

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 289 920 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 29/10
A 01 N 41/12
A 01 N 41/10
C 07 D 207/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 335 423 4	(22)	08. 12. 89	(44)	16. 05. 91
(31)	0/282439	(32)	09. 12. 88	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Timmons, Philip, US; Outcalt, Russel, US; Cramp, Susan, GB; Kwiatkowski, Patricia, US; Lopes, Anibal, US; Sinodis, David, US; Cain, Paul, US
(73) RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 69009 Lyon, FR
(74) vormals Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) **Insektizide, akarizide oder nematocide Zusammensetzung**

(57) Die Erfindung betrifft insecticide, acaricide oder nematocide Zusammensetzungen, die als Wirkstoffe substituierte 1-Arylpyrrol-Verbindungen der Formel (I) enthalten und deren Substituenten folgende bevorzugte Bedeutungen besitzen:

X: $RS(O)_n$, worin n 0, 1 oder 2 und
R CH_3 , CF_3 , CCl_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$ oder
 CF_2Br bedeuten,

R¹: H, F, Cl, Br oder SCH_3 ,

R²: CN,

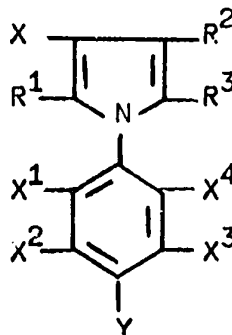
R³: H, F, Cl, Br,

X¹ und X⁴: unabhängig H, F, Cl, CH_3OCH_3 , SCH_3 ,

X² und X³: jeweils H und

Y: CF_3 , CF_3O , H, Cl oder Br,

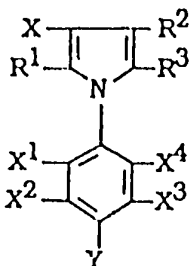
ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Pesticide, insbesondere zur Kontrolle von Insekten, Arachniden und Nematoden. Formel (I)



(I)

Patentansprüche:

1. Insecticide, acaricide oder nematocide Zusammensetzungen, **gekennzeichnet durch eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I,**



(I),

in der bedeuten:

- X Halogen, Cyano, Cyanato, Thiocyanato, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenylthio, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkenylthio, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylthio, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl, wobei die Phenylgruppen ggfs. mit Halogen, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, die Heteroarylgruppen fünf- oder sechsgliedrige monocyclische Ringe sind, die ein oder zwei unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweisen, und ggfs. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, und die oben aufgeführten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl-, Alkoxy- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann;
- R¹, R² und R³ unabhängig dasselbe wie oben für X definiert sowie Wasserstoff oder Alkyl, wobei einer der Substituenten R¹, R² und R³ ausgewählt sein kann unter Formyl, Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Azido, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Benzylidenimino, Alkylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Bis(alkylthio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl, Alkylthioalkylidenimino, Alkoxycarbonylamino, Halogenalkoxycarbonylamino, Phenyl, das ggfs. substituiert ist mit Halogen, Cyano oder Halogenalkyl, und Heteroarylgruppen mit einem fünf- oder sechsgliedrigen monocyclischen Ring, der ein oder mehrere unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweist und ggfs. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert ist, wobei die oben genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl-, Halogenalkoxy- und Alkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann;
- Y Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl, wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Halogenalkyl- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann, oder ein Wasserstoffatom, wenn X ein Halogenatom oder eine Gruppe R⁵S(O)_n, wobei n 0, 1 oder 2 und

- R⁵ Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl oder Halogenalkenyl darstellen und die Alkyl- und Alkenyl-Kohlenstoffketten sowie die Halogensubstitution wie oben definiert sind,
R¹ und R³ jeweils ein Wasserstoffatom und
R² Cyano bedeuten,
und
X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig dasselbe wie oben für Y definiert oder ein Wasserstoffatom, wobei folgende Bedingungen vorliegen:
Mindestens einer der Substituenten R¹, R² und R³ ist unter den oben für X definierten Bedeutungen ausgewählt;
wenn
X⁴ und X¹ H und
X Halogen oder Cyano bedeuten,
ist R² von X verschieden;
und wenn
X⁴ und X¹ Wasserstoff und
Y Methyl bedeuten, bedeutet
X kein Brom
sowie vorzugsweise 0,05 bis 95 Massenanteile in % eines oder mehrerer Wirkstoffe, 1 bis 95 Massenanteile in % eines oder mehrerer agrikulturnchemisch akzeptabler Träger und 0,1 bis 50 Massenanteile in % eines oder mehrerer agrikulturnchemisch akzeptabler grenzflächenaktiver Mittel.
2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** ein oder mehrere Additive, die ausgewählt sind unter Schutzkolloiden, Adhäsiven, Verdickungsmitteln, thixotropierenden Mitteln, Penetrationsmitteln, Sprühölen, Stabilisatoren, Konservierungsmitteln, Mitteln gegen Verschimmeln, Komplexbildnern sowie anderen pesticid wirksamen Stoffen.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, in der bedeuten:
- X Halogen, Cyano, Cyanato, Thiocyanato, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylthio, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl, wobei die Phenylgruppen ggfs. mit Halogen, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind und die Heteroarylgruppen fünf- oder sechsgliedrige monocyclische Ringe darstellen und ein oder zwei unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweisen und ggfs. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, wobei die genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann,
- R¹, R² und R³ unabhängig dasselbe wie oben für X definiert sowie Wasserstoff oder Alkyl, wobei einer der Substituenten R¹, R² und R³ ausgewählt sein kann unter Formyl, Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Azido, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Benzylidenimino, Alkylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminocarbonylamino, Phenyl, das ggfs. mit Halogen, Cyano oder Halogenalkyl substituiert ist, und Heteroarylgruppen mit einem fünf- oder sechsgliedrigen monocyclischen Ring, die ein oder zwei unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweisen und ggfs. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, wobei die genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Halogenalkoxy- und Alkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann,

- Y Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl, wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Halogenalkyl- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann, und
 X^1, X^2, X^3 und X^4 dasselbe wie in Anspruch 1, wobei dieselben Bedingungen wie in Anspruch 1 gelten.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, in denen die Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- und Alkoxyteile der durch $X, X^1, X^2, X^3, X^4, R^1, R^2, R^3$ und Y definierten Substituenten weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweisen.
5. Zusammensetzungen nach Anspruch 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, in der bedeuten:
 X ein Halogenatom oder eine Gruppe $R^5S(O)_n$,
 wobei $n = 0, 1$ oder 2 und
 R^5 Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl oder Halogenalkenyl darstellen,
 R^1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder Alkylthio,
 R^2 Cyano,
 R^3 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,
 Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit der Maßgabe, daß Y unter den in Anspruch 1 definierten Bedingungen ein Wasserstoffatom bedeutet, und
 X^1, X^2, X^3 und X^4 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, C_{1-3} -Alkyl, C_{1-3} -Alkoxy oder C_{1-3} -Alkylthio.
6. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, in der bedeuten:
 X $R^5S(O)_n$,
 wobei $n = 0, 1$ oder 2 und
 R^5 $CH_3, CF_3, CF_2Cl, CFCl_2, CF_2Br, CHF_2, CHCl_2$ oder $CHClF$ darstellen,
 R^1 H, F, Cl oder Br,
 R^3 H, F, Cl oder Br,
 X^1 H oder Cl,
 X^2 H,
 X^3 H,
 X^4 Cl
 und
 Y CF_3 oder CF_3O .
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie die folgenden Verbindungen enthalten:
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfinyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfinyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(trifluormethylsulfinyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfinyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfinyl)-pyrrol;

- 1-(2,3-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-5-brompyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-5-methylthiopyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(bromdifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(bromdifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(bromdifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(methylsulfonyl)-pyrrol und
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(methylsulfonyl)-pyrrol.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, in der bedeuten:
- X ein Halogenatom oder eine Gruppe $R^5S(O)_n$, wobei n 0, 1 oder 2 und R^5 Alkyl, vorzugsweise C_{1-4} -Alkyl, Halogenalkyl, vorzugsweise Trihalogenmethyl, wobei die Halogenatome F, Cl, Br oder Kombinationen davon sind, z. B. CF_3 , CCl_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$ oder CF_2Br , Alkenyl oder Halogenalkenyl darstellen,
 - R^1 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom,
 - R^2 Cyano,
 - Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, vorzugsweise Cl oder Br, und
 - X^1 , X^2 , X^3 und X^4 unabhängig Wasserstoff, Halogen, C_{1-3} -Alkyl, C_{1-3} -Alkoxy oder C_{1-3} -Alkylthio, wobei X^1 und X^4 vorzugsweise unabhängig H, F, Cl, Br oder CH_3 und X^2 und X^3 jeweils Wasserstoff darstellen.
9. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie die folgenden Verbindungen enthalten:
- 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethyl-sulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethyl-sulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trichlormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-chlorpyrrol;
 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,4,6-Dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethyl-sulfonyl)-pyrrol;
 1-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethyl-sulfonyl)-pyrrol und
 1-(4-Brom-2,6-difluorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol.

10. Zusammensetzungen nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, wobei die Alkyl- und Alkoxyteile der durch X, X¹, X², X³, X⁴, R¹, R², R³ und Y definierten Gruppen weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweisen.
11. Zusammensetzungen nach Anspruch 3 oder 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, worin die als Alkenyl und Halogenalkenyl definierten Substituenten Y Allyl bzw. Halogenallyl und die als Alkynyl und Halogenalkynyl definierten Substituenten Y Propargyl bzw. Halogenpropargyl bedeuten.
12. Zusammensetzungen nach Anspruch 3 oder 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, worin bedeuten:
 R¹ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,
 R² Cyano,
 X eine Gruppe Halogenalkyl-S(O)_n,
 wobei n 0, 1 oder 2 darstellt,
 X¹ und X⁴ einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten,
 Y eine Halogenalkyl- oder Halogenalkoxygruppe und
 X² und X³ ein Wasserstoffatom.
13. Zusammensetzungen nach Anspruch 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, worin der als Halogenatom definierte Substituent R¹ ein Chlor- oder Bromatom und der als Halogenalkyl-S(O)_n-Gruppe definierte Substituent X Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl darstellen.
14. Zusammensetzungen nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, in der bedeuten:
 X R⁵S(O)_n,
 wobei n 0, 1 oder 2 und
 R⁵ CH₃, CF₃, CF₂Cl oder CFCI₂ darstellen,
 R² Cyano,
 R¹ H, F, Cl, Br oder NH₂,
 R³ H, F, Cl, Br, CF₃ oder CN,
 X¹ H oder Cl,
 X² H,
 X³ H,
 X⁴ Cl
 und
 Y CF₃ oder CF₃O.
15. Zusammensetzungen nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie die folgenden Verbindungen enthalten:
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylsulfinyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfinyl-5-bromopyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfonyl-5-bromopyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-(trifluormethyl)-carbonylamino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-(methylcarbonylamino)-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-dichlormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2,4-bis(trifluormethylthio)-3-cyano-5-aminopyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-bromopyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol;
 1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-bromopyrrol;
 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-bromopyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfinyl)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;

- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfinyl)-pyrrol und
 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zur Kontrolle von durch Arthropoden oder Nematoden hervorgerufenen Pflanzenerkrankungen durch Anwendung einer wirksamen Menge der Verbindungen der Formel I auf die Pflanzen oder ein Medium, in dem sie wachsen, vorgesehen ist.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zur lokalen Anwendung der entsprechenden Verbindung in dem Bereich, in dem die Arthropoden- bzw. Nematodeninfektion kontrolliert werden soll, in einer wirksamen Menge zwischen 0,005 und 15 kg der Verbindung pro Hektar der zu behandelnden Fläche und vorzugsweise einer Menge von 0,02 bis 2 kg und besonders vorteilhaft von 0,01 bis 1 kg/ha vorgesehen ist.
18. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I



in der bedeuten:

- X Halogen, Cyano, Cyanato, Thiocyanato, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenylthio, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkenylthio, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Halogenalkenylthiocarbonyl, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylthio, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl, wobei die Phenylgruppen ggf. mit Halogen, Cyano oder Halogenalkenylgruppen substituiert sind, die Heteroarylgruppen fünf- oder sechsgliedrige monocyclische Ringe sind, die ein oder zwei unter Sauerstoff, Schwefel, und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweisen, und ggf. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkenylgruppen substituiert sind, und die oben aufgeführten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl-, Alkoxy- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann;
- R¹, R² und R³ unabhängig dasselbe wie oben für X definiert sowie Wasserstoff oder Alkyl, wobei einer der Substituenten R¹, R² und R³ ausgewählt sein kann unter Formyl, Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoxyiminoalkylidenyl, Azido, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Benzylidenimino, Alkylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Bis(alkylthio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl, Alkylthioalkylidenimino, Alkoxy-carbonylamino, Halogenalkoxy-carbonylamino, Phenyl, das ggf. substituiert ist mit Halogen, Cyano oder Halogenalkyl und Heteroarylgruppen mit einem fünf- oder sechsgliedrigen monocyclischen Ring, der ein oder mehrere unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweist und ggf. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert ist, wobei die oben genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl-, Halogenalkoxy- und Alkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann;

Y Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl, wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Halogenalkyl- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann,

oder ein Wasserstoffatom, wenn

X ein Halogenatom oder eine Gruppe $R^5S(O)_n$, wobei n 0, 1 oder 2 und

R^5 Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl oder Halogenalkenyl darstellen und die Alkyl- und Alkenyl-Kohlenstoffketten sowie die Halogensubstitution wie oben definiert sind,

