VI.37);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-S-N-methylsulfonylamid (VI.38);
5-Brom-2-(4,4-difliiorbut-3-enylthio)thiazol (VI2.14);
5-Brom-2-(4,4-difliiorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (VII.15); 5-Brom-2
-(4,4-difliiorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (VII.16);
5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (VII.24);
5-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (VII.25);
5-Chlor-2-(4,4-dif:Luorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (VII.26);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-sulfonylfluorid (VII.52);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methylthiazol-5-sulfonylfluorid (VII.53);
5-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (XI.34);
5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (XI.35);
5-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (XI.36);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (XII.141);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (XrI.142);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (XII.143);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (XIII.9);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (XIII.10);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (XIII.11);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (XIII.63);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol (XIII.64);
2-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (XIII.65);
2,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (XIII.117);
2,5-Bis-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol (XIII.118);
4-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin (XVI.2);
4-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin (XVI.3);
4-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin (XVI.4);
5-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (XVI.15);
5-Cyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)pyridin (XVI.16);
6-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazin (XVIII.14);
6-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)pyrazin (XVIII.15);
6-Chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)pyrazin (XVIII.16);
3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-propyl-1,2,4-triazin (XX.27);
3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-propyl-1,2,4-triazin (XX.28);
3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methyl-1,2,4-triazin (XX.52);
3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-methyl-1,2,4-triazin (XX.53); oder

3-(4,4-Difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1,2,4-triazin (XX.54) sind.

7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin n 0 ist, umfassend das Umsetzen einer Verbindung der Formel (XXIII):

R-SH (XXIII)

mit einer Verbindung der Formel (XXIV)

CF_2=$CHCH_2CH_2L$ (XXIV)

worin R wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 ist und L eine gute Abgangsgruppe ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin n 0 ist, umfassend das Umsetzen einer Verbindung der Formel (XXVII):

R-L (XXVII)

mit einer Verbindung der Formel (XXVIII):

CF_2=$CHCH_2CH_2SH$ (XXVIII)

worin R wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert ist und L eine gute Abgangsgruppe ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, worin n 1 oder 2 ist, welches die Oxidation der entsprechend substituierten Verbindung der Formel (I) umfaßt, wenn n 0 ist.

10. Agrikulturzusammensetzung, die eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Wirkstoff im Gemisch mit einem landwirtschaftlich akzeptablen Verdünnungsmittel oder Träger umfaßt.

11. Agrikulturzusammensetzung gemäß Anspruch 10, die ferner ein oberflächenaktives Mittel umfaßt.

12. Agrikulturzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 und 11, die ferner wenigstens einen anderen Wirkstoff umfaßt, der ein Insektizid, Fungizid, Bakterizid, Akarizid oder eine andere biologisch aktive Verbindung ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Agrikulturzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, welches das Vermischen der Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und des landwirtschaftlich akzeptablen Verdünnungsmittels oder Trägers umfaßt.

14. Verfahren zum Abtöten oder Bekämpfen von Nematoden-, Insektenoder Milben-Schädlingen von Pflanzen, welches das Ausbringen einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12 auf die Schädlinge, ihren Lebensraum oder eine Pflanze, die für einen Befall durch die Schädlinge anfällig ist, umfaßt.

15. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in der Herstellung einer Zusammensetzung zur Behandlung eines Befalls mit einem Nematoden-, Insekten- oder Milbenschädling.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen