



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 694 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 43/36
A 01 N 37/34
A 01 N 33/18
C 07 D 207/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 335 157 8	(22)	04. 12. 89	(44)	08. 05. 91
(31)	07/279909	(32)	05. 12. 88	(33)	US

(71)	siehe (73)
(72)	Brown, Dale G.; Diehl, Robert E.; Lowen, Gregory T.; Wright jr., Donald P.; Kukel, Christine F.; Herman, Rod A.; Addor, Roger W., US
(73)	American Cyanamid Company, 1937 West Main Street, Stamford, Conn. 06904-0060, US
(74)	vornials Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

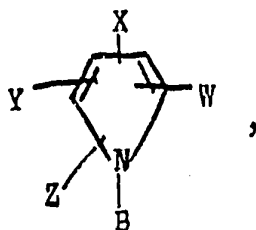
(54) Verfahren und Zusammensetzung zur Bekämpfung von Insekten-, Milben- und Molluskenschädlingen und Verfahren zur Herstellung von Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindungen dafür

(55) Verfahren; Herstellung; Pyrrolcarbonitrilverbindung; Nitropyrrolverbindungen; Schädlingsbefall; Insekten-, Milben- und Molluskenschädlinge; Pflanzen; Boden; Wasser

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Bekämpfung von Insekten-, Milben- und Molluskenschädlingen und ein Verfahren zur Herstellung von Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindungen dafür. Zum Schutz wachsender Pflanzen vor Schädlingsbefall wird eine insektizid, akarizid oder molluskizid wirksame Menge einer Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindung auf die Pflanzen oder den Boden oder das Wasser, in dem diese wachsen, aufgebracht. Die Erfindung betrifft des weiteren Verfahren zur Herstellung der Pyrrolcarbonitril- und Nitropyrrolverbindungen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten-, Milben- und Molluskenschädlingen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Schädlinge oder deren Nahrung, Brutböden oder Lebensraum mit einer pestizid wirksamen Menge einer Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindung in Kontakt gebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung folgende Struktur hat:



worin

W CN oder NO₂ ist;

X CN, Br, Cl, I oder CF₃ ist;

Y H, Br, Cl, I oder CF₃ ist;

Z H, Br, Cl oder I ist und



B CR, Wasserstoff,

C₁-C₆-Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen,

einer Hydroxygruppe,

einer Cyangruppe,

einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind,

einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe,

einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer Phenoxygruppe, die wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen,

einer Benzoylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist,

oder

einer Benzoyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

C₃-C₆-Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

C₃-C₆-Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

Cyanrest oder

Tri(C₁-C₄-alkyl)silyl ist;

R C₁-C₆-Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen,

einer Hydroxygruppe,

einer Cyangruppe,

einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind,

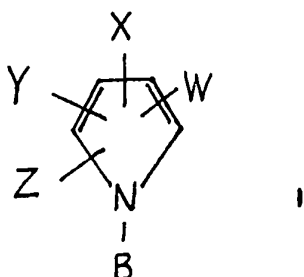
- einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe,
 einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist,
 einer Phenoxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,
 einer Benzyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen am Phenylring substituiert ist,
 einer C₁-C₆-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,
 einer C₁-C₆-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,
 oder einer Benzyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,
 C₃-C₆-Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,
 C₃-C₆-Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,
 Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, CF₃, CN, NO₂, Di(C₁-C₄-alkyl)-amino- oder C₁-C₄-Alkanoylaminogruppe substituiert ist,
 Phenoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, CF₃, CN oder NO₂, Di(C₁-C₄-alkyl)amino- oder C₁-C₄-Alkanoylaminogruppe substituiert ist,
 C₁-C₆-Alkoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 C₂-C₆-Alkenyloxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 Di(C₁-C₄-alkyl)aminogruppe,
 N-(C₁-C₄-Alkyl)-N-phenylamino- oder -N-halophenylamino- oder C₃-C₆-Polymethyleniminogruppe ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß B Wasserstoff ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß B C₁-C₆-Alkyl ist, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen,
 einer Hydroxygruppe,
 einer Cyangruppe,
 einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind,
 einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe,
 einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,
 einer Phenoxygruppe, die wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen,
 einer Benzyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen am Phenylring substituiert ist,
 einer C₁-C₆-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,
 einer C₁-C₆-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einem bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, oder
 einer Benzyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist.

5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß B C₃-C₆-Alkenyl ist, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist.
6. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß B C₃-C₆-Alkynyl ist, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist.
7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß B

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CR} \end{array}$$
 ist und R Phenyl ist, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, CF₃, CN, NO₂, Di(C₁-C₄-alkyl)amino- oder C₁-C₄-Alkanoylaminogruppe substituiert ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schädlinge Insekten oder Milben sind und dadurch bekämpft werden, daß die Verbindung auf die Blätter der Pflanzen aufgetragen wird, auf denen sich diese Insekten- oder Milbenschädlinge ernähren.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schädlinge Mollusken sind und durch Auftragen der Verbindung auf den Standort der Mollusken bekämpft werden.
10. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus

1-Methyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril,
 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril,
 1-Cyan-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril,
 1-Methyl-2,4,5-trichlorpyrrol-3-carbonitril,
 1-(Ethoxymethyl)-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril,
 1-Methyl-2,4,5-triiodpyrrol-3-carbonitril,
 4,5-Dibrom-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril,
 4,5-Dibrom-1-methyl-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril,
 2,4,5-Trichlorpyrrol-3-carbonitril,
 4-Nitropyrrol-2-carbonitril,
 1-Methyl-5-nitropyrrol-2-carbonitril,
 2,4,5-Triiodpyrrol-3-carbonitril,
 1-Allyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril,
 2,4,5-Tribrom-1-ethylpyrrol-3-carbonitril,
 1-Benzyl-2,4,5-trichlorpyrrol-3-carbonitril,
 2,4,5-Tribrompyrrol-1,3-dicarbonitril,
 2,4,5-Trichlorpyrrol-1,3-dicarbonitril,
 3,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-2-carbonitril,
 3,4,5-Tribrompyrrol-2-carbonitril,
 5-Nitropyrrol-2-carbonitril,
 1-Ethoxymethyl-5-nitropyrrol-2-carbonitril,
 2,3,5-Trichlor-4-nitropyrrol,
 Pyrrol-2,4-dicarbonitril,
 3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)pyrrol-2-carbonitril,
 2,4,5-Tribrom-1-(hydroxymethyl)pyrrol-3-carbonitril,
 Pivalat (Ester),
 2,4,5-Tribrom-1-(isopropoxymethyl)pyrrol-3-carbonitril,
 2,4,5-Tribrom-1-(2-chlor-1-ethoxyethyl)pyrrol-3-carbonitril,
 2,4,5-Tribrom-1-[(trimethylsilyl)methyl]pyrrol-3-carbonitril,
 2,4,5-Tribrom-1-(p-chlorbenzoyl)pyrrol-3-carbonitril und
 Phenyl-2,3,5-tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat
 besteht.
11. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung in einer Menge von ca. 0,125 kg/ha bis 4,0 kg/ha aufgetragen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mollusken aquatische, halbaquatische oder Landgastropoden sind und die Verbindung in einer Menge von ca. 0,05 kg/ha bis 4,0 kg/ha aufgetragen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mollusken Schnecken mit und ohne Gehäuse sind.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schnecken mit und ohne Gehäuse dadurch bekämpft werden, daß ihnen eine die Verbindung enthaltende Zusammensetzung verabreicht wird.
15. Zusammensetzung zum Schutz landwirtschaftlicher Nutzpflanzen vor dem Befall von Insekten, Milben und Mollusken, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen eßbaren Nährstoff, eine Kohlehydratquelle und eine pestizid wirksame Menge einer Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindung einschließt.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung der Beschreibung in Anspruch 2 entspricht.
17. Verfahren zur Herstellung einer Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindung der Struktur



worin

W CN oder NO₂ ist;

X Cl, Br, I oder CF₃ ist;

Y Br, Cl, I oder CF₃ ist;

Z H, Br, Cl oder I ist und

B CR,



C₁-C₆-Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis

drei Halogenatomen,

einer Hydroxygruppe,

einer Cyangruppe,

einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen,

die wahlweise mit

einem bis drei Halogenatomen substituiert sind,

einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe,

einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-

Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer Phenoxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-

Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer Benzoylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis

drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen

substituiert ist,

einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen

substituiert ist,

einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei

C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer

bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

oder

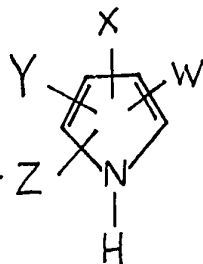
einer Benzyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen,

einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

C₃-C₆-Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

C_3-C_6 -Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,
 Cyanrest oder
 Tri(C_1-C_4 -alkyl)silyl ist;
 $R\ C_1-C_6$ -Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen,
 einer Hydroxygruppe,
 einer Cyangruppe,
 einer oder zwei C_1-C_4 -Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind,
 einer C_1-C_4 -Alkylthiogruppe,
 einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C_1-C_4 -Alkoxygruppen oder einer bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert ist,
 einer Phenoxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen oder einer bis drei C_1-C_4 -Alkoxygruppen substituiert ist,
 einer Benzyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen oder einer bis drei C_1-C_4 -Alkoxygruppen am Phenylring substituiert ist,
 einer C_1-C_6 -Alkylcarbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 einer C_2-C_6 -Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen oder einer bis drei C_1-C_4 -Alkoxygruppen substituiert ist,
 einer C_1-C_6 -Alkoxycarbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C_1-C_4 -Alkoxygruppen substituiert ist,
 oder
 einer Benzyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen oder einer bis drei C_1-C_4 -Alkoxygruppen substituiert ist,
 C_3-C_6 -Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,
 C_3-C_6 -Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,
 Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C_1-C_4 -Alkylgruppen, einer oder zwei C_1-C_4 -Alkoxygruppen, CF_3 , CN , NO_2 , Di(C_1-C_4 -alkyl)-amino- oder C_1-C_4 -Alkanoylaminogruppe substituiert ist,
 Phenoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C_1-C_4 -Alkylgruppen, einer oder zwei C_1-C_4 -Alkoxygruppen, CF_3 , CN oder NO_2 , Di(C_1-C_4 -alkyl)amino- oder C_1-C_4 -Alkanoylaminogruppe substituiert ist,
 C_1-C_6 -Alkoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 C_2-C_6 -Alkenyloxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,
 Di(C_1-C_4 -alkyl)aminogruppe,
 N-(C_1-C_4 -Alkyl)-N-phenylamino- oder -N-halophenylamino- oder C_3-C_6 -Polymethyleniminogruppe ist;
 unter der Voraussetzung, daß, wenn Y und Z Wasserstoff sind und X Halogen oder Cyanrest ist, B nicht Wasserstoff sein kann;
 Wenn $W\ NO_2$ ist und eines von Y und Z Wasserstoff ist, W dann an eines der Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden ist;
 wenn $W\ NO_2$ ist und X, Y und Z dann nicht Chlor oder Jod sein können,
 wenn $W\ NO_2$ ist und X Halogen ist und Y und Z Wasserstoff sind und W und Y oder Z an die Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden sind, R dann nicht Methyl sein kann;
 wenn $W\ NO_2$ ist und X CN ist und Y und Z Wasserstoff sind, B dann nicht Methyl, Propyl oder Hydroxyethyl sein kann;
 wenn X und Y Halogen sind und Z Wasserstoff ist und W CN ist und W an eines der Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden ist, eines von X und Y dann neben dem das W enthaltende Kohlenstoffatom angelagert sein muß;
 wenn W und X CN sind und Y und Z Cl sind und Y und Z beide an die Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden sind, B dann nicht Wasserstoff oder Methyl sein kann; und

wenn W und X CN sind und Y und Z Wasserstoff sind, B dann nicht Methyl sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß eine geeignete Verbindung der Struktur



worin W, X, Y und Z wie oben definiert sind, mit einem Alkylierungs- oder Acylierungsmittel der Struktur B-A, worin B der obigen Definition entspricht und A ein Halogen ist, in Gegenwart eines Alkalimetall-C₁-C₄-alkoxids und eines Lösungsmittels zur Reaktion gebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß X und Y Cl, Br oder I sind.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß danach 1-Methyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril, 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril, 1-Cyan-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril, 1-Methyl-2,4,5-trichlorpyrrol-3-carbonitril, 1-(Ethoxymethyl)-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril, 2,4,5-Tribrom-1-(p-chlorbenzoyl)pyrrol-3-carbonitril, Phenyl-2,3,5-tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat, 2,4,5-Trichlorpyrrol-3-carbonitril, 2,4,5-Tribrom-1-(hydroxymethyl)pyrrol-3-carbonitril, Pivalat (Ester), 1-Allyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril und 2,4,5-Tribrom-1-(hydroxymethyl)pyrrol-3-carbonitril, Acetat (Ester) hergestellt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Bekämpfung von Insekten-, Milben- und Molluskenschädlingen und ein Verfahren zur Herstellung von Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindungen dafür. Wachsende Pflanzen können durch Anwendung der Erfindung vor Insekten-, Milben- und Molluskenbefall geschützt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

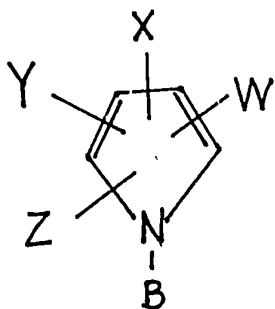
Es ist bereits eine große Anzahl pestizider Mittel bekannt, jedoch entspricht deren Wirksamkeit nicht allen Anforderungen der Praxis.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine verbesserte Schädlingsbekämpfung zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten-, Milben- und Molluskenschädlingen insbesondere unter Anwendung geeigneter Pyrrolverbindungen bereitzustellen. Erfindungsgemäß können Insekten, Milben und Mollusken durch ein Verfahren bekämpft werden, gemäß dem diese Schädlinge oder deren Nährstoffzufuhr mit einer insektizid, akarizid oder molluskizid wirksamen Menge eines durch die Formel I dargestellten Pyrrolcarbonitrils oder Nitropyrrols kontaktiert werden:



(II)

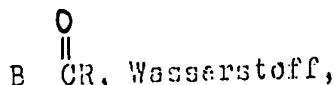
worin

W CN oder NO₂ ist;

X CN, Br, Cl, I oder CF₃ ist;

Y H, Br, Cl, I oder CF₃ ist;

Z H, Br, Cl oder I ist, und



C₁-C₆-Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen,

einer Hydroxygruppe,

einer Cyangruppe,

einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind,

einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe,

einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer Phenoxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer Benzyloxygruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

oder

einer Benzyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

C₃-C₆-Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

C₃-C₆-Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

Cyanrest oder

Tri(C₁-C₄-alkyl)silyl ist;

R C₁-C₆-Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen,

einer Hydroxygruppe,

einer Cyangruppe,

einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind,

einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe,

einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist,

einer Phenoxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer Benzyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen am Phenylring substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

einer C₁-C₆-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

oder

einer Benzyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist,

C₃-C₆-Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

C₃-C₆-Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, CF₃, CN, NO₂, Di(C₁-C₄-alkyl)amino- oder C₁-C₄-Alkanoylaminogruppe substituiert ist,

Phenoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen, einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, CF₃, CN oder NO₂, Di(C₁-C₄-alkyl)amino- oder C₁-C₄-Alkanoylaminogruppe substituiert ist,

C₁-C₆-Alkoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

C₂-C₆-Alkenyloxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist,

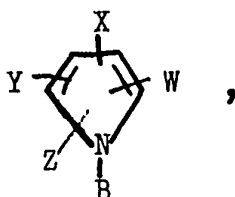
Di(C₁-C₄-alkyl)aminogruppe,

N-(C₁-C₄-Alkyl)-N-phenylamino- oder -N-halophenylamino- oder C₃-C₆-Polymethyleniminogruppe ist.

Die Erfindung stellt auch Köderzusammensetzungen zur Verfügung, die eine molluskizid wirksame Menge einer Pyrrolcarbonitril- oder Nitropyrrolverbindung der oben dargestellten Struktur der Formel I enthalten. Darüber hinaus sollte auch erwähnt werden, daß die obigen Verfahren und Zusammensetzungen besonders für die Bekämpfung von Landgastropoden wie Schnecken mit und ohne Gehäuse und aquatischen oder halbaquatischen Mollusken wie Kaurischncken und Napfschnecken oder die Schneckenräger von Schistosomiasis nützlich sind.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäß können Insekten, Milben und Mollusken dadurch bekämpft werden, daß diese Schädlinge oder deren Nährstoffzufuhr mit einer Insektizid, akarizid oder molluskizid wirksamen Menge eines durch die Formel I dargestellten Pyrrolcarbonitrils oder Nitropyrrols kontaktiert werden:



(I)

worin

W CN oder NO₂ ist;

X CN, Br, Cl, I oder CF₃ ist;

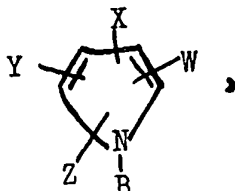
Y H, Br, Cl, I oder CF₃ ist;

Z H, Br, Cl oder I ist; und

B $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CR} \end{array}$, Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen, einer Hydroxygruppe, einer Cyangruppe, einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind, einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe, einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, einer Phenoxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, einer Benzoyloxygruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, einer C₁-C₈-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist, einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist, einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, einer C₁-C₈-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, oder einer Benzoyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, C₃-C₆-Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist, C₃-C₆-Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist, Cyanrest oder Tri(C₁-C₄-alkyl)silyl ist; R C₁-C₈-Alkyl, das wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen, einer Hydroxygruppe, einer Cyangruppe, einer oder zwei C₁-C₄-Alkoxygruppen, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert sind, einer C₁-C₄-Alkylthiogruppe, einem Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist, einer Phenoxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, einer Benzoyloxygruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, einer C₁-C₈-Alkylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist, einer C₂-C₆-Alkenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist, einer Phenylcarbonyloxygruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, einer C₁-C₈-Alkoxy-carbonylgruppe, die wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, oder einer Benzoyloxycarbonylgruppe, die wahlweise am Phenylring mit einem bis drei Halogenatomen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen oder einer bis drei C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist, C₃-C₆-Alkenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist,

C_3 - C_6 -Alkynyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Phenylgruppe substituiert ist, Phenyl, das wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C_1 - C_4 -Alkylgruppen, einer oder zwei C_1 - C_4 -Alkoxygruppen, CF_3 , CN, NO_2 , Di(C_1 - C_4 -alkyl)-amino- oder C_1 - C_4 -Alkanoylaminogruppe substituiert ist, Phenoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen, einer oder zwei C_1 - C_4 -Alkylgruppen, einer oder zwei C_1 - C_4 -Alkoxygruppen, CF_3 , CN oder NO_2 , Di(C_1 - C_4 -alkyl)-amino- oder C_1 - C_4 -Alkanoylaminogruppe substituiert ist, C_1 - C_6 -Alkoxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist, C_2 - C_6 -Alkenyloxyrest, der wahlweise mit einem bis drei Halogenatomen substituiert ist, Di(C_1 - C_4 -alkyl)-aminogruppe, N-(C_1 - C_4 -Alkyl)-N-phenylamino- oder -N-halophenylamino- oder C_3 - C_6 -Polymethyleniminogruppe ist. Die Erfindung betrifft auch neue Pyrrolcarbonitril- und Nitropyrrolverbindungen der Struktur



worin B, W, X, Y und Z der obigen Beschreibung für Formel I entsprechen, unter der Bedingung, daß, wenn Y und Z Wasserstoff sind und X Halogen oder Cyanrest ist, B nicht Wasserstoff sein kann; wenn W NO_2 ist und B Wasserstoff ist und eines von Y und Z Wasserstoff ist, W dann an eines der Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden ist; wenn W NO_2 ist und B Wasserstoff ist, X, Y und Z dann nicht Chlor oder Jod sein können; wenn W NO_2 ist und X Halogen ist und Y und Z Wasserstoff sind und W und Y oder Z an die Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden sind, R dann nicht Methyl sein kann; wenn W NO_2 ist und X CN ist und Y und Z Wasserstoff sind, B dann nicht Methyl, Propyl oder Hydroxyethyl sein kann; wenn B Wasserstoff ist und X und Y Halogen sind und Z Wasserstoff ist und W CN ist und W an eines der Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden ist, eines von X und Y dann neben dem das W enthaltende Kohlenstoffatom angelagert sein muß; wenn W und X CN sind und Y und Z Cl sind und Y und Z beide an die Pyrrolringkohlenstoffatome neben dem Stickstoff gebunden sind, B dann nicht Wasserstoff oder Methyl sein kann; und wenn W und X CN sind und Y und Z Wasserstoff sind, B dann nicht Methyl sein kann.

Beispiele für einige insektizide, akarizide und molluskizide Pyrrolcarbonitril- und Nitropyrrolverbindungen nach dieser Erfindung sind folgende:

2,4-bis-(Trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril;
 4-Brom-1-(hydromethyl)-3,5-bis-(trifluormethyl)pyrrol-2-carbonitril, Acetat (Ester);
 2,4,5-Tribrom-1-(hydroxymethyl)pyrrol-3-carbonitril, p-Chlorbenzoat (Ester);
 2,4,5-Trichlor-1-(1-(2,2,2-trichlorethoxy)ethyl)-pyrrol-3-carbonitril;
 3,4,5-Tribrom-1-(2-chlor-1-ethoxyethyl)pyrrol-2-carbonitril;
 2,5-Dibrom-1-(3,4-dichlorbenzyloxymethyl)pyrrol-3,4-dicarbonitril;
 2,4,5-Tribrom-1-(dimethylcarbamoyl)pyrrol-3-carbonitril;
 3,4-Dichlor-1-[1-(3,4-dimethoxyphenoxy)ethyl]pyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrom-1-(3-brom-4-ethoxybenzoyl)pyrrol-3-carbonitril;
 1-Methyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril;
 1-Cyan-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril;
 1-Methyl-2,4,5-trichlorpyrrol-3-carbonitril;
 1-(Ethoxymethyl)-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril;
 1-Methyl-2,4,5-triiodpyrrol-3-carbonitril;
 4,5-Dibrom-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril;
 4,5-Dibrom-1-methyl-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril;
 3,4-Dibrom-5-nitropyrrol-2-carbonitril;
 3,5-Dibrom-4-nitropyrrol-2-carbonitril;
 2,4,5-Trichlorpyrrol-3-carbonitril;
 4-Nitropyrrol-2-carbonitril;
 1-Methyl-5-nitropyrrol-2-carbonitril;
 2,4,5-Triiodpyrrol-3-carbonitril;
 Benzyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril;
 1-Allyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril;
 Ethyl-2,4,5-tribrom-3-cyanopyrrol-1-acetat;
 2,4,5-Tribrom-1-ethylpyrrol-3-carbonitril;
 1-Benzyl-2,4,5-trichlorpyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrompyrrol-1,3-dicarbonitril;
 2,4,5-Trichlorpyrrol-1,3-dicarbonitril;
 3,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-2-carbonitril;
 3,4,5-Tribrompyrrol-2-carbonitril;
 5-Nitropyrrol-2-carbonitril;

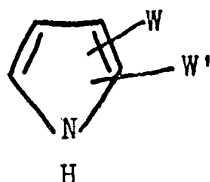
3,5-Dibrompyrrol-2,4-dicarbonitril;
 3,5-Dibrom-1-methylpyrrol-2,4-dicarbonitril;
 1-Ethoxymethyl-5-nitropyrrol-2-carbonitril;
 1-Methyl-4,5-dibrom-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril;
 2-Chlor-4-nitropyrrol;
 2,5-Dichlor-3-nitropyrrol;
 2,3-Dichlor-4-nitropyrrol;
 2,3,5-Trichlor-4-nitropyrrol;
 Pyrrol-2,4-dicarbonitril;
 3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)pyrrol-2-carbonitril;
 2-(Trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrom-1-(3,4-dichlorbenzoyl)pyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrom-1-(2-brom-4-methoxybenzoyl)pyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrom-1-(m-trifluormethylbenzoyl)pyrrol-3-carbonitril;
 p-Cyanophenyl 2,3,5-Tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat;
 2,6-Dichlorphenyl 2,3,5-Tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat;
 t-Butyl 2,3,5-Tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat;
 2,2,2-Trichlor-1,1-dimethylethyl 2,3,5-Tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat;
 2,2,2-Trifluorethyl 2,3,5-Tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat;
 2-Chlor-2-propenyl 2,3,5-Tribrompyrrol-1-carboxylat;
 2,4,5-Tribrom-1-(2,3-dimethylbutyryl)pyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrom-1-(α,α -dimethylphenylacetyl)pyrrol-3-carbonitril;
 2,4,5-Tribrom-1-(3,3-dimethylacryloyl)pyrrol-3-carbonitril;
 N-Methyl-N-phenyl-2,3,5-tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxamid.

Da diese Pyrrolcarbonitrile und Nitropyrrole hochwirksame Fraßgifte sind (Verbindungen der Formel I), können sie als solche auf Blätter und Stiele von Nutzpflanzen aufgetragen werden, die eine Futterpflanze für Insekten, Milben und Mollusken darstellen. Die Anwendung des Pyrrols der Formel I erfolgt daher im allgemeinen in Form eines Flüssigsprays, das die Pflanzen vor Zerstörungen durch fressende Insekten, Milben und Mollusken schützt und die Schädlinge abtötet, die auf den behandelten Pflanzen zu fressen versuchen.

Als Fraßgifte sind die Pyrrolverbindungen der Formel I besonders zur Bekämpfung von Landgastropoden geeignet, da sie sich zur Formulierung in Ködern eignen, die in den Lebensraum der Landgastropoden eingebracht werden können. Dies ermöglicht die Bekämpfung solcher Schädlinge auf leichte Art und Weise, so daß Herstellen, Sprühen und Reinigen der Pflanzensprühausrüstung nicht mehr erforderlich sind. Köderformulierungen sind besonders gut für den Einsatz durch Heimgärtner geeignet, sind aber gleichermaßen wirksam, wenn sie in großem Maßstab zur Nutzpflanzenbehandlung durch Bauern angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Pyrrolcarbonitrile und Nitropyrrole können auf verschiedenen synthetischen Wegen hergestellt werden.

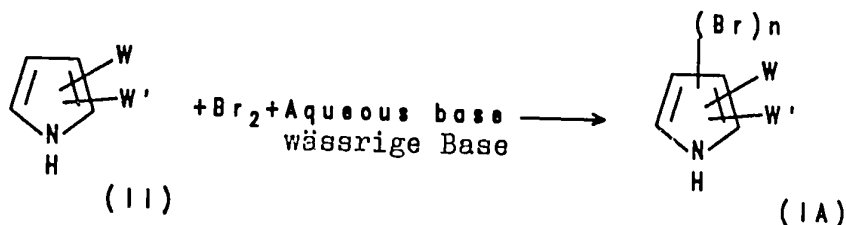
So können zum Beispiel halogensubstituierte Nitropyrrole, halogensubstituierte Pyrrolcarbonitrile und halogensubstituierte Nitropyrrolcarbonitrile der Formel I durch Halogenation des entsprechenden, durch Formel II dargestellten Nitropyrrols, Pyrrolcarbonitrils oder Nitropyrrolcarbonitrils hergestellt werden.



(II),

worin W CN oder NO₂ ist und W' Wasserstoff oder CN ist.

Die Bromierung eines Pyrrols der Formel II wird allgemein durch Auflösen des Pyrrols der Formel II in einer verdünnten wäßrigen Base wie wäßrigem Natriumhydroxid, wäßrigem Kaliumhydroxid oder ähnlichem und Behandeln des so hergestellten Reaktionsgemischs mit mindestens zwei bis drei Äquivalenten Brom erreicht. Die Reaktion läßt sich wie folgt darstellen:



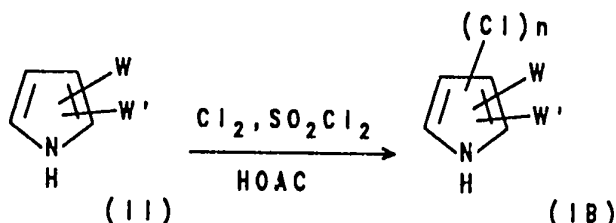
worin W CN oder NO₂ ist; W' Wasserstoff oder CN ist und n die ganze Zahl 3 darstellt, wenn W' Wasserstoff ist, bzw. die ganze Zahl 2, wenn W' CN ist. Wenn gewünscht, kann das so hergestellte bromierte Nitropyrrol, Pyrrolmono- oder -dicarbonitril oder Nitropyrrolcarbonitril in einer verdünnten wäßrigen Base wiederaufgelöst und danach mit einer Mineralsäure wie Salzsäure azidifiziert werden, um das bromierte Pyrrol oder Pyrrolcarbonitril in hoher Reinheit zu bekommen.

Es ist auch gefunden worden, daß die Bromierung eines Pyrrols der Formel II dadurch erreicht werden kann, daß dieses Pyrrol der Formel II in einem organischen Lösungsmittel wie Chloroform, Methylenchlorid, Dioxan, Tetrahydrofuran (THF) oder ähnlichem aufgelöst und mit Brom oder N-Bromsuccinimid vermischt wird, das vorzugsweise in dem gleichen organischen

Lösungsmittel aufgelöst wird, das zum Auflösen des Pyrrols der Formel II verwendet worden ist. Durch vorsichtiges Erwärmen des Reaktionsgemischs kann die Bromierungsreaktion erleichtert werden.

Da die obigen Reaktionen eine Vielzahl von bromierten Nitropyrrolen, bromierten Pyrrolmono- und -dicarbonitrilen und bromierten Nitropyrrolcarbonitrilen ergeben, die definitionsgemäß Pyrrole der Formel I, aber auf bromierte Produkte beschränkt sind, sind sie in der oben dargestellten Reaktion als Produkte der Gruppe IA identifiziert.

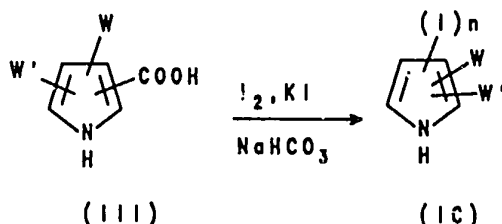
Die Chlorierung eines Pyrrols der Formel II wird leicht durch Reaktion des Pyrrols der Formel II mit ca. 2 bis 3 Äquivalenten eines Chlorierungsmittels wie Chlor, Sulfurylchlorid oder ähnlichem in Gegenwart einer organischen Säure wie Essigsäure oder Eisessig erreicht. Bei Verwendung von Sulfurylchlorid wird die Reaktion im allgemeinen bei einer Temperatur unterhalb von ca. 40°C und vorzugsweise zwischen 0 und 30°C durchgeführt. Die Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



worin W CN oder NO₂ ist; W' Wasserstoff oder CN ist und n die ganze Zahl 3 darstellt, wenn W' Wasserstoff ist, und die ganze Zahl 2 darstellt, wenn W' CN ist.

Die Chlorierung des Pyrrols der Formel II kann auch durch Reaktion dieses Pyrrols der Formel II mit t-Butylhypochlorit oder Natriumhypochlorit in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei verminderten Temperaturen erreicht werden. Die in der obigen Reaktion beschriebenen Pyrrole der Gruppe IB sind chlorierte Nitropyrrole, chlorierte Mono- und Dicarbonitrile und chlorierte Nitropyrrolcarbonitrile, wie sie durch die Formel I definiert sind, allerdings auf chlorierte Produkte beschränkt sind. Als solche werden sie hierin als Produkte der Gruppe IB identifiziert.

Die Bildung der Iodnitropyrrole, der Di- und Triiodpyrrolcarbonitrile oder der Iodnitropyrrolcarbonitrile kann durch Iodierung einer entsprechend substituierten Nitropyrrolcarbonsäure, Mono- oder Dicyanopyrrolcarbonsäure oder einer Cyano- und Nitro(substituierten)pyrrolcarbonsäure entsprechend der Formel III, die in einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallcarbonats oder -bicarbonats aufgelöst wird, erreicht werden. In dieser Reaktion wird die wäßrige Carbonatlösung des Pyrrols der Formel II mit einer wäßrigen Lösung aus Iod und Kaliumiodid behandelt und schließend auf eine Temperatur von ca. 50°C bis 100°C erhitzt. Beim Abkühlen erhält man das Iodpyrrol der Formel IC. Die Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:

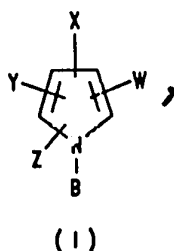


worin W CN oder NO₂ ist; W' Wasserstoff oder CN ist und n die ganze Zahl 3 ist, wenn W' Wasserstoff ist, und die ganze Zahl 2 ist, wenn W' CN ist.

Obwohl die oben dargestellten Produkte der Formel IC alle von der für die Formel I festgelegten Definition erfaßt werden, stellt die obige Reaktion nur iodsubstituierte Nitropyrrole, iodsubstituierte Mono- und Dicarbonitrile oder iodsubstituierte Nitropyrrolcarbonitrile zur Verfügung; folglich werden die Produkte dieser Reaktion durch die Formel IC bezeichnet.