R^1 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom und

R^2 Cyano bedeuten,

und

X^1 , X^2 , X^3 und X^4 unabhängig dasselbe wie oben für Y definiert oder ein Wasserstoffatom, wobei folgende Bedingungen vorliegen:

mindestens einer der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 ist unter den oben für X definierten Bedeutungen ausgewählt,

wenn X^4 und X^1 H und

X Halogen oder Cyano bedeuten,

ist R^2 von X verschieden, und

wenn X^4 und X^1 Wasserstoff und

Y Methyl bedeuten,

bedeutet X kein Brom,

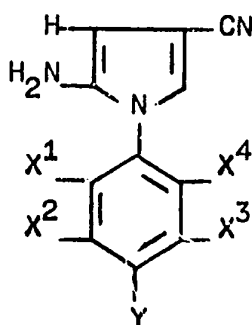
dadurch gekennzeichnet, daß

A) unter der Voraussetzung, daß in den Verbindungen der Formel I R^1 Amino, R^2 Cyano, R^3 Wasserstoff

und

X Halogen, Trifluormethyl, Cyano, Thiocyanato, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylthio, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl bedeuten,

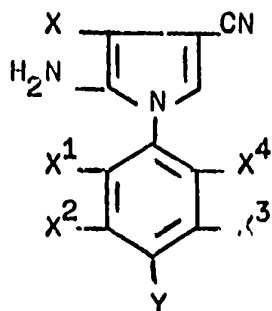
eine Verbindung der Formel III



(III),

worin X^1 , X^2 , X^3 , X^4 und Y die obige Bedeutung besitzen und die Aminogruppe ggf. geschützt ist,

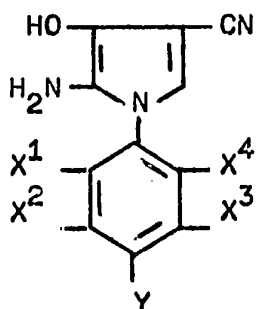
(a) mit einem Halogenierungsmittel, ggf. in Gegenwart eines Lösungsmittels, zu einer Verbindung der Formel Ia



(Ia),

in der X Halogen darstellt und ggf. anschließende Umsetzung dieser Verbindung mit Trifluormethylkupfer in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Trifluormethyl darstellt;

- (b) mit einem Tris(alkylthio)-methan oder Tris(arylthio)-methan in Gegenwart einer Lewisäure und anschließende Umsetzung der erhaltenen Verbindung der Formel XI, in der X Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl darstellt, mit einem geeigneten Alkylnitrit und anschließende Hydrolyse unter Erhalt einer Verbindung der Formel XXXVII, in der X Formyl darstellt, und ggf. anschließende Inkontaktbringen dieser Verbindung mit Hydroxylamin und anschließende Dehydratation mit geeigneten Mitteln wie P_2O_5 in an sich bekannter Weise zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X eine Cyanogruppe darstellt;
- (c) mit einer Verbindung der Formel MSCN, worin M ein Alkalimetall bedeutet, in Gegenwart von Brom in einem Lösungsmittel wie Methanol zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X eine Thiocyanatogruppe darstellt, und ggf. anschließende Umsetzung dieser Verbindung mit einem Alkylhalogenid oder einem Dialkylsulfat in Gegenwart einer Base wie NaOH oder KOH in einem Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Alkylthio darstellt, oder
- (d) mit einem Sulfonylhalogenid der Formel RSHal, in der R Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl oder Heteroaryl und Hal ein Halogenatom bedeuten, in einem organischen flüssigen Reaktionsmedium, ggf. in Gegenwart eines Säureakzeptors wie eines tertiärenamins, zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio darstellt, und ggf. anschließende Oxydation der erhaltenen Verbindung in an sich bekannter Weise zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X $RS(O)_n$ darstellt, wobei n je nach den Reaktionsbedingungen 1 oder 2 bedeutet, umgesetzt wird, oder
- B) unter der Voraussetzung, daß R^1 Amino, R^2 Cyano, R^3 Wasserstoff und X Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeuten, eine Verbindung der Formel XXVIII

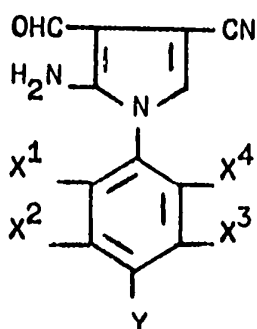


(XXVIII),

worin X^1 , X^2 , X^3 , X^4 und Y die oben definierte Bedeutung besitzen und die Aminogruppe und die Cyanogruppe ggf. in geeigneter Weise geschützt sind,

- (a) mit einem Cyanogenhalogenid in Gegenwart eines Säureakzeptors zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Cyanato bedeutet;
- (b) mit einem Alkylierungsmittel, ggf. in Gegenwart einer Base, zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Alkoxy bedeutet, oder
- (c) durch an sich bekannte Halogenalkylierung zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkoxy bedeutet, umgesetzt wird, oder

- C) unter der Voraussetzung, daß R¹ Amino, R² Cyano, R³ Wasserstoff, X Halogenalkyl (CF₂H, CF₃, BrCH₂, ClCH₂), Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl oder α-Halogenalkyl-α-halogenmethyl bedeuten,
eine Verbindung der Formel VI



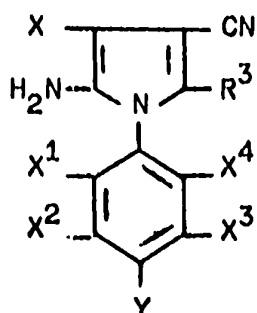
(VI),

in der X¹, X², X³, X⁴ und Y die obige Bedeutung besitzen und die Aminogruppe und die Cyanogruppe ggf. in geeigneter Weise geschützt sind,

- (a) mit einem Fluorierungsmittel wie Diethylaminoschwefeltrifluorid in an sich bekannter Weise zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X eine Difluormethylgruppe bedeutet;
- (b) mit einem geeigneten Oxydationsmittel wie Chromtrioxid in Schwefelsäure zu Verbindungen, in deren Formel X eine Carboxylgruppe bedeutet, und anschließende Umsetzung dieser Verbindungen mit einem Fluorierungsmittel wie Schwefeltetrafluorid in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Trifluormethyl bedeutet;
- (c) unter Wolff-Kishner-Bedingungen oder einer Variante davon wie etwa Behandlung mit p-Toluolsulfonylhydrazid und anschließend mit Natriumcyanoborhydrid zu einer Verbindung, in deren Formel X eine Methylgruppe darstellt, und anschließende Umsetzung mit einem Halogenierungsmittel wie N-Bromsuccinimid oder N-Chlorsuccinimid in einem geeigneten Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Brommethyl oder Chlormethyl bedeutet,
oder
- (d) aufeinanderfolgend mit einem Halogenalkylmetallderivat oder Trifluortrimethylsilan zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkylcarbinol darstellt, anschließende Oxydation in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkylcarbonyl darstellt, und anschließende Umsetzung der erhaltenen Verbindungen mit Lawessons Reagens zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkylthiocarbonyl darstellt, oder Umsetzung der Verbindung, in deren Formel X Halogenalkylcarbinol darstellt, mit Halogenierungsmitteln wie Thionylchlorid oder Bromwasserstoff zu Verbindungen der Formel Ia, in der X α-Halogenalkyl-α-halogenmethyl darstellt, wobei sich an sämtliche vorgenannten Schritte erforderlichenfalls eine Schutzgruppenabspaltung anschließt, umgesetzt wird, oder
- D) unter der Voraussetzung, daß R¹ Amino, R² Cyano und R³ Halogen, Formyl, Bis(alkylthio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl, Halogenalkyl, Alkyl, ggf. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio, Heteroarylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl ist,

eine Verbindung der Formel Ia, in der X Cyano und Amino ggf. in geeigneter Weise geschützt sind,

(a) gemäß Variante A) (a) zu Verbindungen der Formel Ib

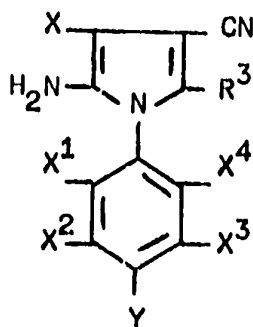


Ib,

in der R³ Halogen darstellt, anschließende Umsetzung dieser Verbindungen mit einem ggf. substituierten Heteroaryl- oder Phenylhalogenid, vorzugsweise einem Bromid oder Jodid in Gegenwart von Kupfer in an sich bekannter Weise, oder anschließende Umsetzung dieser Verbindung, in der R³ vorzugsweise Brom oder Jod darstellt, mit einem ggf. substituierten Phenyl- oder Heteroaryldihydroxyboran in Gegenwart von Palladium in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ eine ggf. substituierte Phenyl- oder Heteroarylgruppe darstellt, oder anschließende Umsetzung einer Verbindung der Formel Ia, in der R³ Halogen darstellt, gemäß Variante A) (a) zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Trifluormethyl bedeutet;

- (b) gemäß Variante A) (b) zu einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl darstellt, und anschließend einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Formyl bedeutet;
- (c) mit einem ggf. substituierten Phenyl- oder Heteroaryldiazoniumsalz in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ ggf. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl bedeutet, oder
- (d) gemäß Variante A) (c), (d) zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio, oder Heteroarylthio bedeutet, ggf. anschließende Oxydation gemäß Variante A) (d) zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl bedeutet, mit der Maßgabe, daß X keine Gruppe RS bedeutet, die einer unerwünschten Oxydation unterliegen kann, anschließende Behandlung, wenn X ein Halogen bedeutet, mit einem Alkylolithium in an sich bekannter Weise und anschließende wäßrige Quenchbehandlung und Sulfonylierung gemäß Variante A) (c), (d) zu Verbindungen der Formel Ib, in der X Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeutet, umgesetzt wird, oder

- E) unter der Voraussetzung, daß R¹ Amino, R² Cyano und R³ Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Cyano, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl oder Alkyl bedeuten,
eine Verbindung der Formel XXIX

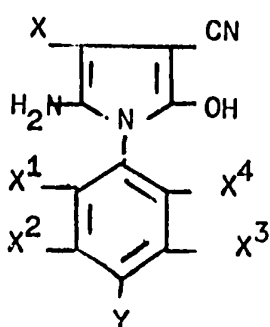


(XXIX),

in der R³ Formyl oder Alkylcarbonyl bedeutet und

X Cyano und Amino ggf. in geeigneter Weise geschützt sind,

- (a) durch Kondensation mit Hydroxylamin oder einem O-Alkylhydroxylamin oder einem Additionssalz dieser Verbindungen in einem Lösungsmittel wie Ethanol zu einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Hydroxyiminoalkylidenyl oder Alkoximinoalkylidenyl bedeutet, und, wenn R³ Hydroxyiminomethylidenyl oder Alkoximinomethylidenyl darstellt, Abtrennung der Wasser- oder Alkoholanteile gemäß Variante A) (b) unter Erhalt einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Cyano bedeutet;
- (b) wenn R³ Formyl bedeutet, gemäß Variante C) (a), (b), (c), (d) und Erhalt einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Methyl, Halogenalkyl, Halogenalkylcarbonyl oder Halogenalkylthiocarbonyl bedeutet, oder
- (c) wenn R³ Formyl bedeutet, mit einem von einem Alkylhalogenid oder einem Alkylolithium abgeleiteten Grignard-Reagens zum entsprechenden Carbinol, anschließende Dehydratation zu einer Verbindung, in deren Formel R³ Alkenyl darstellt, und anschließende Reduktion zu entsprechenden Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Alkyl darstellt, sowie ggf. anschließende Schutzgruppenabspaltung umgesetzt wird, oder
- F) unter der Voraussetzung, daß R¹ Amino, R² Cyano und R³ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeuten,
eine Verbindung der Formel XXXI



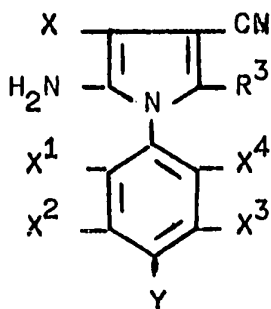
(XXXI),

in der Amino, Cyano und X ggf. in geeigneter Weise geschützt sind, gemäß Variante B) (a), (b), (c) zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R³ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeutet, umgesetzt wird, oder

- G) unter der Voraussetzung, daß
R¹ Wasserstoff, Halogen, Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio, Heteroarylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl, Heteroarylsulfonyl, ggf. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, Alkylcarbonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Arylalkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino,

Halogenalkylsulfonlamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylamino-carbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, Halogenalkoxycarbonylamino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino, Azido, Bis(alkylthio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl, Formyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Halogenalkyl oder Alkyl, und

R² Cyano bedeutet, eine Verbindung der Formel Ib oder XXXIV



(Ib oder XXXIV),

bei der die Aminogruppe erforderlichenfalls nach Schutz der Gruppen X, R³ oder Cyano von der Schutzgruppe befreit wird,