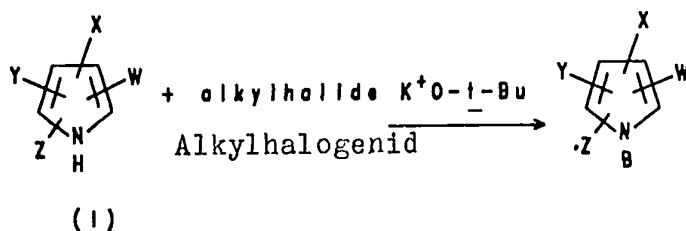
Produkte der Formel I, worin X, Y und/oder Y und Z durch zwei unterschiedliche Halogenatome dargestellt werden, können hergestellt werden, indem zunächst ein oder zwei Äquivalente eines geeigneten Halogenierungsmittels in ein Pyrrol der Formel II eingeleitet werden, dem eine Abtrennung des mono- oder dihalogenierten Pyrrols und anschließend die Zugabe von zusätzlichen ein oder zwei Äquivalenten eines zweiten Halogenierungsmittels unter Bildung des tetrasubstituierten Pyrrols der Formel I folgen.

Die Herstellung von B-substituierten Halogennitropyrrolen, Halogenpyrrolcarbonitrilen und Halogennitropyrrolcarbonitrilen der Formel I kann durch die Reaktion des entsprechend substituierten Pyrrols der Formel I, worin B Wasserstoff ist, mit einem Alkylierungs- oder Acylierungsmittel in Gegenwart eines Alkalimetallalkoxids oder -hydrids erreicht werden. Die Herstellung des B-substituierten Pyrrols der Formel I schließt speziell die Reaktion des Pyrrols der Formel I



worin B Wasserstoff ist und W, X, Y und Z der Beschreibung in der obigen Formel I entsprechen, mit einem entsprechenden Alkylierungsmittel wie C₁-C₆-Alkylhalogenid, in dem die Alkylgruppe gerade oder verzweigt ist und wahlweise substituiert ist mit einem bis drei Halogenatomen, einer Hydroxy-, einer Cyan-, einer C₁-C₄-Alkoxy-, einer C₁-C₄-Alkylthio-, einer Phenylgruppe,

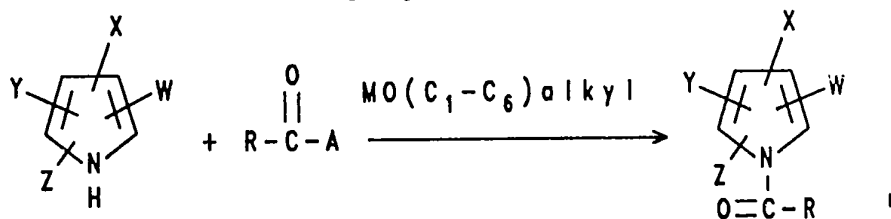
wahlweise substituiert mit einem bis drei Halogenatomen oder einer Benzyloxygruppe, wahlweise substituiert mit einem bis drei Halogenatomen, und einem Alkalimetallalkoxid wie Natrium- oder Kalium-t-butoxid ein. Diese Reaktion liefert ein Halogennitropyrrol, Halogenpyrrolmono- oder -dicarbonitril oder Halogennitropyrrolcarbonitril mit den gleichen Substituenten wie der Ausgangsstoff, aber zusätzlich am Stickstoff substituiert mit einer C₁-C₆-Alkylgruppe, die wahlweise substituiert ist, wie oben beschrieben ist. Die Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



In einer ähnlichen Reaktion wird das Alkylhalogenid durch Cyanogenbromid ersetzt, so daß das halogensubstituierte Nitropyrrol, Halogenpyrrolcarbonitril oder Halogennitropyrrolcarbonitril mit einem Carbonitril anstelle einer Alkylgruppe am Stickstoff entsprechend der Formel I entsteht. Verbindungen der Formel IA, IB und IC können ebenfalls nach der obigen Verfahrensweise alkyliert werden, indem eine Verbindung nach der Formel IA, IB oder IC für das Pyrrol der Formel I eingesetzt wird, worin W, X, Y und Z Substituenten, wie oben beschrieben, darstellen und B Wasserstoff ist.

Das oben beschriebene Alkylierungsverfahren der halogensubstituierten Pyrrole der Formel I, IA, IB und IC, in denen B Wasserstoff ist, kann auch auf die Herstellung von Halogenpyrrolen der Formel I mit einem N-C₂-C₆-Alkenyl- oder N-C₃-C₆-Alkynylsubstituenten angewendet werden. Diese N-Substitution erreicht man, indem einfach das C₁-C₆-Alkylhalogenid in der oben beschriebenen Reaktion durch ein C₂-C₆-Alkenylhalogenid oder C₃-C₆-Alkynylhalogenid ersetzt wird.

Auf ähnliche Weise kann die Herstellung von N-acylierten Halogennitropyrrolen, Halogenpyrrolcarbonitrilen und Halogennitropyrrolcarbonitrilen durch die Reaktion eines entsprechend substituierten Pyrrols der Formel I, worin B Wasserstoff ist, mit einem Acylierungsmittel in Gegenwart eines Alkalimetallalkoxids erreicht werden. Es können Acylierungsmittel wie C₁-C₆-Alkyl- oder C₂-C₆-Alkenylsäurechlorid, substituiertes C₁-C₆-Alkyl- oder C₂-C₆-Alkenylsäurechlorid, Benzoylchlorid, substituiertes Benzoylchlorid, Phenylchlorformyl, substituiertes Phenylchlorformyl, C₁-C₆-Alkyl- oder C₂-C₆-Alkenylchlorformyl, substituiertes C₁-C₆-Alkyl- oder C₂-C₆-Alkenylchlorformyl, N-substituiertes Carbamoylchlorid u. ä. angewendet werden. Die Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



worin A Halogen ist, M ein Alkalimetall ist und W, X, Y, Z und R der obigen Beschreibung für die Formel I entsprechen.

Die Herstellung von (Trifluormethyl)pyrrolcarbonitrilen und die Umwandlung derselben in Dihalogen(trifluormethyl)pyrrolcarbonitrilen und alkylierten Dihalogen-N-(trifluormethyl)-pyrrolcarbonitrilen kann durch Mischen einer Dispersion Natriumhydrid in Tetrahydrofuran mit einer Lösung aus Ethyltrifluoracetat und 3-Cyanopropionaldehyddiethylacetal in Tetrahydrofuran erreicht werden. Die stattfindende Reaktion ergibt 3-Trifluoracetyl-3-cyanopropionaldehyddiethylacetal, das dann unter Bildung des 3-Trifluoracetyl-3-cyanopropionaldehyds mit Oxalsäuredihydrid in Wasser erhitzt wird. Das so hergestellte Aldehyd wird dann in Eisessig aufgelöst, und die entstehende Lösung wird unter Bildung des 2-(Trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitrils mit Ammoniumacetat behandelt. Die Halogenierung des obenerwähnten (Trifluormethyl)pyrrolcarbonitrils kann dann durch die Reaktion dieses (Trifluormethyl)pyrrolcarbonitrils mit N-Bromsuccinimid oder N-Chlorsuccinimid in Gegenwart von Tetrahydrofuran erreicht werden, wobei das Dihalogen(trifluormethyl)pyrrolcarbonitril entsteht. Die Alkylierung oder Acylierung dieses Dihalogen(trifluormethyl)pyrrolcarbonitrils mit einem Alkylhalogenid oder Acylhalogenid in Gegenwart von Kalium-t-butoxid und Tetrahydrofuran ergibt das N-alkylierte (oder N-acylierte) Dihalogen(trifluormethyl)pyrrolcarbonitril. Andere Methoden zur Herstellung der halogensubstituierten Nitropyrrole, halogensubstituierten Pyrrolcarbonitrile, halogensubstituierten Nitropyrrolcarbonitrile der Formel I und der N-substituierten Derivate davon werden aus den nachfolgend angeführten Beispielen deutlich.

Die erfindungsgemäßen Pyrrole der Formel I, die halogensubstituierte Nitropyrrole, halogensubstituierte Pyrrolcarbonitrile, halogensubstituierte Nitropyrrolcarbonitrile und die N-substituierten Derivate davon einschließen, sind zur Bekämpfung von Insekten, Milben und Mollusken, insbesondere Mollusken der Klasse der Gastropoden, zu denen Schnecken mit und ohne Gehäuse, Kaurischnecken und Napfschnecken gehören, wirksam. Diese Verbindungen sind auch zum Schutz von wachsenden und abgeernteten Pflanzen und Feldfrüchten vor dem Angriff durch diese Schädlinge wirksam.

Zur Erreichung einer solchen Bekämpfung bzw. Pflanzenschutz ist ein Wasser- oder Flüssigspray, das von ca. 10ppm bis 10000ppm, vorzugsweise ca. 100 bis 5000ppm eines Pyrrolcarbonitrils oder Nitropyrrols der Formel I enthält und auf Pflanzen, Feldfrüchte oder den Boden bzw. das Wasser, in dem die Pflanzen oder Feldfrüchte wachsen, aufgebracht wird, zum Schutz derselben vor Insekten-, Milben- oder Gastropodenbefall wirksam. Diese Zusammensetzungen sind ebenfalls zum Schutz von Rasen vor dem Befall von Schädlingen wie Larven, Käfern und ähnlichem wirksam. Wirksame Spritzanwendungen für den Schutz von Pflanzen, Feldfrüchten, Rasen u. ä. liefern gewöhnlich ca. 0,125kg/ha bis 4,0kg/ha aktives Pyrrol, obwohl höhere Anwendungsmengen von Pyrrolen der Formel I auch angewendet werden können, wenn dies gewünscht wird.

Es ist auch gefunden worden, daß Pyrrole der Formel I für den Schutz von Pflanzen und Feldfrüchten wirksam sind, wenn sie als Staub, Staubkonzentrat, Köder oder anderes festes Präparat, das ca. 0,125 kg/ha bis 4,0 kg/ha aktives Pyrrol auf den Behandlungsort aufbringt, auf die Blätter dieser Pflanzen und/oder den Lebensraum, in dem diese Pflanzen wachsen, aufgetragen werden. Es können auch höhere Mengen Pyrrol in festen Präparaten angewendet werden, sind aber für den Pflanzenschutz bei den beschriebenen Schädlingen gewöhnlich nicht erforderlich.

Es ist des weiteren festgestellt worden, daß eine besonders wirksame Methode zur Bekämpfung von Landgastropoden mit den erfindungsgemäßen Pyrrolen der Formel I darin besteht, den molluskiziden Wirkstoff in Form einer Köderformulierung anzubieten. Diese Köderformulierungen können stark variiert werden, enthalten jedoch im allgemeinen ca. 1 bis 20 Ma.-%, vorzugsweise ca. 5 bis 10 Ma.-% Aktivsubstanz, ca. 40 bis 50 Ma.-% festen genießbaren Nährstoff, ca. 5 bis 10 Ma.-% eine Kohlehydratquelle wie Zucker, Melasse, Stärkezuckersirup aus Mais oder ähnliches, und den Rest der Formulierung, d.h. ca. 30 bis 50 Ma.-% bildet Wasser oder eine andere Verbrauchsflüssigkeit.

Eine bevorzugte Köderformulierung enthält ca. 5 Ma.-% Pyrrol, das in einem Köder dispergiert ist, der zu ca. 46% aus roher Kleie, zu 6 Ma.-% aus Melasse und zu 48 Ma.-% aus Wasser besteht.

Neben Köderformulierungen können die obigen Pyrrole zu Trockenpreßkörnern, fließfähigen Zusammensetzungen, granulierten Pflanzenschutzpräparaten, oberflächenaktiven Pulvern, Stäuben, Staubkonzentraten, Mikroemulsionen, emulgierbaren Konzentraten u.ä. verarbeitet werden, die alle für die Boden-, Wasser- und/oder Blattanwendung geeignet sind und den erforderlichen Pflanzenschutz gewährleisten. Solche Präparate enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen gemischt mit inerten, pharmakologisch zulässigen festen oder flüssigen Verdünnungsmitteln.

Typische oberflächenaktive Pulver-, Staub- und Staubkonzentratpräparate nach dieser Erfindung können hergestellt werden, indem ca. 3 bis 20 Ma.-% der Pyrrolverbindung der Formel I mit ca. 3 bis 20 Ma.-% festem anionischen oberflächenaktiven Stoff zusammen gemahlen werden. Ein geeigneter anionischer oberflächenaktiver Stoff ist ein Dioctylester von Natriumsulfosuccinsäure, speziell der oberflächenaktive Stoff Aerosol OTB[®], der von der American Cyanamid Company vertrieben wird. In solchen Präparaten werden ca. 60 bis 94 Ma.-% inertes festes Streckmittel eingesetzt, z.B. Montmorillonit, Attapulgit, Kreide, Talkum, Kaolin, Diatomeenerde, Kalkstein, Silikate o.ä.

Preßkörner, die für die Boden- oder Wasseranwendung besonders geeignet sind, lassen sich dadurch herstellen, daß in etwa gleichen Mengen, meist ca. 3 bis 20 Teilen, Pyrrol und ein fester oberflächenaktiver Stoff mit ca. 60 bis 94 Teilen Gips zusammen gemahlen werden. Anschließend wird das Gemisch zu kleinen körnigen Teilchen verpreßt, die im allgemeinen der Siebnummer 24/48 oder größer entsprechen.

Andere geeignete feste oberflächenaktive Stoffe, die für die vorliegenden Formulierungen nützlich sind, schließen eine Vielzahl von herkömmlichen anionischen oberflächenaktiven Stoffen sowie nichtionische Blockkopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid ein. Eine Reihe dieser Blockkopolymere, die mit den erfindungsgemäßen Pyrrolen verwendet werden können, werden von der BASF Wyandotte Corporation als Pluronic 10R8[®], 25R8[®], F38[®], F68[®], F77[®] oder F87[®] vertrieben. Die letzteren oberflächenaktiven Stoffe sind besonders für die Herstellung von Preßkörnern wirksam.

Obwohl die erfindungsgemäßen Pyrrole zur Bekämpfung von Insekten, Mollusken und Milben wirksam sind, wenn sie allein angewendet werden, können sie auch in Kombination mit anderen Bioziden, einschließlich anderer Insektizide, Molluskizide und Akarizide, eingesetzt werden. So können die erfindungsgemäßen Pyrrole zum Beispiel wirksam in Verbindung oder in Kombination mit Phosphaten, Carbamaten, Pyrethroiden, Formamidinen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Halogenbenzoylharnstoffen u.ä., einschließlich bakteriellen und viralen Insektiziden, verwendet werden.

Wenn feste Präparate der erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombinationsbehandlungen mit anderen pestiziden Stoffen anzuwenden sind, können die Präparate als ein Gemisch der Komponenten oder hintereinander eingesetzt werden.

Ähnlich können Flüssigpräparate des Pyrrols in Kombination mit anderen Pestiziden tankgemischt werden oder aber separat, nacheinander, als Flüssigsprays eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sind als Erläuterungen der Erfindung dargestellt und sind nicht als Einschränkung der Erfindung zu betrachten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

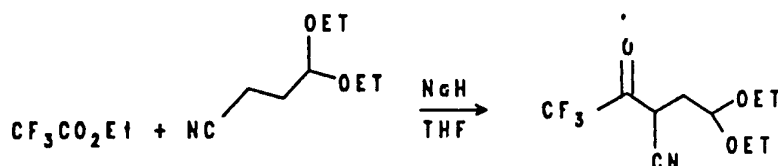
Herstellung von 1-Methyl-5-nitropyrrol-2-carbonitril

Eine Lösung von 300 mg 5-Nitropyrrol-2-carbonitril (2,14 mmol) in 15 ml Aceton wird mit 360 mg Kaliumcarbonat (2,6 mmol) und 0,165 ml Iodmethan (1,6 mmol, 372 mg) versetzt. Das Gemisch wird dann 24 Stunden lang bei Raumtemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser (100 ml) gegossen, und der sich bildende Niederschlag wird aufgefangen, so daß 200 mg 62%iges 1-Methyl-5-nitropyrrol-2-carbonitril mit einem Schmelzpunkt von 86–87°C entstehen.