- (a) mit einem Diazotierungsmittel, vorzugsweise einem inerten Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R Wasserstoff bedeutet;
- (b) mit einem Diazotierungsmittel, vorzugsweise einem Alkylnitrit, in Gegenwart eines Halogendonors zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Halogen darstellt, anschließende Umsetzung dieser Verbindung mit einem Grignard-Reagens oder einem Lithiumderivat und anschließende Umsetzung mit einem aliphatischen Säurechlorid oder einem entsprechenden Anhydrid unter Umwandlung in eine Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Alkylcarbonyl bedeutet, oder Umsetzung dieser Verbindung gemäß Variante D) (a) unter Erhalt von Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Phenyl oder Heteroaryl bedeutet;
- (c) mit einem Diazotierungsmittel, vorzugsweise einem Alkylnitrit, in Gegenwart von SCl₂ oder eines Disulfids in einem Lösungsmittel wie Chloroform zu Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeutet, sowie ggf. anschließende Oxydation A) (d) zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl bedeutet;
- (d) gemäß Variante F) (a) bis (k) unter Erhalt von Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylamino-carbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, Halogenalkoxycarbonylamino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino, oder Azido bedeutet, oder
- (e) mit Natriumnitrit und Formaldoxim, Kupfersulfat und HCl in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Formyl bedeutet, anschließende Umsetzung mit einem Alkyl-Grignard-Reagens und anschließende Oxydation unter Umwandlung in Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Alkylcarbonyl bedeutet, anschließende Umsetzung gemäß Anspruch 20 zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Hydroxyiminoalkylidenyl oder Alkoxyiminoalkylidenyl bedeutet, sowie, wenn R¹ Phenyl darstellt, Umsetzung gemäß Variante C) (a) bis (d) zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Halogenalkyl oder Aryl bedeutet, und ggf. anschließende Schutzgruppenabspaltung, wobei die obige Verbindung, in deren Formel R¹ Formyl bedeutet, in an sich bekannter Weise in eine Verbindung der Formel Ic umgewandelt wird, in der R¹ Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl bedeutet, umgesetzt wird, oder

- H) Unter der Voraussetzung, daß R¹ Cyano, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeuten und R² Cyano eine Verbindung der Formel XXXII



in der X, Cyano oder R³ ggf. in an sich bekannter Weise geschützt sind, gemäß Variante B) (a), (b), (c) zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Cyano, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeutet, sowie ggf. anschließende Schutzgruppenabspaltung, umgesetzt wird, oder

- I) unter der Voraussetzung, daß R² CHO bedeutet, eine Verbindung der Formel Ic mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Diisobutylaluminiumhydrid, in einem Lösungsmittel zur entsprechenden Verbindung, in deren Formel R² CHO bedeutet, umgesetzt wird, die ggf. in an sich bekannter Weise zur entsprechenden Verbindung der Formel XXXV

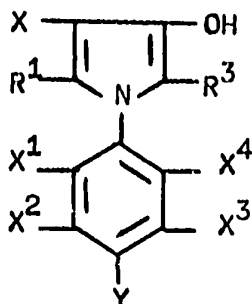


oxydiert wird, oder

- J) unter der Voraussetzung, daß R² Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Alkyl, Halogenalkyl, Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl bedeutet, eine Verbindung der Formel I, in der R² CHO bedeutet, ggf. nach Schutz der Gruppen X, R¹ oder R³ mit einer Schutzgruppe gemäß Variante C) (a), (b), (c), (d), Variante E) (a), (b) oder Variante H) (e) sowie erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung, umgesetzt wird,
- K) unter der Voraussetzung, daß R² Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino, Azido, Wasserstoff, Halogen, Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio, Heteroarylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl, Heteroarylsulfonyl oder ggf. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl bedeutet, eine Verbindung der Formel XXXV umgesetzt wird, ggf. nach Schutz der Gruppen X, R¹ oder R³ in an sich bekannter Weise mit einer Schutzgruppe, unter Bedingungen für die Curtius-Umlagerung, beispielsweise durch Umwandlung in ein entsprechendes Säurechlorid und anschließende Umsetzung mit einem Alkalimetallazid,

oder mit Diphenylphosphorylazid in Gegenwart einer organischen Base wie Triethylamin in einem alkoholischen Lösungsmittel zum entsprechenden Carbamat, und ggf. anschließende Hydrolyse zur entsprechenden Verbindung, in deren Formel R² Amino bedeutet, die dann ggf. gemäß Variante F) (a) bis (k) bis Variante H) (a) bis (c) umgesetzt wird, sowie, wenn R² Halogen bedeutet, ggf. Umsetzung gemäß Variante D) (a) und erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung, oder

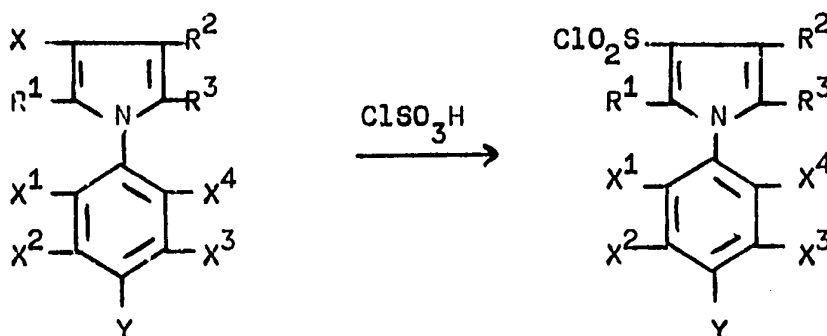
- L) unter der Voraussetzung, daß R² Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeutet, eine Verbindung der Formel XXXVI



(XXXVI),

ggf. nach Schutz der Gruppen X, R¹ oder R³ mit einer Schutzgruppe umgesetzt wird, gemäß Variante F) sowie erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung, oder

- M) unter der Voraussetzung, daß X eine Perhalogenalkylthiogruppe bedeutet, eine (a) Umsetzung einer Verbindung der Formel XXXVIII

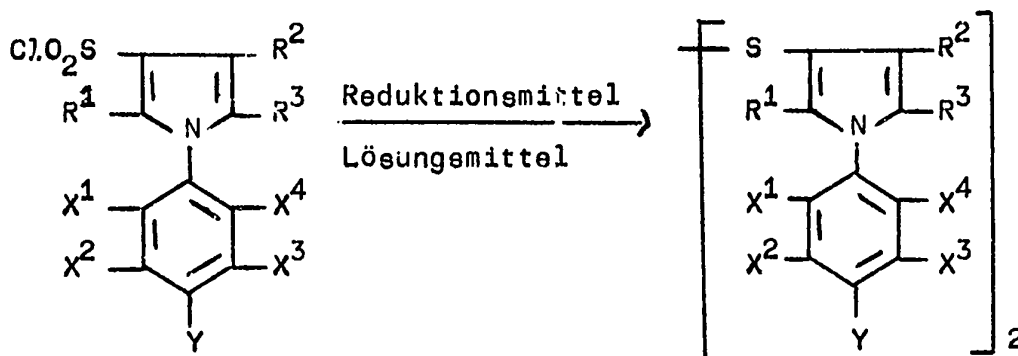


(XXXVIII)

(XXXIX),

in der X Wasserstoff bedeutet, mit Chlorsulfonsäure bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C und ggf. in einem organischen Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel XXXIX, in der X-SO₂Cl bedeutet und R¹, R², R³, Y, X¹, X², X³ und X⁴ dasselbe wie in Formel I bedeuten,

- (b) Umsetzung der Verbindung der Formel XXXIX



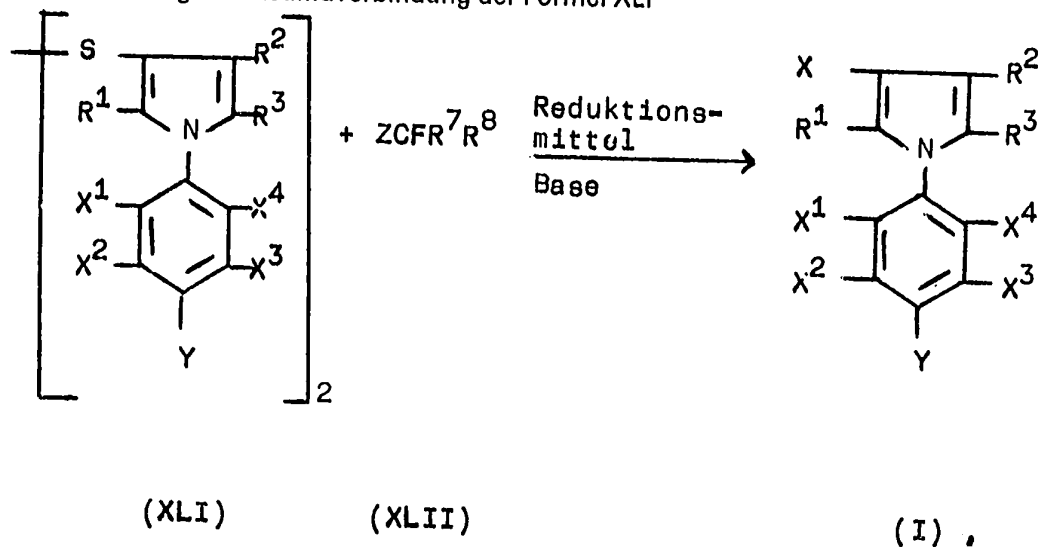
(XXXIX)

(XLI)

in der X-SO₂Cl bedeutet, mit einem Reduktionsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und

110°C in einem organischen Lösungsmittel zur entsprechenden Disulfidverbindung der Formel XLI, in der R¹, R², R³, Y, X¹, X², X³ und X⁴ wie bei Formel I definiert sind, und

(c) Umsetzung der Disulfidverbindung der Formel XLI



worin R¹, R², R³, Y, X¹, X², X³ und X⁴ wie für Formel I definiert sind, mit einem Perhalogenalkan der Formel XLII, ZCFR⁷R⁸, worin Z Cl, Br oder J, R⁷ F, Cl oder Br und R⁸ F, Cl, Br oder Eine Perfluoralkylgruppe bedeuten, in Gegenwart eines die Bildung freier Radikale fördernden Reduktionsmittels und ggf. in Gegenwart einer Base in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 20 und 85°C und ggf. unter Druck zu einer Verbindung der Formel I, in der X eine Perhalogenalkylthiogruppe bedeutet und R¹, R², R³, Y, X¹, X², X³ und X⁴ wie oben definiert sind, erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die als Wirkstoffe neue Verbindungen aus der Pyrrolreihe enthalten, die sich zur Kontrolle von Arthropoden und insbesondere Insekten und Arachniden eignen, besonders in der Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

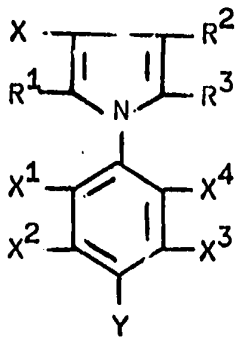
Zahlreiche Pyrazole, d. h. Verbindungen mit heterocyclischen Ringen mit zwei Stickstoffatomen, sind als Insecticide wohl bekannt. Ferner sind auch einige Verbindungen, die eine Pyrrolgruppe (einen heterocyclischen Ring mit einem Stickstoffatom) enthalten, als Insecticide bekannt. Diese bekannten Verbindungen enthalten allerdings üblicherweise in ihrer Formel auch andere chemische Gruppen, deren insecticide Eigenschaften per se bekannt sind, beispielsweise eine Pyrethroidgruppe oder eine Carbamatgruppe oder Organophosphorsäuregruppen. Einfache substituierte Pyrrollderivate wurden bereits als landwirtschaftliche Chemikalien zur Verwendung als Fungicide beschrieben, beispielsweise in GB-A-2 189242.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung werden hochwirksame insecticide, acaricide oder nematocide Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die als Wirkstoffe neue Pyrrolverbindungen enthalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue insecticide und acaricide wirksame Verbindungen aus der Familie der Pyrrole herzustellen und hochwirksame pesticide Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen. Erfindungsgemäß werden insecticide, acaricide oder nematocide Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die Pyrrolverbindungen der allgemeinen Formel I enthalten,



(II),

in der bedeuten:

X Halogen, Cyano, Cyanato, Thiocyanato, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenylthio, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkenylthio, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylthio, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl, wobei die Phenylgruppen ggf. mit Halogen, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, die Heteroarylgruppen fünf- oder sechsgliedrige monocyclische Ringe sind, die ein oder zwei unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweisen und ggf. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, und die oben aufgeführten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl-, Alkoxy- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 und vorzugsweise weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Halogensubstitution in allen vorgenannten Gruppen als einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann;

R¹, R² und R³ unabhängig dasselbe wie oben für X definiert sowie Wasserstoff oder Alkyl, wobei einer der Substituenten R¹, R² und R³ ausgewählt sein kann unter Formyl, Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoxyiminoalkylidenyl, Azido, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Benzylidenimino, Alkylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Bis(alkylthio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl, Alkylthioalkylidenimino, Alkoxycarbonylamino, Halogenalkoxycarbonylamino, Phenyl, das ggf. substituiert ist mit Halogen, Cyano oder Halogenalkyl, und Heteroarylgruppen mit einem fünf- oder sechsgliedrigen monocyclischen Ring, der ein oder mehrere unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweist und ggf. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert ist,

wobei die oben genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl-, Halogenalkoxy- und Alkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 und vorzugsweise weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Halogensubstitution in allen vorgenannten Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann;

Y Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenyl, insbesondere Allyl, Halogenalkenyl, insbesondere Halogenallyl, Alkyl, insbesondere Propargyl oder Halogenalkyl, insbesondere Halogenpropargyl,

wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Halogenalkyl- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 vorzugsweise weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann, oder ein Wasserstoffatom, wenn

X ein Halogenatom oder eine Gruppe R⁵S(O)_n,

wobei n 0, 1 oder 2 und

R⁵ Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl oder Halogenalkenyl darstellen und die Alkyl- und Alkenyl-Kohlenstoffketten sowie die Halogensubstitution wie oben definiert sind,

R¹ und R³ jeweils ein Wasserstoffatom und

R² Cyano bedeuten,

und

X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig dasselbe wie oben für Y definiert oder ein Wasserstoffatom, wobei folgende Bedingungen vorliegen:

mindestens einer der Substituenten R¹, R² und R³ ist unter den oben für X definierten Bedeutungen ausgewählt;

wenn X⁴ und X¹ H und

X Halogen oder Cyano bedeuten,

ist R² von X verschieden, und

wenn X⁴ und X¹ Wasserstoff und

Y Methyl bedeuten,

bedeutet X kein Brom.