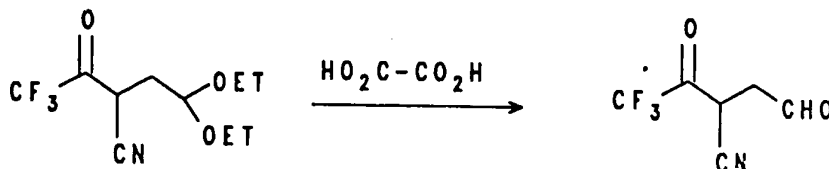
Beispiel 2

Herstellung von 1-Ethoxymethyl-5-nitropyrrol-2-carbonitril

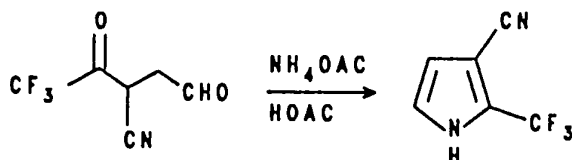
Eine Lösung von 560 mg 5-nitropyrrol-2-carbonitril (4 mmol) in 20 ml trockenem THF wird mit 515 mg Kalium-tert-butoxid (4,6 mmol) versetzt. Nach der Zugabe von 0,45 ml Chlormethylethylether (4,8 mmol) zu dem Gemisch wird das Gemisch 4 Stunden lang verrührt, danach mit Ether (30 ml) und Wasser (50 ml) verdünnt. Die organische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen (20 ml) und über MgSO₄ getrocknet. Nach Verdampfung des Lösungsmittels wird ein rotes Öl (600 mg, 75%) gewonnen: 1-(Ethoxymethyl)-5-nitropyrrol-2-carbonitril. Berechnete Analysenwerte: C, 49,23%; H, 4,65%; N, 21,53%. Ermittelt: C, 49,40%; H, 4,07%; N, 21,30%.

Beispiel 3**Herstellung von 3-Trifluoracetyl-3-cyanopropionaldehyddiethylacetal**

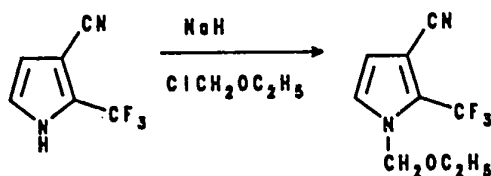
Zu einer 40–45°C warmen Rührsuspension von hexangewaschenem Natriumhydrid (5,5 g einer 60%igen Dispersion, 0,14 mol) in 200 ml getrocknetem Tetrahydrofuran wird tropfenweise eine Lösung aus Ethyltrifluoracetat (15 g, 0,11 mol) und 3-Cyanopropionaldehyddiethylacetal (17 g, 0,11 mol) in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Die zuvor graue Suspension nimmt langsam eine hellbraune Farbe an. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 50–55°C umgerührt, bevor es durch langsame Zugabe von 2-Propanol (15 ml) rasch abgekühlt wird. Die Dreieindampfung der flüchtigen Stoffe ergibt ein dunkles Öl, das mit 150 ml Wasser mit einem pH-Wert von 7 versetzt wird. Nichtumgesetzte Ausgangsstoffe werden leicht entfernt, indem die wäßrige Schicht mit Diethylether (3 × 30 ml) gewaschen wird. Die basische wäßrige Phase wird dann mit 12 N Salzsäure azidifiziert und mit Ethylacetat extrahiert (2 × 100 ml). Die kombinierten organischen Schichten werden einmal mit gesättigtem Natriumcarbonat (40 ml) und einmal mit Salzsole (15 ml) gewaschen, bevor eine Trocknung über Magnesiumsulfat erfolgt. Die Drehverdampfung ergibt ein rötliches Öl, das über Kieselsäuregel unter Verwendung von 4:1 Hexan–Ethylacetat als Eluent blitzchromatografiert wird, so daß das gewünschte Produkt (9 g, 32%) als ein gelbes Öl entsteht.

Beispiel 4**Herstellung von 3-Trifluoracetyl-3-cyanopropionaldehyd**

Ein Gemisch aus dem 2-Trifluoracetylcyanopropionaldehyd-4,4-diethylacetal (5,0 g, 0,02 mol) und Oxalsäuredihydrat (1,2 g, 0,01 mol) in 75 ml Wasser wird 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs wird Natriumbicarbonat (1,7 g, 0,02 mol) und danach 100 ml Ethylacetat hinzugegeben. Die Schichten werden getrennt, und die organische Phase wird einmal mit Sole (15 ml) gewaschen, bevor eine Trocknung über Magnesiumsulfat erfolgt. Die Drehverdampfung ergibt ein dunkles Öl, das unmittelbar in dem nächsten Schritt der Reaktionsfolge eingesetzt wird.

Beispiel 5**Herstellung von 2-(Trifluoromethyl)pyrrol-3-carbonitril**

Das Rohaldehyd (aus dem vorigen Schritt isoliert, 4,5 g) wird aufgelöst in 50 ml Eisessig und danach Ammoniumacetat (1,5 g, 0,02 mol). Das Gemisch wird eine Stunde lang auf 65–70°C erhitzt, kann sich abkühlen und wird dann in 100 ml Wasser gegossen. Der Extraktion mit Ethylacetat (2 × 75 ml) folgt eine Bicarbonatwäsche der kombinierten organischen Phasen, bis keine Säure mehr zurückbleibt. Die rote Lösung wird dann über Magnesiumsulfat getrocknet und zu einem dunklen Öl durch Drehverdampfung eingedampft. Die Reinigung über Kieselsäuregel unter Anwendung von 4:1 Hexan–Ethylacetat als Eluent ergibt das 2-Trifluormethyl-3-cyanopyrrol (0,7 g, 4,3 mmol, 22% aus dem Acetal) als hellgelben Feststoff, Schmelzpunkt 122–124°C.

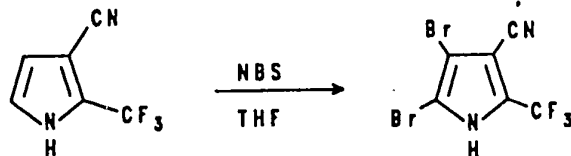
Beispiel 6**Herstellung von 1-(Ethoxymethyl)-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril**

Eine verrührte Lösung 2-Trifluormethyl-3-cyanopyrrol (1,0 g, 6,2 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran wird mit NaH (0,30 g, 7,5 mmol) als einer 60%igen Dispersion in Mineralöl unter Stickstoff bei Raumtemperatur behandelt. Nach 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch tropfenweise mit einer Lösung Chlormethylethylether (0,77 g, 8,1 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran

behandelt, 3 Stunden lang kräftig umgerührt und mit einem Gemisch aus 1 N HCl und Ethylacetat behandelt. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit Sole gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum unter Bildung eines Rückstands eingedampft. Die Blitzchromatographie des Rückstands unter Verwendung von Kieselsäuregel und 3,5:1 Hexan-Ethylacetat ergibt die Titelverbindung als ein hellgelbes Öl (0,83 g, 61%).

Beispiel 7

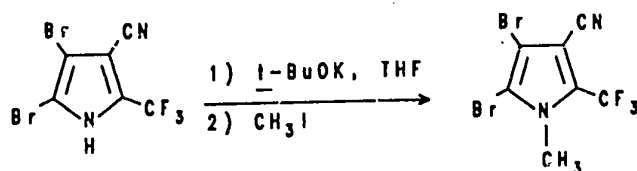
Herstellung von 4,5-Dibrom-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril



Eine Lösung von 2-(Trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril (1,0 g, 6,2 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran wird portionsweise mit N-Bromsuccinimid (2,2 g, 13 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur verrührt, bevor es mit gesättigtem wäßrigem Natriumthiosulfat (5 ml) abgekühlt wird. Wasser (15 ml) und Diethylether (50 ml) werden hinzugegeben, und die Schichten werden getrennt. Die organische Schicht wird mit Sole (10 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Drehverdampfung ergibt einen Rohfeststoff, der unter Verwendung von 2:1 Hexan-Ethylacetat, adaptiert mit Essigsäure (2 ml pro 300 ml Lösungsmittel), als Eluent blitzchromatographiert wird. Das gewünschte 2-Trifluormethyl-3-cyano-4,5-dibrompyrrol (0,8 g, 2,5 mmol) wird als ein hellgelber Feststoff isoliert.

Beispiel 8

Herstellung von 4,5-Dibrom-1-methyl-2-(trifluormethyl)-pyrrol-3-carbonitril

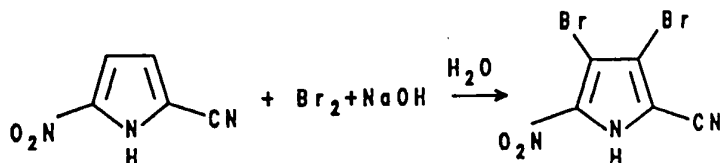


Eine Lösung von 2-Trifluormethyl-3-cyano-4,5-dibrompyrrol (0,5 g, 1,6 mmol) in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran wird portionsweise mit Kalium-*tert*-butoxid (0,2 g, 1,9 mmol) versetzt. Die rosafarbene Lösung wird 20 Minuten lang verrührt, bevor Methyljodid (0,6 g, 4,2 mmol), rein, hinzugegeben wird. Die entstehende Suspension wird 5 Stunden lang verrührt, bevor sie durch die Zugabe von 10 ml Wasser gekühlt wird. Diethylether (50 ml) wird ebenfalls hinzugegeben, und die Schichten werden getrennt. Die organische Phase wird mit Sole (10 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Drehverdampfung ergibt einen Rohfeststoff, der unter Anwendung von 4:1 Hexan-Ethylacetat als Eluent über Kieselsäuregel blitzchromatographiert wird, so daß das N-methylierte Pyrrol (0,4 g, 1,2 mmol, 77%) als ein hellgelber Feststoff (Schmelzpunkt $123\text{--}125^\circ\text{C}$) entsteht.

Für Anwendung der gleichen Verfahrensweise und Einsetzen von Chlormethylethylether als Alkylierungsmittel entsteht 4,5-Dibrom-1-(ethoxymethyl)-2-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril als ein weißer Feststoff (Schmelzpunkt $65\text{--}67^\circ\text{C}$).

Beispiel 9

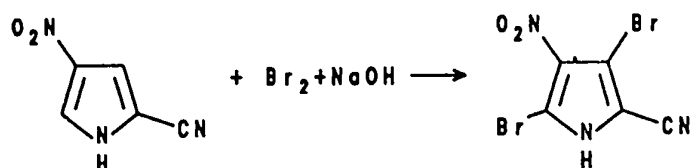
Herstellung von 3,4-Dibrom-5-nitropyrrol-2-carbonitril



Eine Probe 5-Nitropyrrol-2-carbonitril (0,4 g, 0,003 mmol) ist leicht in 10 ml verdünntem Natriumhydroxid (0,4 g, 0,01 mol) löslich. Es wird tropfenweise Brom (0,96 g, 0,006 mmol) hinzugegeben, was zur Ablagerung eines festen Niederschlags führt. Zusätzliches 10%iges Natriumhydroxid wird hinzugegeben, bis der ganze Feststoff aufgelöst ist. Die Lösung wird dann 15 Minuten lang umgerührt, bevor mit verdünnter Salzsäure azidifiziert wird. Der weiße Niederschlag wird aufgefangen und getrocknet. Das Produkt (0,5 g, 56%) hat einen Schmelzpunkt von $181\text{--}186^\circ\text{C}$.

Beispiel 10

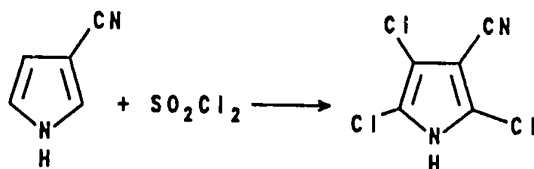
Herstellung von 3,5-Dibrom-4-nitropyrrol-2-carbonitril



4-Nitropyrrol-2-carbonitril (0,6g, 0,0042 mol) ist leicht in 15 ml Wasser, das Natriumhydroxid (0,5g, 0,012 mol) enthält, löslich. Es wird tropfenweise Brom (1,34g, 0,008 mol) hinzugegeben, was zur Bildung eines festen Niederschlags führt. Danach wird Natriumhydroxid (10%ige Lösung) hinzugegeben, bis der Feststoff aufgelöst ist. Die entstehende Lösung wird 15 Minuten lang verrührt, bevor sie mit verdünnter Salzsäure azidifiziert wird. Der weiße Niederschlag (1,0g, 83%) hat einen Schmelzpunkt von 170–175°C. Berechnet für $C_5HBr_2N_3O_2$: C, 20,35; H, 0,33; N, 14,24; Br, 54,20. Ermittelt: C, 20,72; H, 0,23; N, 14,16; Br, 53,50.

Beispiel 11

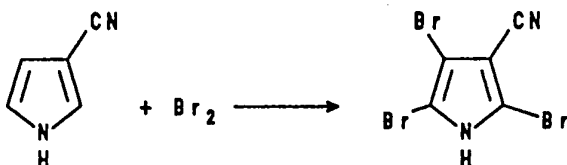
Herstellung von 2,4,5-Trichlorpyrrol-3-carbonitril



Ein verrührtes Gemisch von 1,50g (16,3 mmol) Pyrrol-3-carbonitril in 50 ml Eisessig wird schnell tropfenweise mit 4,1 ml (51,0 mmol) Sulfurylchlorid mit Hilfe einer Spritze durch eine Gummischleifwand versetzt. Bei dieser Zugabe steigt die Temperatur des Reaktionsgemischs von ca. 22°C auf 32°C. Das Gemisch wird 1,5 Stunden lang verrührt und anschließend mit 100 ml Wasser verdünnt. Die entstehenden Feststoffe werden durch Filtration aufgefangen und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beim Trocknen beträgt 2,23g (70%) eines weißen Feststoffes (Schmelzpunkt > 300°C).

Beispiel 12

Herstellung von 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril

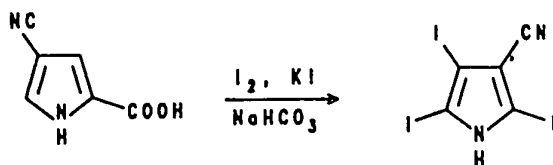


Ein verrührtes Gemisch von 1,50g (16,3 mmol) Pyrrol-3-carbonitril in 20 ml Chloroform wird über ca. 30 Minuten tropfenweise aus einem zusätzlichen Trichter mit einem Gemisch von 2,5 ml (48,5 mmol) Brom in 7,5 ml Chloroform versetzt. Die Temperatur des Gemischs steigt auf 38°C an, und es entsteht ein gummiartiger Feststoff, der die Zugabe von zusätzlichem Chloroform (25 ml) und etwas Erwärmen zur Erreichung eines guten Umrührens erfordert. Das Gemisch wird weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur umgerührt, und das feste Produkt wird durch Filtration aufgefangen und mit Chloroform gewaschen. Die aufgefangenen Feststoffe betragen 4,55g. Das Eindicken des Filtrats bringt weitere 0,58g des Produkts. Die kombinierten Feststoffe werden mit siedendem Methylenchlorid aufgeschwemmt. Beim Abkühlen ergibt die Filtration 3,66g eines hellorangenen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von: 253–255°C. Berechnete Analysenwerte für $C_5HBr_3N_2$: C, 18,26; H, 0,31; N, 8,52; Br, 72,91.

Ermittelt: C, 18,28; H, 0,35; N, 8,52; Br, 72,74.

Beispiel 13

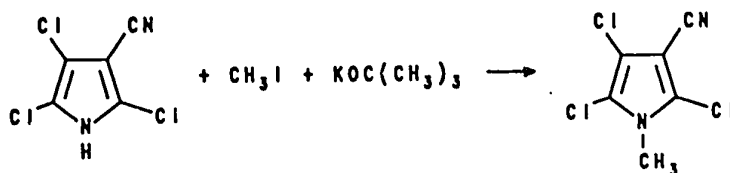
Herstellung von 2,4,5-Triiodpyrrol-3-carbonitril



4-Cyanopyrrol-2-carbonsäure (1,36g, 0,01 mol) wird zu einer warmen Suspension von Natriumcarbonat (16,8g, 0,2 mol) in Wasser (150 ml) gegeben. Nach Auflösen der gesamten Säure wird eine Lösung aus Iod (8,3g, 0,033 mol) und Kaliumiodid (11,0g, 0,066 mol) in Wasser (50 ml) langsam unter Rühren im Verlaufe einer Stunde hinzugegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden lang bei 70–80°C erhitzt und in einem Eisbad abgekühlt und anschließend über Nacht im Kühlschrank gelassen. Die Feststoffe werden aufgefangen, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Blitzsäulenchromatographie auf Kieselsäuregel, eingebettet in Methylenchlorid und eluiert mit 3% Ethylacetat in Methylenchlorid liefert das Produkt als einen gelben Feststoff bei der Kristallisation aus Ethylacetat (0,65g); Schmelzpunkt 257,0–258,0°C.

Beispiel 14

Herstellung von 1-Methyl-2,4,5-trichlorpyrrol-3-carbonitril

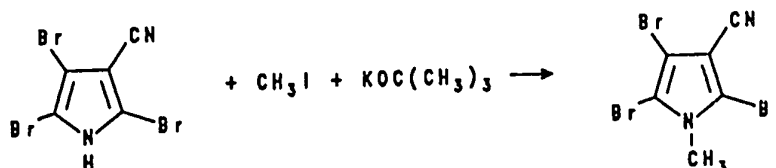


Zu einem verrührten Gemisch aus 0,70 g (6,2 mmol) Kalium-*t*-butoxid in 25 ml trockenem THF wird unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise aus einem Zugabetrichter 1,0 g (5,12 mmol) 2,4,5-Trichlorpyrrol-3-carbonitril in 20 ml trockenem THF über einen Zeitraum von 15 Minuten gegeben. Es bilden sich Feststoffe und nach ca. 3stündigem Umrühren wird das Gemisch mit 100 ml Wasser verdünnt. Das trübe Gemisch wird zweimal mit Ethylacetat extrahiert, und die kombinierten organischen Schichten werden nacheinander mit verdünnter NaOH, Wasser und gesättigter Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das organische Gemisch unter Bildung von 0,99 g eines Feststoffes von gebrochenem Weiß gefiltert und unter Vakuum eingedickt. Die Reinigung durch Chromatografie auf Kieselsäuregel unter Verwendung von Methylchlorid ergibt 0,68 g eines gelblich-weißen Feststoffs, der mit Hexan aufgeschwemmt wird und durch Filtration zurückgewonnen wird; Schmelzpunkt 110–114°C. Berechnete Analysenwerte für $C_6H_3Cl_3N_2$: C, 34,40; H, 1,44; N, 13,38; Cl, 50,78.

Ermittelt: C, 34,25; H, 1,50; N, 13,36; Cl, 50,88.

Beispiel 15

Herstellung von 1-Methyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril

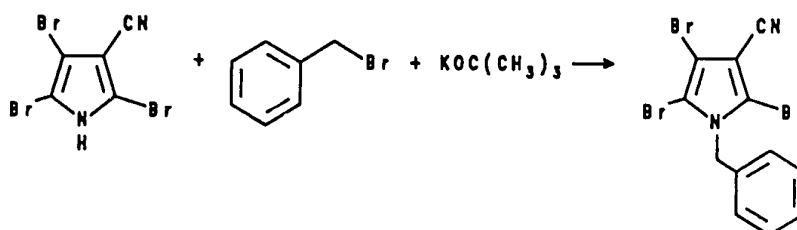


Zu einem verrührten Gemisch aus 0,87 g (7,75 mmol) Kalium-*t*-butoxid in 30 ml trockenem THF werden unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise aus einem Trichter 2,10 g (6,39 mmol) 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Nach 15 Minuten werden mit einer Spritze 0,64 ml (10,3 mmol) Methyljodid über 2 Minuten hinzugegeben. Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur wird das Gemisch mit 100 ml Wasser und 75 ml Ethylacetat verdünnt. Die abgetrennte Wasserphase wird wieder mit Ethylacetat extrahiert, und die kombinierten organischen Schichten werden mit verdünntem Natriumhydroxid, Wasser und gesättigter Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Gemisch mit Aktivkohle geschüttelt und gefiltert. Das Eindicken unter Vakuum ergibt einen weißen Feststoff, der mit Hexan aufgeschwemmt wird und unter Bildung der Titelverbindung als einem weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 151–152°C aus Ethylacetat wieder auskristallisiert wird.

Bei Anwendung der gleichen Verfahrensweise und Einsatz von 4,5-Dibrompyrrol-3-carbonitril als Substrat erhält man 1-Methyl-4,5-dibrompyrrol-3-carbonitril als weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 138–139°C.

Beispiel 16

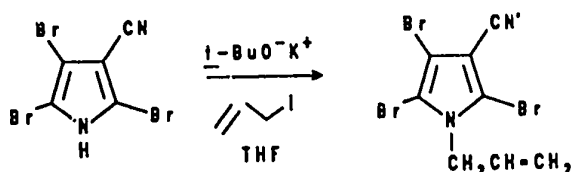
Herstellung von 1-Benzyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril



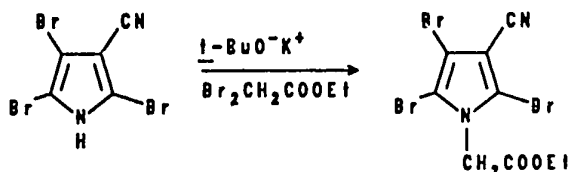
Zu einem verrührten Gemisch aus 1,0 g (3,04 mmol) 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril und 0,68 g (6,1 mmol) Kalium-*t*-butoxid in 30 ml trockenem THF werden unter einer Stickstoffatmosphäre 1,10 ml Benzylbromid hinzugegeben. Das Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt und über Nacht umgerührt. Nach Verdünnung mit 100 ml Wasser und 150 ml Ethylacetat wird das organische Gemisch abgetrennt und mit Salzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingedickt, so daß 2,34 g eines orangefarbenen Öls zurückbleiben. Das Öl wird unter einem Gemisch aus Hexan/Ether von 5:1 verrieben, so daß ein durch Filtration aufgefangener weißer Feststoff entsteht (0,81 g, Schmelzpunkt 100–103°C). Das Filtrat ergibt ein zweites Produkt (0,11 g, Schmelzpunkt 100–103°C).

Beispiel 17

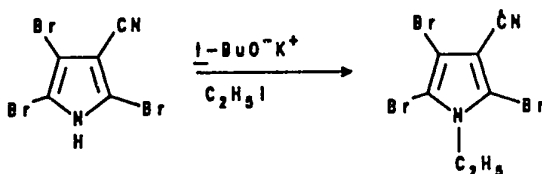
Herstellung von 1-Allyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril



Kalium-*t*-butoxid (0,75 g, 6,7 mmol) wird portionsweise bei Zimmertemperatur zu einer Lösung 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril (2,0 g, 6,1 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 ml) gegeben. Nach 30 Minuten wird Allyljodid (1,12 g, 6,7 mmol) tropfenweise hinzugegeben, und anschließend wird 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung nach der Beschreibung in Beispiel 15 ergibt das Produkt als hellrosa Flüssigkeit (2,1 g).

Beispiel 18**Herstellung von Ethyl-2,4,5-tribrom-3-cyanopyrrol-1-acetat**

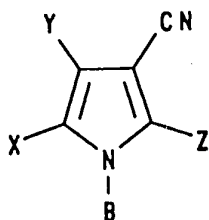
Kalium-t-butoxid (0,75 g, 6,7 mmol) wird portionsweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril (2,0 g, 6,1 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 ml) gegeben. Nach 30 Minuten wird tropfenweise Ethylbromacetat (1,12 g, 6,7 mmol) hinzugegeben, und das Gemisch wird 4–5 Stunden lang bei Raumtemperatur verrührt. Die Aufarbeitung nach der Beschreibung in Beispiel 15 ergibt das Produkt als einen weißen Feststoff (0,42 g) mit einem Schmelzpunkt von 140–143°C.

Beispiel 19**Herstellung von 2,4,5-Tribrom-1-ethylpyrrol-3-carbonitril**

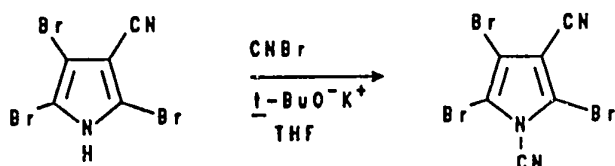
Kalium-t-butoxid (0,75 g, 6,7 mmol) wird portionsweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril (2,0 g, 6,1 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 ml) gegeben. Nach 30 Minuten wird tropfenweise Ethyliodid (1,04 g, 6,7 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 Minuten lang bei Raumtemperatur verrührt und anschließend 90 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird abgekühlt, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Ethylacetat. Die organische Schicht wird mit Wasser und gesättigtem Natriumchlorid gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Die Verdampfung des Lösungsmittels und Kristallisierung aus Ether-Hexan ergibt einen Feststoff, der weiter durch Blitsäulenchromatografie auf Kiesel säuregel, gefüllt mit Methylenchlorid und eluiert mit 3%igem Ethylacetat in Methylenchlorid, gereinigt wird. Die analytisch reine Probe wird schließlich aus Methylenchlorid-Hexan als ein weißer Feststoff (1,55 g) mit einem Schmelzpunkt von 108,5–109,5°C herauskristallisiert.

Beispiel 20**Herstellung von 2,4,5-Tribrom-1-(substituiertes)pyrrol-3-carbonitril**

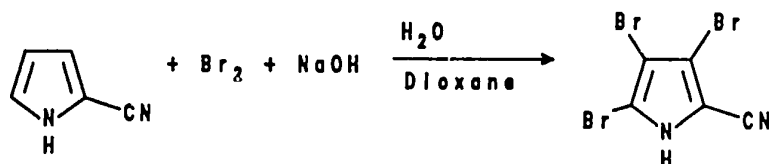
Auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 19 für die Herstellung von 2,4,5-Tribrom-1-ethylpyrrol-3-carbonitril beschrieben ist, werden unter Verwendung des erforderlichen Cyanotrihalogenpyrrols und eines entsprechenden Alkylierungsmittels die zusätzlichen, nachfolgend dargestellten analogen Verbindungen hergestellt:



X	Y	Z	B	Schmelzpunkt, °C
I	I	I	CH₃	211–214
Cl	Cl	Cl	CH₂C₆H₅	87–91
Br	Br	Br	CH₂C≡CH	113–117
Br	Br	Br	CH₂OC₂H₅	144–147
Br	Br	Br	CH₂CN	136–138
Br	Br	Br	C₁H(CH₃)OCH₃	169–171
Br	Br	Br	CH₂OCOC(CH₃)₃	69–71
Br	Br	Br	CH₂COOC(CH₃)₃	124–126
Br	Br	Br	CH₂-C₆H₄Cl-p	135–140
Br	Br	Br	CH₂-C₆H₃Cl₂-2,4	151–154
Br	Br	Br	CH(CH₂Cl)OC₂H₅	106–108
Br	Br	Br	CH₂OCOCH₃	136–137
Br	Br	Br	CH₂Si(CH₃)₃	110–111

Beispiel 21**Herstellung von 2,4,5-Tribrompyrrol-1,3-dicarbonitril**

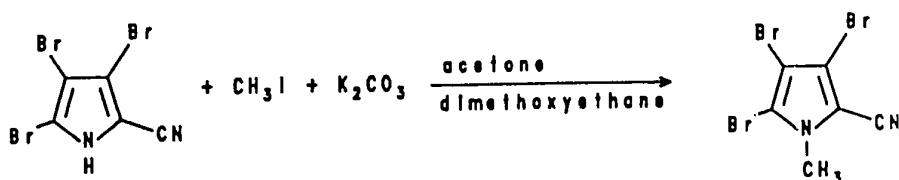
Kalium-*t*-butoxid (614 mg, 5,74 mmol) wird portionsweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril (1,50 g, 4,56 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 ml) gegeben. Nach 15 Minuten wird eine Lösung Cyanogenbromid (177 mg, 5,74 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur über Nacht umgerührt, während sie trübe wird. Das Gemisch wird mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Schicht wird mit Wasser und gesättigtem Natriumchlorid gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Verdampfung des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstands aus dem Ether ergibt einen weißen Feststoff (1,20 g); Schmelzpunkt 195,0–197,5°C.

Beispiel 22**Herstellung von 3,4,5-Tribrompyrrol-2-carbonitril**

Natriumhydroxid (3,2 g, 0,08 mol) wird in 100 ml Wasser aufgelöst, dazu werden 2,6 g (0,027 mol) Pyrrol-2-carbonitril gegeben. Um das Gemisch homogen zu machen, werden einige ml Dioxan hinzugegeben. Danach wird in kleinen Mengen bei 28–35°C unter periodischem Kühlen Brom (12,96 g, 0,081 mol) hinzugegeben. Noch vor Abschluß der Bromzugabe beginnen sich Feststoffe auszufällen. Durch Zusatz von 10% Natriumhydroxid wird das Ganze wieder in Lösung gebracht. Anschließend wird das restliche Brom noch hinzugegeben, und die Lösung wird 15 Minuten lang verrührt, bevor eine Azidifizierung mit verdünnter Salzsäure erfolgt. Der weiße Feststoff (7,4 g, 84%) wird aufgefangen und hat nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 215–218°C.

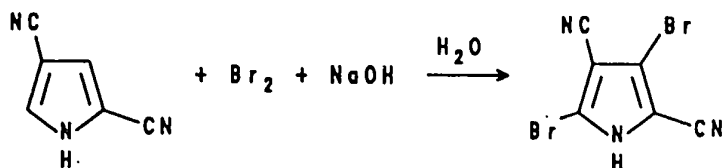
Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{Br}_3$: C, 18,25; H, 0,30; N, 8,51; Br, 72,92.

Ermittelt: C, 18,06; H, 0,37; N, 8,39; Br, 72,72.

Beispiel 23**Herstellung von 3,4,5-Tribrom-1-methyl-pyrrol-2-carbonitril**

3,4,5-Tribrompyrrol-2-carbonitril (1,0 g, 0,003 mol) wird in einem Gemisch aus Aceton und Dimethoxyethan aufgelöst. Kaliumcarbonat (0,45 g, 0,0033 mol) wird hinzugegeben, anschließend Methyljodid (0,478 g, 0,0033 mol). Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur umgerührt wurde, wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und gefiltert. Der Filterkuchen wird luftgetrocknet, um die Titelverbindung als einen weißen Feststoff (0,8 g, 80%) mit einem Schmelzpunkt von 115–119°C zu bekommen.

Bei Anwendung der gleichen Verfahrensweise und Einsetzen von Propargylbromid als Alkylierungsmittel erhält man 3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)pyrrol-2-carbonitril als einen gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 95°C–105°C.

Beispiel 24**Herstellung von 3,5-Dibrompyrrol-2,4-dicarbonitril**

Pyrrol-2,4-dicarbonitril (0,5 g, 0,004 mol) ist leicht in 15 ml Wasser, das Natriumhydroxid (0,5 g, 0,012 mol) enthält, löslich. Brom (1,34 g, 0,008 mol) wird dann hinzugegeben, und die Lösung wird 15 Minuten lang verrührt. Durch Dünnschichtchromatographie (90/10 Methylenchlorid/Acetonitril) wird angezeigt, daß die Reaktion unvollständig ist. Es wird zusätzliches Brom hinzugegeben, und die Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie überwacht. Wenn die Reaktion abgeschlossen ist, wird das Gemisch

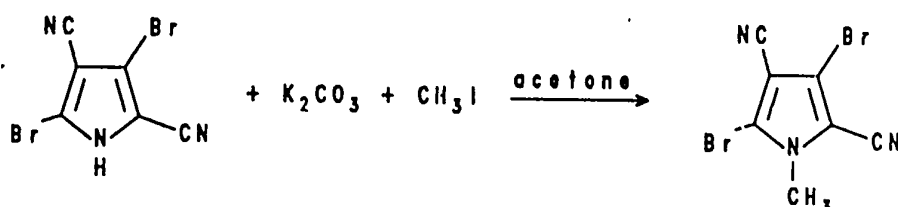
azidifiziert und ein weißer Feststoff wird aufgefangen. Der Feststoff (0,47 g, 40,8%) hat nach Rekristallisation aus Dichlormethan (30 ml) einen Schmelzpunkt von 227–232°C.

Berechnet für $C_6HBr_2N_3$: C, 26,20; H, 0,36; N, 15,28; Br, 58,15.

Ermittelt: C, 26,25; H, 0,58; N, 15,17; Br, 58,35.

Beispiel 25

Herstellung von 3,5-Dibrom-1-methylpyrrol-2,4-dicarbonitril



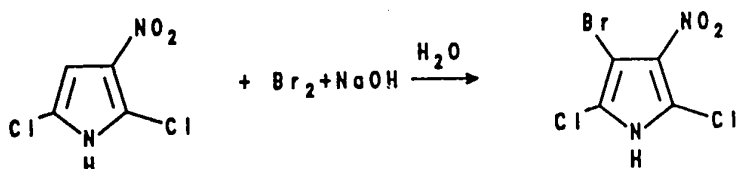
Eine Probe 3,5-Dibrompyrrol-2,4-dicarbonitril (1,0 g, 0,0036 mol) ist leicht in 20 ml Aceton löslich. Wasserfreies Kaliumcarbonat (0,64 g, 0,008 mol) wird hinzugegeben, und während des Umrührens des Breis wird Methyljodid (0,68 g, 0,0047 mol) hinzugegeben. Die Reaktion kann durch DSC verfolgt werden. Wenn die Reaktion abgeschlossen ist, wird das Gemisch unter Ausfällen eines weißen Feststoffs in Wasser gegossen. Das Produkt (0,77 g, 74%) hat einen Schmelzpunkt von 175–178°C.