Speziellere erfindungsgemäße Pyrollverbindungen sind Verbindungen der Formel I, in der bedeuten:

X Halogen, Cyano, Cyanato, Thiocyanato, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfanyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Phenylthio, Phenylsulfanyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylthio, Heteroarylsulfanyl oder Heteroarylsulfonyl, wobei die Phenylgruppen ggfs. mit Halogen, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind und die Heteroarylgruppen fünf- oder sechsgliedrige monocyclische Ringe darstellen und ein oder zwei unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweisen und ggfs. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, wobei die genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 vorzugsweise weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann,

R¹, R² und R³ unabhängig dasselbe wie oben für X definiert sowie Wasserstoff oder Alkyl, wobei einer der Substituenten R¹, R² und R³ ausgewählt sein kann unter Formyl, Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Azido, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Benzylidenimino, Alkylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Phenyl, das ggfs. mit Halogen, Cyano oder Halogenalkyl substituiert ist, und Heteroarylgruppen mit einem fünf- oder sechsgliedrigen monocyclischen Ring, die ein oder zwei unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählte Heteroatome aufweisen und ggfs. mit Halogen, Nitro, Cyano oder Halogenalkylgruppen substituiert sind, wobei die genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Halogenalkoxy- und Alkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10, vorzugsweise weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann,

Y Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfanyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkenyl, insbesondere Allyl, Halogenalkenyl, insbesondere Halogenallyl, Alkynyl, insbesondere Propargyl oder Halogenalkynyl, insbesondere Halogenpropargyl, wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Halogenalkyl- und Halogenalkoxygruppen geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und die Halogensubstitution in sämtlichen dieser Gruppen aus einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Halogenatomen besteht und Monosubstitution bis zu vollständiger Polysubstitution vorliegen kann, und

X¹, X², X³ und X⁴ dasselbe wie oben definiert, wobei dieselben Bedingungen wie oben definiert gelten.

Allgemein bevorzugte Verbindungen der Formel I, die als Insecticide und Acaricide von Interesse sind, sind Verbindungen der Formel I, in der bedeuten:

X ein Halogenatom oder eine Gruppe R⁵S(O)_n, wobei n 0, 1 oder 2 und R⁵ Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl oder Halogenalkenyl darstellen,

R¹ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder Alkylthio,

R² Cyano,

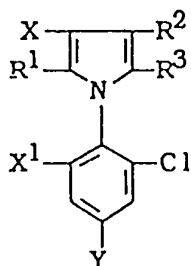
R³ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,

Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit der Maßgabe, daß Y unter den oben definierten Bedingungen ein Wasserstoffatom bedeutet, und

X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, C₁₋₃-Alkyl, C₁₋₃-Alkoxy oder C₁₋₃-Alkylthio.

Speziellere Verbindungen der allgemeinen Formel I, die bevorzugt sind und besonderes Interesse genießen, sind folgende Verbindungen:

(A) Verbindungen der Formel II, die hohe insecticide Wirksamkeit besitzen,



(III),

in der bedeuten:

R⁵ S(O)_n, wobei n 0, 1 oder 2 und

R⁵ CH₃, CF₃, CF₂Cl, CFC1₂, CF₂Br, CHF₂, CHCl₂ oder CHClF darstellen,

R¹ H, F, Cl oder Br,

R³ H, F, Cl oder Br,

X¹ H oder Cl

und

Y CF₃ oder CF₃O.

Von diesen Verbindungen sind folgende Verbindungen bevorzugt:

- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluorsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfanyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfanyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfanyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-5-brompyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-5-methylthiopyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(bromdifluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(bromdifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(bromdifluormethylsulfanyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(methylsulfonyl)-pyrrol und
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(methylsulfonyl)-pyrrol.

(B) Andere Verbindungen mit hoher insecticider Wirksamkeit sind solche Verbindungen der Formel II, in der bedeuten:

X R⁵S(O)_n,

wobei n 0, 1 oder 2 und

R⁵ CH₃, CF₃, CF₂Cl oder CFCl₂ bedeuten,

R¹ H, F, Cl, Br oder NH₂,

R² Cyano,

R³ H, F, Cl, Br, CF₃ oder CN,

X¹ H oder Cl

und

Y CF₃ oder CF₃O.

Von diesen Verbindungen sind folgende noch mehr bevorzugt:

- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylsulfanyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfonyl-5-brompyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylthio-5-brompyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-cyano-4-trifluormethylthio-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-[(trifluormethyl)-carbonylamino]-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-(methylcarbonylamino)-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
- 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-dichlorfluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2,4-bis(trifluormethylthio)-3-cyano-5-aminopyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-brompyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol;
- 1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-brompyrrol;
- 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-brompyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfanyl)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol und
- 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol.

(C) Erfindungsgemäße Verbindungen mit überraschend hoher acaricider Wirksamkeit sind Verbindungen der Formel I, in der bedeuten:

X ein Halogenatom oder eine Gruppe $R^6S(O)_n$,
wobei n 0, 1 oder 2

und

R^6 Alkyl, vorzugsweise C_{1-4} -Alkyl, Halogenalkyl, vorzugsweise Trihalogenmethyl, wobei die Halogenatome F, Cl, Br oder Kombinationen davon sind, z. B. CF_3 , CCl_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$ oder CF_2Br , Alkenyl oder Halogenalkenyl darstellen,

R^1 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom,

R^2 Cyano,

Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, vorzugsweise Cl oder Br
und

X^1 , X^2 , X^3 und X^4 unabhängig Wasserstoff, Halogen, C_{1-3} -Alkyl, C_{1-3} -Alkoxy oder C_{1-3} -Alkylthio, wobei X^1 und X^4 vorzugsweise unabhängig H, F, Cl, Br oder CH_3 und X^2 und X^3 jeweils Wasserstoff darstellen.