Berechnet für $C_7H_3Br_2N_3$: C, 29,08; H, 1,04; N, 14,54; Br, 55,33.

Ermittelt: C, 29,09; H, 1,42; N, 14,48; Br, 54,95.

Beispiel 26

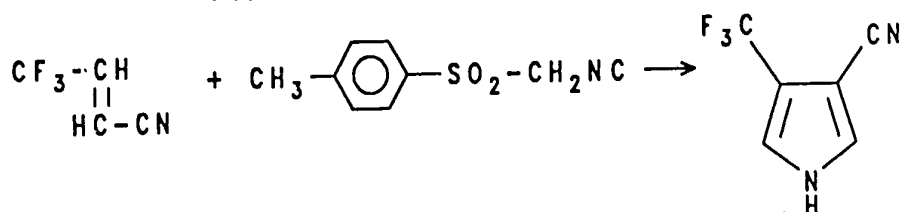
Herstellung von 3-Brom-2,5-dichlor-4-nitropyrrol



Die Titelverbindung kann durch Auflösen einer Probe 2,5-Dichlor-3-nitropyrrol (0,54 g, 0,003 mol) in 10 ml verdünntem Natriumhydroxid (0,25, 0,006 mol) und Zugabe von Brom (0,48 g, 0,003 mol) hergestellt werden. Wenn vor Abschluß der Bromzugabe Feststoff ausfällt, kann zusätzliche Säure hinzugegeben werden. Nach Beendigung der Zugabe kann die Lösung zum Ausfällen des gewünschten Produkts mit verdünnter Salzsäure azidifiziert werden.

Beispiel 27

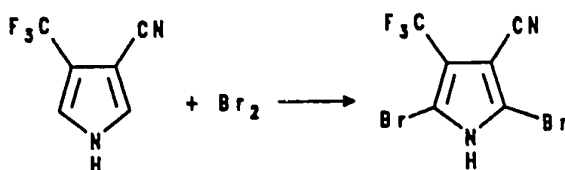
Herstellung von 4-(Trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril



Ein Gemisch aus p-Tolylsulfonylmethylisocyanid (0,72 g, 3,2 mmol) und Natriumhydrid (0,09 g, 3,8 mmol) in wasserfreiem Ethylether wird über einen Zeitraum von 35 Minuten tropfenweise mit einer Lösung aus 4,4-Trifluorocrotonitril (0,38 g, 3,2 mmol) in Ether und Dimethylsulfoxid behandelt, 20 Minuten lang bei Raumtemperatur verrührt und mit Wasser gekühlt. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden kombiniert, mit Sole gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter Bildung eines orangefarbenen festen Rückstands unter Vakuum eingedickt. Der Rückstand wird unter Verwendung von Kieselsäuregel und 100:100:1 Petroleumäther:Ethylether:Essigsäure mit anschließenden 100% Methylenchlorid blitzchromatographiert, so daß sich das Titelprodukt als ein weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 96–97°C bildet.

Beispiel 28

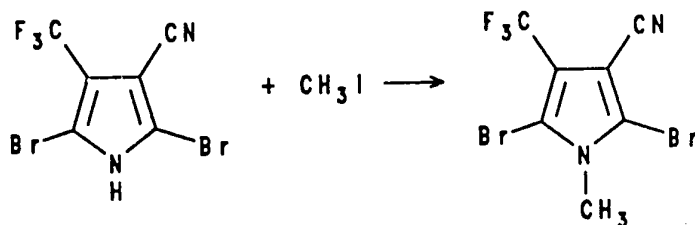
Herstellung von 2,5-Dibrom-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril



Ein Gemisch aus 4-(Trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril (0,10g, 0,63 mmol) und Natriumacetat (0,2g, 2,4 mmol) in Essigsäure wird tropfenweise mit einer Lösung von Brom (0,23g, 1,4 mmol) in Essigsäure behandelt, 6 Stunden lang bei 25°C umgerührt und in eine wäßrige Metabisulfitlösung gegossen. Das entstehende Gemisch wird gefiltert, und der Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet, so daß die Titelverbindung als ein weißer Feststoff (0,11g, 58%) mit einem Schmelzpunkt von 198–200°C entsteht.

Beispiel 29

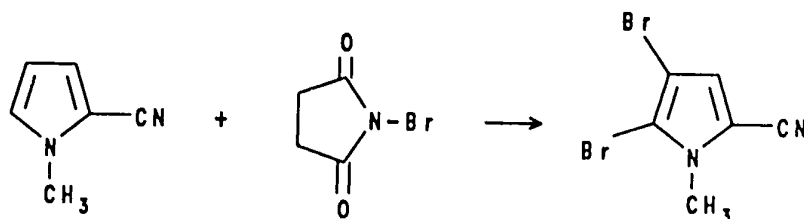
Herstellung von 2,5-Dibrom-1-methyl-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril



Eine Lösung von 2,5-Dibrom-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril (0,10g, 0,30 mmol) in Tetrahydrofuran wird mit festem Kalium-*t*-butoxid (0,053g, 0,49 mmol) behandelt, eine Stunde lang bei 25°C umgerührt, tropfenweise mit Methyljodid (0,067g, 0,47 mmol) behandelt, zwei Stunden lang bei 25°C und eine Stunde lang bei 50°C umgerührt und mit Wasser und Ether verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird nacheinander mit Wasser und Sole gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum eingedickt, so daß die Titelverbindung als weißer Feststoff (0,09g) mit einem Schmelzpunkt von 101–104°C gebildet wird.

Beispiel 30

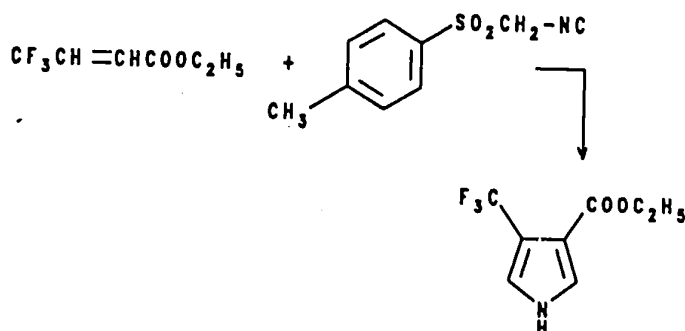
Herstellung von 4,5-Dibrom-1-methylpyrrol-2-carbonitril



Eine Lösung 1-Methylpyrrol-2-carbonitril (1,06g, 0,01 mol) in Tetrahydrofuran wird bei 25–30°C mit N-Bromsuccinimid (5,34g, 0,03 mol) behandelt, 18 Stunden lang bei 25°C umgerührt und unter Vakuum zur Bildung eines Rückstands eingedickt. Die Rekristallisation aus Ethanol/Wasser ergibt die Titelverbindung als einen grauen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 104 bis 105°C.

Beispiel 31

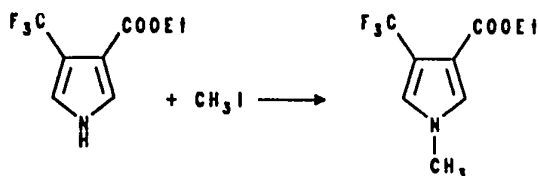
Herstellung von Ethyl-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carboxylat



Eine Lösung von Kalium-*t*-butoxid (8,11g, 0,075 mol) in Tetrahydrofuran wird bei –60°C tropfenweise mit einem Gemisch aus Ethyl-4,4,4-trifluorocrotonat (10,5g, 0,063 mol) und *p*-Tolylsulfonylmethylisocyanid (12,2g, 0,063 mol) in Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von einer Stunde behandelt, bei –60°C 30 Minuten lang umgerührt, sie kann sich auf Raumtemperatur abkühlen und wird mit Wasser rasch abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird mit Ether und Ethylacetat extrahiert. Die kombinierten Extrakte werden mit Sole gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und unter Bildung eines festen Rückstandes unter Vakuum eingedickt. Die Rekristallisation aus 1,2-Dichlorethan ergibt die Titelverbindung als einen hellbraunen Feststoff (7,3g, 56%) mit einem Schmelzpunkt von 163–164°C.

Beispiel 32

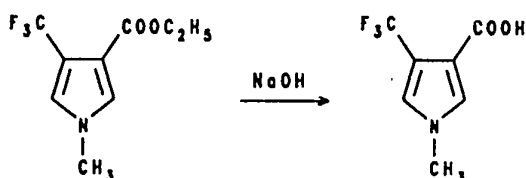
Herstellung von Ethyl-1-methyl-4-(trifluormethyl)-pyrrol-3-carboxylat



Eine Lösung Kalium-t-butoxid (4,5 g, 0,04 mol) in Tetrahydrofuran wird tropfenweise mit einer Lösung Ethyl-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carboxylat (8,3 g, 0,04 mol) in Tetrahydrofuran bei 20–25°C über einen Zeitraum von 20 Minuten behandelt, 30 Minuten lang umgerührt, tropfenweise mit Methyljodid (5,7 g, 0,04 mol) behandelt, über einen Zeitraum von 24 Stunden bei Raumtemperatur behandelt und in Wasser gegossen. Das entstehende Gemisch wird mit Ether extrahiert, und die kombinierten Extrakte werden mit Sole gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und unter Bildung eines braunen Ölrückstandes unter Vakuum eingetrocknet. Der Rückstand wird unter Anwendung einer Kugelrohr-Destillationsapparatur unter Bildung eines gummiartigen Feststoffs bei 80–85°C/0,2 mm Hg destilliert. Der Feststoff wird mit Hilfe von Ether und basischer Tonerde unter Bildung der Titelverbindung als einem klaren Öl (6,37 g, 72 %), das durch NMR und Elementaranalysen nachgewiesen wird, gereinigt.

Beispiel 33

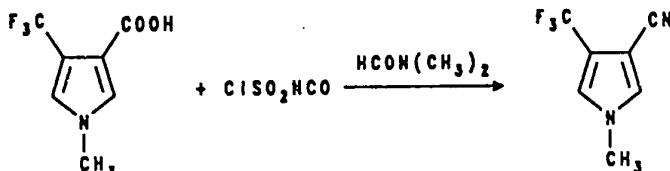
Herstellung von 1-Methyl-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonsäure



Ein Gemisch aus Ethyl-1-methyl-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carboxylat (4,4 g, 0,02 mol) und 4 N Natriumhydroxid (5 ml, 0,02 mol) in Ethanol wird 24 Stunden lang bei Raumtemperatur verrührt, mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit 10%iger HCl azidifiziert und gefiltert. Der Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 45°C unter Bildung der Titelverbindung als einem Feststoff von gebrochenem Weiß (2,4 g, 62 %) mit einem Schmelzpunkt von 210–212°C getrocknet.

Beispiel 34

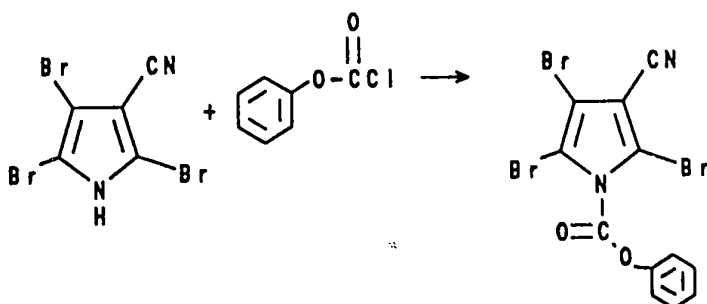
Herstellung von 1-Methyl-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonitril



Ein Gemisch aus 1-Methyl-4-(trifluormethyl)pyrrol-3-carbonsäure (1,93 g, 0,01 mol) in Acetonitril wird bei 40–45°C tropfenweise mit Chlorsulfonylisocyanat (1,41 g, 0,01 mol) behandelt, 24 Stunden lang auf 40°C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Dimethylformamid (1,46 g, 0,02 mol) behandelt, 8 Stunden lang auf 40°C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, 48 Stunden lang bei Raumtemperatur umgerührt und in Wasser gegossen. Das entstandene Gemisch wird mit Ethylacetat extrahiert. Die Extrakte werden kombiniert, nacheinander mit Wasser und Sole gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und unter Vakuum zur Bildung eines öligen festen Rückstandes eingedickt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen, mit 1%igem wäßrigen Natriumhydroxid gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und zur Bildung eines gelben Ölrückstandes unter Vakuum eingedickt. Durch Kugelrohr-Destillation bei 100–110°C/2 mm Hg erhält man die Titelverbindung als einen weißen Feststoff (0,95 g, 54 %).

Beispiel 35

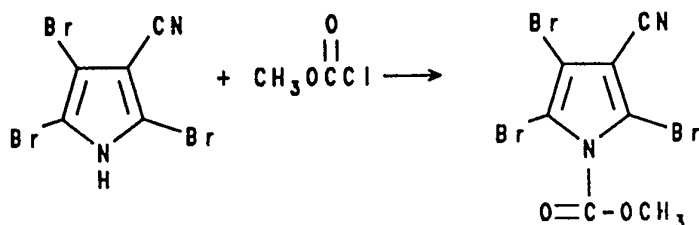
Herstellung von Phenyl-2,3,5-tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat



Ein Gemisch aus 7,0g, 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril und 2,9g Kalium-t-butoxid in Tetrahydrofuran wird mit 13,8g Phenylchlorformat behandelt, 12 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, in Wasser gegossen und gefiltert. Der feste Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen und zur Bildung der Titelverbindung unter Vakuum getrocknet. Eine Probe wird aus einem Gemisch Ethylacetat und Methylcyclohexan unter Bildung farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 128–129°C wieder auskristallisiert.

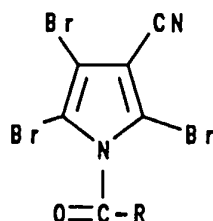
Beispiel 36

Herstellung von Methyl-2,3,5-tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat



Eine Lösung 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril (3,0g, 0,091 mol) in Tetrahydrofuran wird portionsweise bei Raumtemperatur mit Kalium-t-butoxid (1,33g, 0,012 mol) behandelt, 20 Minuten lang verrührt, tropfenweise mit einer Lösung Methylchlorformat (1,29g, 0,014 mol) in Tetrahydrofuran behandelt, 2,5 Tage lang umgerührt, in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die kombinierten Etherextrakte werden mit Sole gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter Bildung eines braunen festen Rückstands unter Vakuum eingedickt. Der Rückstand wird aus Ethylacetat/Hexanen unter Bildung der Titelverbindung als einem hellbraunen Feststoff (1,4g, 39,5%) mit einem Schmelzpunkt von 119,5–122,0°C wieder auskristallisiert.

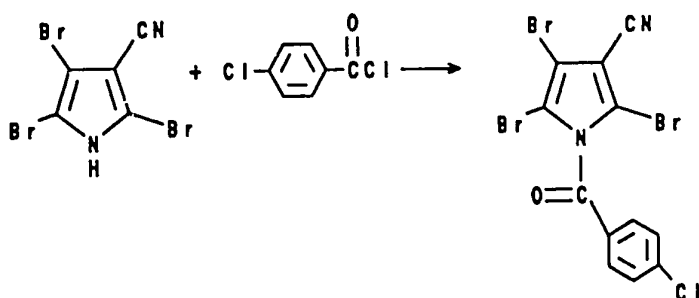
Bei Anwendung der obigen Verfahrensweise unter Einsetzung des entsprechenden Chlorformats werden die folgenden Verbindungen gewonnen:



<u>R</u>	<u>mp °C (Schmelzpunkt)</u>
$\text{OCH}=\text{CH}_2$	112–113
$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	86–89

Beispiel 37

Herstellung von 2,4,5-Tribrom-1-(p-chlorbenzoyl)-pyrrol-3-carbonitril



Ein Gemisch aus 2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril (5,0g, 0,015 mol) und Kalium-t-butoxid (2,0g 0,018 mol) in trockenem Tetrahydrofuran wird 10 Minuten lang bei Raumtemperatur umgerührt, tropfenweise mit einer Lösung p-Chlorbenzoylchlorid (3,25g, 0,018 mol) in Tetrahydrofuran behandelt, 3 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und mit einem Gemisch aus Wasser und Ethylacetat verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Sole gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter Bildung eines hellbraunen festen Rückstands unter Vakuum eingedickt. Die Rekristallisation aus Benzen ergibt die Titelverbindung als einen cremfarbigen Feststoff (2,9g, 41,4%) mit einem Schmelzpunkt von 154–157°C.

Bei Anwendung der obigen Verfahrensweise unter Einsetzung von p-Methoxybenzoylchlorid erhält man 2,4,5-Tribrom-1-(p-methoxybenzoyl)pyrrol-3-carbonitril mit einem Schmelzpunkt von 86–89°C.

Beispiel 38

Insektizide und akarizide Bewertungen von Cyan- und Nitropyrrolen

Bei diesen Versuchen werden unter Einsatz von technischem Material, das in 50:50 Aceton-Wasser-Gemischen aufgelöst wird, Bewertungen durchgeführt. Alle hier angeführten Konzentrationen basieren auf Aktivstoff. Alle Versuche werden in einem Labor durchgeführt, das bei ca. 27°C gehalten wird. Das angewendete Bewertungssystem sieht wie folgt aus:

Bewertungssystem

0 = ohne Wirkung	5 = 56–65%ige Abtötung
1 = 10–25%ige Abtötung	6 = 66–75%ige Abtötung
2 = 26–35%ige Abtötung	7 = 76–85%ige Abtötung
3 = 36–45%ige Abtötung	8 = 86–99%ige Abtötung
4 = 46–55%ige Abtötung	9 = 100%ige Abtötung
R = reduziertes Fressen	

Nachfolgend sind die in den vorliegenden Bewertungen verwendeten Versuchsspezies von Insekten und Milben zusammen mit den spezifischen Prüfverfahren beschrieben.

Spodoptera eridania, Larven der 3. Erscheinungsform, südlicher Heerwurm

Ein Sieva Lima Bohnenblatt von 7–8 cm Länge wird unter 3 Sekunden langem Rühren in die Versuchslösung eingetaucht und zum Trocknen in einen Abzugsschrank gegeben. Das Blatt wird dann in eine 100 mm × 10 mm große Petrischale gegeben, die am Boden ein feuchtes Filterpapier und zehn Raupen der 3. Erscheinungsform enthält. Die Schale wird 5 Tage aufbewahrt, bevor Mortalität, reduziertes Fressen oder eine Beeinträchtigung des normalen Entpuppens beobachtet werden.

Spodoptera eridania, nach 7 Tagen

Die in dem obigen Versuch behandelten Pflanzen wurden 7 Tage unter Hochleistungsleuchten im Gewächshaus gehalten. Diese Leuchten haben die gleiche Wirkung wie ein heiterer sonniger Tag im Juni in New Jersey und werden 14 Stunden am Tag angelassen. Nach 7 Tagen wird von den Blättern eine Probe genommen, die wie im obigen Versuch ausgewertet wird.

Aphis fabae, gemischte Erscheinungsform, Bohnenblattlaus

Töpfe mit einzelnen Kapuzinerpflanzen (*Tropaeolum* sp.) von ca. 5 cm Größe werden einen Tag vor dem Versuch mit ca. 100 bis 200 Blattläusen verseucht. Jeder Topf wird für 2 Umdrehungen eines Drehtisches mit 4 U/min in einem Abzugsschrank unter Verwendung eines Zerstäubers vom Typ 154 DeVilbiss mit der Versuchslösung besprüht. Die Sprühspitze wird ca. 15 cm von der Pflanze weggehalten, und die Sprühdüse wird so ausgerichtet, daß die Pflanzen und die Blattläuse damit vollständig bedeckt werden. Die besprühten Töpfe werden auf weiße Emailleschalen gesetzt und so 2 Tage gehalten. Danach werden Mortalitätsbewertungen vorgenommen.

Tetranychus urticae (P-resistenter Stamm), zweigefleckte Spinnmilbe

Es werden Sieva Lima Bohnenpflanzen mit 7–8 cm großen Primärblättern ausgewählt und bis auf eine Pflanze pro Topf zurückgeschnitten. Es wird ein kleines Stück von einem Blatt abgeschnitten, das von der Hauptkolonie genommen wurde, und auf jedes Blatt der Versuchspflanzen gegeben. Dies geschieht ca. 2 Stunden vor der Behandlung, so daß die Milben auf die Versuchspflanze übergehen und dort Eier ablegen können. Die Größe des abgeschnittenen Stücks wird so verändert, daß man ca. 100 Milben pro Blatt bekommt. Zum Zeitpunkt der Behandlung wird das zur Übertragung der Milben verwendete Blattstück entfernt und vernichtet. Die mit Milben verseuchten Pflanzen werden unter Umrühren 3 Sekunden lang in die Versuchslösung eingetaucht und zum Trocknen in den Abzugsschrank gegeben. Die Pflanzen werden 2 Tage lang aufbewahrt, bevor anhand des ersten Blattes das Abtöten der Elterngeneration bewertet wird. Das zweite Blatt wird weitere 5 Tage auf der Pflanze gehalten, bevor Beobachtungen zum Absterben der Eier und/oder neu entstandener Nymphen angestellt werden.

Diabrotica undecimpunctata howardi, südlicher Maiswurzelwurm der 3. Erscheinungsform

Ein cm³ feines Talkum wird in einem 30 ml großes Weithalsbecherglas mit Schraubdeckel gegeben. 1 ml der entsprechenden Acetonlösung wird auf das Talkum pipettiert, so daß sich 1,25 und 0,25 mg Aktivstoff pro Glas ergeben. Die Gläser werden bis zur Verdampfung des Acetons unter einen leichten Luftstrom gestellt. Das getrocknete Talkum wird aufgelockert, 1 cm³ Hirseseamen werden hinzugegeben, die als Nahrung für die Insekten dienen, und jedes Glas wird mit 25 ml feuchter Erde gefüllt. Das Glas wird verschlossen, und der Inhalt wird auf einem Vortex-Mischer gründlich gemischt. Im Anschluß daran werden zehn Wurzelwürmer der dritten Erscheinungsform in jedes Glas gegeben. Die Gläser werden lose verschlossen, damit für die Larven ein Luftaustausch stattfinden kann. Die Behandlungen dauern 6 Tage an, bevor Mortalitätszählungen vorgenommen werden. Fehlende Larven werden als tot angenommen, da sie sich schnell zersetzen und nicht mehr aufgefunden werden können. Die bei diesem Versuch angewendeten Konzentrationen entsprechen ungefähr 50 bzw. 10 kg/ha.

Die ermittelten Werte sind nachfolgend in Tabelle I aufgeführt. Bei Durchführung von zwei oder mehr Versuchen mit einer gegebenen Verbindung wurde der Durchschnitt der Werte gebildet. Wo keine Versuche durchgeführt worden sind, ist ein Strich (–) gemacht worden.

Tabelle I
Insektizid- und Akarizidbewertungen

Verbindung	Bohnen- blatt- laus 100 ppm	Heerwurm Anfangs- ppm 1 000	100	1 000 ppm d 7 Tage	P-resi- stente Milben ppm 300	100	südl. Mais- wurzelwurm kg/ha 50
2,4,5-Trichlor- pyrrol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	0
2,4,5-Tribrom- pyrrol-3-carbonitril	9	9	6,5	—	8	—	0
2,4,5-Trichlor-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	0	9	4,5	6,5	9	9	0
2,4,5-Tribrom-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	9	9	9	0	9	9	5
2,4,5-Tribrom- pyrrol-1,3-dicarbonitril	8,5	9	9	—	9	9	—
2,4,5-Triiod-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	0	9	—	—	0	—	—
3,4,5-Tribrom- pyrrol-2-carbonitril	9	9	0	9	9	—	—
3,4,5-Tribrom-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	6	9	0	—	9	9	9
3,4-Dibrom-5-nitro- pyrrol-2-carbonitril	0	9	0	—	0	—	0
3,5-Dibrom-4-nitro- pyrrol-2-carbonitril	0	7	0	—	0	—	0
1-Benzyl-2,4,5-trichlor- pyrrol-3-carbonitril	0	3,5	0	—	8,5	9	—
2,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	9	1	—	9	9	—
2,4,5-Tribrom-1-(ethoxy- methyl)-pyrrol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	—
3,5-Dibrompyrrol-2,4- dicarbonitril	0	9	6	0	0	—	0
2,4,5-Triiod- pyrrol-3-carbonitril	5	9	9	7,5	8	7	0
5-Nitropyrrol-2-carbonitril	9	9	0	6	9	9	9
4-Nitropyrrol-2-carbonitril	0	9	0	9	9	8	0
2,4,5-Tribrom-1-ethyl- pyrrol-3-carbonitril	0	9	—	—	9	—	4
1-Allyl-2,4,5-tribrom- pyrrol-3-carbonitril	9	0	—	—	9	—	0
1-Methyl-5-nitro- pyrrol-2-carbonitril	0	4	—	—	—	—	0
1-(Ethoxymethyl)-5-nitro- pyrrol-2-carbonitril	0	0	—	—	—	—	9
Pyrrol-2,4-dicarbonitril	0	9	9	4	0	—	0
2-Chlor-4-nitropyrrol	0	4	—	—	9	0	0
2,5-Dichlor-3-nitropyrrol	0	9	0	—	9	0	6
2,3-Dichlor-4-nitropyrrol	0	9	0	—	9	0	0
2,3,5-Trichlor-4-nitropyrrol	0	9	0	—	9	5	0
3,4,5-Tribrom-1(2-propynyl)- pyrrol-2-carbonitril	9	9	9	0	9	0	9
4,5-Dibrom-1-methyl-2-(tri- fluormethyl)pyrrol-3- carbonitril	—	0	—	—	8	—	—
4,5-Dibrom-2-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	7,5	9	0	9	9	9	9
4,5-Dibrom-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	0	5,5	0	—	8,5	6	0
2,4,5-Tribrom-1-cyanoethyl- pyrrol-3-carbonitril	0	9	—	—	0	—	0
3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)- pyrrol-2-carbonitril	9	9	9	—	9	0	9
1-Methyl-4-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	0	—	—	0	—	0

Fortsetzung von Tabelle I

Verbindung	Bohnen- blatt- laus 100 ppm	Heerwurm Anfangs- ppm 1 000	100	1 000 ppm d 7 Tage	P-resi- stente Milben ppm 300	100	südl. Mais- wurzelwurm kg/ha 50
4,5-Dibrom-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	0	6	0	–	9	6	0
2,3,5-Tribrom-4-cyano- pyrrol-1-acetonitril	0	9	0	–	0	–	0
1-(Ethoxymethyl)-2- (trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	–	0	–	6
2,4,5-Tribrom-1-(1-methoxy- ethyl)pyrrol-3-carbonitril	0	9	9	0	9	8	0
4,5-Dibrom-1-(ethoxymethyl)- 2-(trifluormethyl)pyrrol-3- carbonitril	9	9	9	–	9	9	9
4-(Trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	–	0	–	0
2,5-Dibrom-4-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	9	0	–	9	9	0
2,5-Dibrom-1-methyl-4- (trifluormethyl)-pyrrol-3- carbonitril	0	9	0	–	5	0	9
4-Brom-1-t-butyl- pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	–	0	–	0
2,4,5-Tribrom-1-(hydroxy- methyl)pyrrol-3-carbonitril, Pivalat (Ester)	0	9	–	–	9	–	–
4,5-Dibrom-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	0	9	0	–	9	0	–
4,5-Dibrompyrrol-2- carbonitril	0	9	9	–	9	–	–
4,5-Diiod-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	0	9	0	–	0	–	–

Beispiel 39

Insektizidbewertungen

Es werden Insektizidbewertungen mit Lösungen von Versuchsverbindungen durchgeführt, die in 50:50 Aceton-Wasser-Gemischen aufgelöst oder dispergiert sind. Die Versuchsverbindung ist technisches Material, das in ausreichender Menge in den Aceton-Wasser-Gemischen aufgelöst oder dispergiert ist, um die in Tabelle II angegebenen Konzentrationen zu bekommen. Das angewendete Bewertungssystem ist das gleiche Bewertungssystem, das in Beispiel 25 beschrieben ist. Die angewendeten Verfahrenswesen sind nachstehend für die Auswertung bei den spezifischen Insektenarten beschrieben. Wo zwei oder mehr Versuche unter Verwendung der gleichen Verbindung durchgeführt werden, ist der Durchschnitt der Versuchsergebnisse angegeben.

Empoasca abrupta, westl. Kartoffelblatttheuschrecke, ausgew.

Ein Sieva lima Bohnenblatt von ca. 5 cm Länge wird unter Rühren 3 Sekunden lang in die Versuchslösung eingetaucht und zum Trocknen in einen Abzugsschrank gegeben. Das Blatt wird dann in eine 100 mm × 10 mm große Petrischale gegeben, die am Boden ein feuchtes Filterpapier enthält. Etwa 10 ausgewachsene Blatttheuschrecken werden in jede Schale gegeben. Die Behandlungen erstrecken sich über drei Tage, bevor Mortalitätszählungen vorgenommen werden.

Heliothis virescens, Tabakknospenwurm der 3. Erscheinungsform

Baumwollkeimblätter werden in die Versuchslösung eingetaucht und in einem Abzugsschrank zum Trocknen gebracht. Nach dem Trocknen wird jedes in vier Teile geschnitten, und zehn Stücke werden einzeln in 30 ml große Arzneibecher aus Plast gegeben, die ein 5–7 mm langes Stück feuchten Zahndocht enthalten. Eine Raupe der dritten Erscheinungsform wird in jeden Becher gegeben, der mit einem Pappdeckel abgedeckt wurde. Die Behandlung wurde 3 Tage lang geführt, bevor Mortalitätszählungen und Bewertungen über eine Abnahme der Fraßschäden vorgenommen wurden.

Spodoptera eridania, systematische Aufnahme, Larven der 3. Erscheinungsform, südlicher Heerwurm

Die Verbindung wird als eine Emulsion formuliert, die 0,1 g Versuchsmaterial, 0,2 g Emulgator Emulphor EL-620®, 10 ml Aceton und 90 ml Wasser enthält. Diese wird mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt, um eine 100 ppm Emulsion für den Versuch zu erhalten. Anschließend wird je nach Bedarf 10fach mit Wasser verdünnt. Sieva lima Bohnenpflanzen, bei denen die Hauptblätter eine Länge von 7–8 cm erreicht haben, werden mindestens 3 cm über dem Erdboden abgeschnitten, um eine Kontamination mit Bodenbakterien zu vermeiden, die eine Fäule des Stils während des Versuchs verursachen würden. Die abgeschnittenen Stiele werden in die Versuchsemulsionen gegeben. Dabei wird jeder Stiel mit etwas Baumwolle umwickelt, um den Stiel vom

Flaschenboden abzuhalten und eine Verdampfung und Verflüchtigung der Verbindung zu begrenzen. Der Versuch geht über drei Tage bei 27°C, um eine Aufnahme der Verbindungen in die Pflanze zu ermöglichen. Danach wird ein Blatt von der Pflanze entfernt und in eine 100 mm × 10 mm große Petrischale mit 10 südlichen Heerwürmern gegeben. Nach 3 und nach 5 Tagen werden Mortalitätszählungen und Beobachtungen von Fraßschäden vorgenommen. Die gleiche Verfahrensweise wird für die Beurteilung von Versuchsverbindungen gegen *Empoasca abrupta*, ausgewachsene westliche Kartoffelblattheuschrecken angewendet. Die ermittelten Werte sind nachfolgend in Tabelle II angegeben.

Blattella germanica, Köderversuch, Deutsche Küchenschabe, männlich, ausgewachsen

Ein 0,1%iger Köder wird hergestellt, indem 1 ml einer 1000 ppm Lösung der Versuchsverbindung in Aceton auf 1 g Maismehl in einer 30 ml großen Weithalsflasche pipettiert wird. Der Köder wird durch Einleiten eines leichten Luftstroms in die Flasche getrocknet. Der Köder wird in ein 1 Pint großes Mason-Weithalsglas gegeben, dem zehn ausgewachsene männliche Küchenschaben hinzugefügt werden. Ein Siebdeckel wird auf das Glas gegeben, und ein kleines Stück Baumwolle, das in 10%igem Honig getränkt wurde, wird auf dem Siebdeckel aufgelegt. Nach 3 Tagen erfolgen Mortalitätszählungen.

Blattella germanica, Rückstandsversuch, ausgewachsene männliche Deutsche Küchenschabe

1 ml einer 1000 ppm Acetonlösung des Versuchsmaterials wird langsam über den Boden einer 150 mm × 15 mm großen Petrischale pipettiert, so daß dieser möglichst gleichmäßig bedeckt wird. Nach Abtrocknen der Ablagerung werden in jeder Schale 10 ausgewachsene männliche Küchenschaben gegeben, und der Deckel wird aufgelegt. Nach 3 Tagen werden Mortalitätszählungen durchgeführt.

Die ermittelten Werte sind nachstehend in Tabelle II und Tabelle III angegeben.

Tabelle II
Insektizidbewertungen

Verbindung	Blattheu- schrecke	Tabak- knospenwurm		geschnittener Stiel symmetrisch südl. Heerwurm		Deutsche Küchenschabe Köder	
	ppm 100	ppm 1 000	ppm 100	ppm 100	Blatt- heuschrecke ppm 100	ppm 1 000	ppm 1 000
2,4,5-Trichlor pyrrol-3-carbonitril	9	8	0	4	–	0	9
2,4,5-Tribrom- pyrrol-3-carbonitril	0	9	0	0	9	0	9
2,4,5-Trichlor-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	5	–	0	0	8,5	9	4,5
2,4,5-Tribrom-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	9	9	0	5	0	0	9
2,4,5-Tribrom- pyrrol-1,3-dicarbonitril	0	9	0	0	0	9	9
2,4,5-Triiod-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	–	–	–	–	–	–	–
3,4,5-Tribrom- pyrrol-2-carbonitril	4	0	–	0	0	0	9
3,4,5-Tribrom-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	0	9	0	5	9	9	9
3,4-Dibrom-5-nitro- pyrrol-2-carbonitril	0	7	–	–	–	0	0
3,5-Dibrom-4-nitro- pyrrol-2-carbonitril	0	4,5	–	–	–	0	0
1-Benzyl-2,4,5-trichlor- pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	0	9	0	7,5
2,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl) pyrrol-3-carbonitril	9	9	–	0	0	9	9
2,4,5-Tribrom-1-(ethoxy- methyl)-pyrrol-3-carbonitril	4	9	0	0	0	9	9
3,5-Dibrom- pyrrol-2,4-dicarbonitril	0	0	–	9	7	0	0
2,4,5-Triiod- pyrrol-3-carbonitril	0	9	9	0	0	6	9
5-Nitropyrrol-2-carbonitril	–	9	5	0	9	0	9
4-Nitropyrrol-2-carbonitril	8	6	0	9	9	0	9
2,4,5-Tribrom-1-ethyl- pyrrol-3-carbonitril	–	–	–	–	–	–	–
1-Allyl-2,4,5-tribrom- pyrrol-3-carbonitril	–	–	–	–	–	–	–
1-Methyl-5-nitro- pyrrol-2-carbonitril	–	0	–	0	–	0	9

Fortsetzung von Tabelle II
Insektizidbewertungen

Verbindung	Blattheu- schrecke	Tabak- knospenwurm		geschnittener Stiel symmetrisch südl. Heerwurm		Blatt- heuschrecke	Deutsche Küchenschabe	
	ppm 100	ppm 1 000	ppm 100	ppm 100	ppm 100	ppm 100	ppm 1 000	ppm 1 000
1-(Ethoxymethyl)-5-nitro- pyrrol-2-carbonitril	–	0	–	–	–	–	–	9
Pyrrol-2-dicarbonitril	0	0	0	9	9	0	0	9
2-Chlor-4-nitropyrrol	0	0	–	0	–	0	0	9
2,5-Dichlor-3-nitropyrrol	0	0	–	0	–	0	0	7
2,3-Dichlor-4-nitropyrrol	0	7	2	0	–	0	0	9
2,3,5-Trichlor-4-nitropyrrol	0	0	–	0	–	0	0	9
3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)- pyrrol-2-carbonitril	9	8	0	0	–	9	9	9
3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)- pyrrol-2-carbonitril	9	9	9	–	9	0	0	9
1-Methyl-4-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	–	0	–	–	0
4,5-Dibrom-1-methyl- pyrrol-3-carbonitril	0	6	0	–	9	6	6	0
2,3,5-Tribrom-4-cyano- pyrrol-1-acetonitril	0	9	0	–	0	–	–	0
1-(Ethoxymethyl)-2-(trifluor- methyl)-pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	–	0	–	–	6
2,4,5-Tribrom-1-(1-methoxy- ethyl)pyrrol-3-carbonitril	0	9	9	0	9	8	8	0
4,5-Dibrom-1-(ethoxymethyl)- 2-(2-trifluormethyl)pyrrol-3- carbonitril	9	9	9	–	9	9	9	9
4-(Trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	–	0	–	–	0
2,5-Dibrom-4-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	9	0	–	9	9	9	0
2,5-Dibrom-1-methyl- 4-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	9	0	–	5	0	0	9
4-Brom-1-t-Butyl- pyrrol-3-carbonitril	0	0	–	–	0	–	–	0
2,4,5-Tribrom-1-(hydroxy- methyl)pyrrol-3-carbonitril, Pivalat (Ester)	0	9	–	–	9	–	–	–
4,5-Dibrom-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	0	9	0	–	9	0	0	–
4,5-Dibrom- pyrrol-2-carbonitril	0	9	9	–	9	–	–	–
4,5-Diiod-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	0	9	0	–	0	–	–	–

Tabelle III
Insektizidbewertungen

Verbindung	Blattheu- schrecke	Tabak- knospenwurm		Deutsche Küchenschabe Köder		Rückstand	
	ppm 100	ppm 1 000	ppm 100	ppm 1 000	ppm 100	ppm 1 000	ppm 100
3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)- pyrrol-2-carbonitril	9	8	0	9	0	9	9
2,3,5-Tribrom-4-cyano- pyrrol-1-acetonitril	—	9	0	9	—	9	9
1-(Ethoxymethyl)-2-(trifluor- methyl)-pyrrol-3-carbonitril	—	3	0	0	—	0	—
2,4,5-Tribrom-1-(1-methoxy- ethyl)-pyrrol-3-carbonitril	9	9	0	9	—	9	7
4,5-Dibrom-1-(ethoxymethyl)- 2-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	9	0	—	0	—	9	2
2,5-dibrom-4-(trifluormethyl)- pyrrol-3-carbonitril	0	0	—	0	—	4	0
2,5-Dibrom-1-methyl-4-(tri- fluormethyl)-pyrrol-3- carbonitril	9	—	0	—	9	—	5
4,5-Dibrom-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	4	0	—	3	—	0	—
4,5-Dibrom- pyrrol-2-carbonitril	0	0	0	0	—	9	8
4,5-Diiod-1-methyl- pyrrol-2-carbonitril	9	0	0	0	—	0	—

Beispiel 40

Bewertung von Versuchsverbindungen zur Bekämpfung von Nacktschnecken, *Arion subfuscus*

Bewertung A

Ein 5%iger Köder einer jeden Versuchsverbindung wird durch Mischen von 0,10g technischen Materials mit 1,90g eines Köders bestehend aus 46% Rohkleie, 6% Melasse und 48% Wasser hergestellt. Es wird für jede Behandlung ein Versuchsplatz eingerichtet, indem 2,0g des Köders in einen Deckel von einem 1 Unze großen Becherglas gegeben werden und dieser Deckel in einen mit feuchtem Filterpapier ausgelegten, 8 Unzen großen Wachspapierbecher gelegt wird. Jeder Becher wird mit 5 im Freien gesammelten Nacktschnecken, *Arion subfuscus*, „infiziert“. Ein Plastdeckel mit feinen Löchern wird auf jeden Becher gelegt. Der Versuch wird eingeleitet, indem mit dem im Freien gesammelten Nacktschnecken „verseucht“ wird. Die Versuchsbehandlungen werden periodisch untersucht und Mortalitätszählungen nach 3 und 4 Tagen vorgenommen. Nacktschnecken, die auf Anstoßen nicht mehr reagieren, gelten als tot. Nacktschnecken, die weitaus langsamer reagieren als die unbehandelten Vergleichsnacktschnecken, gelten als im Sterben begriffen.

Verbindung	Mortalität in % von <i>Arion subfuscus</i>
2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril	100
2,4,5-Trichlor-1-methylpyrrol-3-carbonitril	100
2,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-3-carbonitril	100
1-Benzyl-2,4,5-trichlorpyrrol-3-carbonitril	100
1-Benzyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril	100
2,4,5-Tribrompyrrol-1,3-dicarbonitril	100
1-(Ethoxymethyl)-5-nitropyrrol-2-carbonitril	100

Bewertung B

Die Versuchsverbindungen werden abgewogen und zur Erreichung der gewünschten Konzentration in Aceton verdünnt. 1,0ml einer jeden Versuchsverbindung werden zu 1,0g Rohkleie gegeben. Das Aceton wird dann durch Verdampfung entfernt. Die Köderzusammensetzung wird durch Mischen von 1,0g der wie oben behandelten Rohkleie mit 1,0ml eines Melassegemisches bestehend aus 4,0ml Melasse und 30ml Wasser hergestellt. Die so hergestellte Köderzusammensetzung wird in den Deckel eines 1 Unze großen Bechers gegeben, der dann auf den Boden eines 8 Unzen großen Wachspapierbechers gelegt wird, welcher mit feuchtem Filterpapier ausgelegt ist. Jeder Becher wird dann mit 5 Nacktschnecken „infiziert“. Ein Vergleichsbecher, der 0% Versuchsverbindung in der Köderzusammensetzung enthält, wird ebenfalls vorbereitet und mit Nacktschnecken gefüllt. Die Behandlungen werden 4 Tage lang täglich untersucht, die Freß- und Mortalitätswerte werden aufgezeichnet. Nachfolgend sind die gewonnenen Werte dargestellt.

Verbindung	Mortalität in % von <i>Arion subfuscus</i> (% Köder)				
	5,0 %	1,0 %	0,3 %	0,1 %	0,03 %
2,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-3-carbonitril	100	100	100	100	35
2,4,5-Tribrom-1-(hydroxymethyl)-pyrrol-3-carbonitril, Pivalat (Esther)	100	100	100	100	80
1-Benzyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril	–	100	100	60	0
3,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)-pyrrol-2-carbonitril	–	100	100	0	–
2,4,5-Triiodopyrrol-3-carbonitril	–	100	20 ^R	0	–
Pyrrol-3,4-dicarbonitril	–	100	0	0	–
3,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-2-carbonitril	100	–	–	100	0
2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril	100	0	–	–	–
2,4,5-Trichlor-1-methylpyrrol-3-carbonitril	100	–	–	–	–
2,4,5-Tribrompyrrol-1,3-dicarbonitril	100	–	–	70	60
1-(Ethoxymethyl)-5-nitropyrrol-2-carbonitril	100	–	–	–	–
3,4,5-Tribrompyrrol-2-carbonitril	100	0 ^R	–	–	–
2,3,5-Tribrom-4-cyanopyrrol-1-acetonitril	–	100	0	–	–
2,4,5-Tribrom-1-(p-chlorbenzoyl)-pyrrol-3-carbonitril	–	100	100	100	0
Phenyl-2,3,5-tribrom-4-cyanopyrrol-1-carboxylat	–	100	100	100	40
3,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-2-carbonitril	–	100	100	100	0
2,4,5-Tribrom-1-(isopropoxymethyl)-pyrrol-3-carbonitril	–	100	100	100	60
2,4,5-Tribrom-1-(ethoxymethyl)-pyrrol-3-carbonitril	–	100	100	100	100
2,4,5-Tribrom-1-ethylpyrrol-3-carbonitril	–	100	100	70	0
1-Allyl-2,4,5-tribrompyrrol-3-carbonitril	–	100	100	87	10
2,4,5-Tribrom-1-(p-chlorbenzyl)-pyrrol-3-carbonitril	–	100	100	100	–
2,4,5-Tribrom-1-(2-chlor-1-ethoxyethyl)-pyrrol-3-carbonitril	–	100	100	100	100
2,4,5-Tribrom-1-(hydroxymethyl)-pyrrol-3-carbonitril, Acetat	–	100	100	100	100
2,4,5-Tribrom-1-[(trimethylsilyl)methyl]pyrrol-3-carbonitril	–	100	100	100	0

R bezeichnet vermindertes Fressen

Beispiel 41

Bewertung von Pyrrolcarbonitrilen und Nitropyrrolen als Bekämpfungsmittel für Landschneckenarten: *Helix aspersa*

Helix Aspersa, allgemein bekannt als braune Gartenschnecken, werden von der Ward's Biological Supply Company erworben. Die Versuchsverbindungen werden dann als Köderformulierungen wie folgt hergestellt: Der 5%ige Köder wird durch Mischen von technischem Material (50 mg) in einem Kleieköder (950 mg) hergestellt. Der Köder wird aus 46% Rohkleide, 6% Melasse und 48% Wasser zubereitet. Der behandelte Köder wird in ein 7 ml großes Polystyrolwägeschiffchen gegeben. Die Köderstation wird in einen 500 ml großen Plastikbehälter mit einem befeuchteten Zahndocht gegeben. Danach werden zu jeder Behandlung zwei Schnecken gegeben, und ein durchsichtiger Plastikdeckel mit Belüftungslöchern wird fest auf jeden Behälter aufgelegt. Die Behälter werden 24 Stunden nach Versuchsbeginn untersucht, und die gewonnenen Werte sind in % Sterblichkeit bzw. Mortalität in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Verbindung	% Mortalität von <i>Helix aspersa</i> 24 Stunden
2,3-Dichlor-4-nitropyrrol	100
2,3,5-Trichlor-4-nitropyrrol	100
2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril	100
2,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-3-carbonitril	100
2,4,5-Tribrom-1-(2-propynyl)-pyrrol-3-carbonitril	100
2,4,5-Tribrom-1-(ethoxymethyl)-pyrrol-3-carbonitril	50
2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril	100
3,4,5-Tribrom-1-methylpyrrol-2-carbonitril	100

Beispiel 42

Landschneckenversuch mit Pyrrolcarbonitrilen

Bulimulus maria (Landschnecken von der Carolina Biological Supply Company, Kode L480) werden in 30 ml großen Weithalskolben getestet. Es wird ein 5%iger Köder mit Maismehl verwendet, d. h. 25 mg der Verbindung werden in 450 mg Maismehl gemischt. Der Köder wird alle zwei Tage befeuchtet. In jeden Kolben wird eine Schnecke gegeben, und die Deckel werden locker oben aufgelegt. Ausscheidungen weisen auf Fressen hin. Die Mortalität wird durch Untersuchen des Tiers mit einem Spatel beobachtet. Lebt das Tier, sind Kontraktilen zu sehen. Nassen und/oder vollständiges Zurückziehen in das Gehäuse zeigt Mortalität an.

Beobachtungen:

Verbindung	% Mortalität, 1 Woche
2,4,5-Tribrom-1-methyl-pyrrol-3-carbonitril	100

Beispiel 43

Pyrrolwirksamkeit auf frische Wasserschnecken

Zur Prüfung der Wirksamkeit der Pyrrole werden frische Wasserschnecken der Art *Gyraulis* verwendet. Die Schnecken werden gesammelt und in einem mit Teichwasser gefüllten Behälter gehalten, der mit einem Bodenfilter belüftet wird. Glieder der Pyrrolreihe werden in belüftetem Leitungswasser (mit ähnlichem pH-Wert wie das Teichwasser) in zwei Dosierungen, 100 und 33 ppm, gebildet. Die Verbindungen haben eine relativ geringe Löslichkeit in Wasser bei 100 ppm, aber bei Rühren und Beschallung wird die Löslichkeit stark verbessert. Drei gesunde Schnecken werden in jedes 150 ml fassende Becherglas gegeben, das 80 ml behandeltes Wasser enthält. Die untersuchten Konzentrationen sind 100 und 33 ppm. Es wird auch eine Vergleichsuntersuchung mit unbehandeltem Wasser durchgeführt.

Beobachtungen:

Verbindung	ppm	Mortalität in %, 18 Stunden
2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril	100	100
	33	100
2,4,5-Trichlor-1-methyl-pyrrol-3-carbonitril	100	100
	33	100
2,4,5-Tribrom-1-methyl-pyrrol-3-carbonitril	100	100
	33	100

Beispiel 44

Pyrrolwirksamkeit auf Teichschnecken

Zur Einschätzung der Arylpyrrole werden *Physa* Teichschnecken von der Ward's Biological Supply Company verwendet. Glieder der Pyrrolcarbonitrilreihe werden in belüftetem Leitungswasser in zwei Dosierungen, 10 und 1 ppm, gebildet. Drei gesunde Schnecken werden in 10 ml behandeltes Wasser in 20 ml fassenden Szintillationsgefäßen eingetaucht. Die Deckel sind dabei lose auf jedes Gefäß aufgelegt.

Verbindung	ppm	Mortalität in %, 18 Stunden
2,4,5-Tribrompyrrol-3-carbonitril	10	100
	1	100
2,4,5-Tribrom-1-methyl-pyrrol-3-carbonitril	10	100
	1	100