Von diesen Verbindungen sind folgende noch bevorzugter:

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylthio)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylthio)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfinyl)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfinyl)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfinyl)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfonyl)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylthio)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfinyl)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(trichlormethylthio)-pyrrol;

1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-chlorpyrrol;

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;

1-(2,6-Dichlorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfinyl)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfinyl)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-3-cyano-4-(chlordifluormethylsulfonyl)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfinyl)-pyrrol;

1-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-3-cyano-4-(trifluormethylsulfonyl)-pyrrol und

1-(4-Brom-2,6-difluorphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol.

(D) Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Verbindungen der Formel I, in der bedeuten:

R^1 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom wie Chlor oder Brom,

R^2 Cyano,

X Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl, vorzugsweise $CF_3S(O)_n$, worin n 0, 1 oder 2 bedeutet,

X^1 und X^4 einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten,

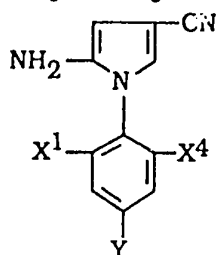
X^2 und X^3 jeweils Wasserstoff

und

Y Halogenalkyl oder Halogenalkoxy.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können durch Anwendung oder Anpassung bekannter Verfahren, wie sie gemäß dem Stand der Technik angewandt werden oder in der chemischen Literatur beschrieben sind, hergestellt werden; diese Verfahren beruhen generell darauf, daß zunächst der Pyrrolring gebildet wird, worauf erforderlichenfalls anschließend Substituenten ausgetauscht werden. In diesem Zusammenhang ist ferner festzustellen, daß bei der nachfolgenden Beschreibung der erfindungsgemäßen Verfahrensweisen der Einführung der verschiedenen Gruppen am Pyrrolring auch in einer unterschiedlichen Reihenfolge vorgenommen werden kann, sowie, daß geeignete Schutzgruppen erforderlich sein können, wie dem Fachmann geläufig ist. Verbindungen der allgemeinen Formel I können ferner nach an sich bekannten Verfahren auch in andere Verbindungen der allgemeinen Formel I umgewandelt werden. Wenn ferner in der nachfolgenden Beschreibung der erfindungsgemäßen Verfahren Substituentenbezeichnungen nicht jeweils speziell definiert sind, ist davon auszugehen, daß die zuvor gegebene erste Definition des betreffenden Substituenten gültig ist. Unter dem Schutz mit Schutzgruppen wird die Umwandlung in eine entsprechende nichtreaktive Gruppe verstanden, aus der gewünschtenfalls die geschützte Gruppe wieder freigesetzt werden kann; ferner wird darunter auch die Addition von Gruppen verstanden, durch welche die entsprechende Funktionalität nichtreaktiv wird. Wenn nicht anders definiert, bezieht sich die Substituentendefinition Amino auf eine unsubstituierte Aminogruppe.

Die Erfindung betrifft auch spezielle Zwischenverbindungen, die sich in vorteilhafter Weise zur Herstellung bestimmter Endprodukte eignen. Derartige bevorzugte Zwischenprodukte, deren Herstellung im folgenden erläutert wird, besitzen die Formel IIIa,



(III a),

in der bedeuten: Y H, Cl, Br, CF₃ oder CF₃O und X¹ und X⁴ unabhängig H, Cl, F, CH₃ oder CH₃S, mit der Maßgabe, daß, wenn X¹ und X⁴ jeweils H bedeuten, Y nicht H oder Cl darstellt. Die durch die obigen Disclaimer ausgenommenen Verbindungen gehören nicht zum Erfindungsgegenstand, sind jedoch gleichwohl zur Herstellung erfindungsgemäßer Verbindungen der Formel I gut geeignet.

Als Zwischenprodukte besonders geeignet sind Verbindungen der Formel III a, in der Y CF₃ oder CF₃O, X¹ H oder Cl und X⁴ Cl bedeuten.

Methode 1

Die Verbindungen der Formel I, in der R¹ und R² Wasserstoffatome, X eine Cyano-Gruppe und R³ eine Aminogruppe (NH₂) und X¹, X², X³ und X⁴ und Y dasselbe wie oben zu Formel I allgemein definiert, bedeuten, d. h. die Verbindungen der Formel III,



können aus entsprechenden Dicyanopropinderivaten der Formel IV,



in der die entsprechenden Substituenten wie oben definiert sind, durch Umsetzung mit einem basischen Mittel, vorzugsweise einem alkalischen Mittel wie einem tertiären Amin oder einem Alkalimetallhydroxid oder -carbonat hergestellt werden. Die Umsetzung wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen -80 und 150°C und vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 100°C durchgeführt. Dabei können Lösungsmittel, wie etwa flüssige Alkohole, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone, Amide wie N-Methylpyrrolidon oder etwa Wasser, verwendet werden.

Methode 2

Die Verbindungen der Formel IV können aus einem Anilinderivat der Formel V,



in der X¹, X², X³, X⁴ und Y dieselbe Bedeutung besitzen wie oben allgemein definiert, durch Umsetzung mit Formylsuccinonitril oder einem Alkalimetallsalz von Formylsuccinonitril hergestellt werden. Diese Reaktion wird allgemein in einem organischen Lösungsmittel oder in Wasser bei einer Temperatur zwischen 10 und 120°C und vorzugsweise bei der Rückflußtemperatur des Reaktionssystems durchgeführt.

Formylsuccinonitril ist eine bekannte Verbindung, die allgemein durch Ansäuern ihres Alkalisalzes herstellbar ist, das seinerseits durch Umsetzung von Succinonitril mit einem niederen Alkylformiat in Gegenwart eines alkalischen Mittels erhalten wird (vgl. K. Gewalt, Z. Chem. 1 [1961] 349.)

Methode 3

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Halogen, R¹ Amino, R² Cyano und R³ Wasserstoff bedeuten, wobei die übrigen Substituenten der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Behandlung von Verbindungen der allgemeinen Formel III mit Halogenierungsmitteln wie etwa Sulfurylchlorid, N-Chlorsuccinimid, N-Bromsuccinimid, N-Iodsuccinimid, Pyridiniumbromid-perbromid oder molekularem Fluor, Brom oder Jod hergestellt werden. Geeignete organische Lösungsmittel für diese Umwandlungen sind z. B. Dichlormethan und Acetonitril. Die Umsetzungen werden bei einer Temperatur zwischen -80 und +80°C und vorzugsweise zwischen -30 und +25°C durchgeführt. Dabei kann es vorteilhaft sein, die Aminogruppen während der Behandlung mit elementarem Fluor als Trifluoacetamid-Derivate zu schützen.

Methode 4

A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Cyano, R¹ Amino, R² Cyano und R³ Wasserstoff bedeuten und die übrigen Substituenten der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel X eine Gruppe C=NOH darstellt, durch Wasserabspaltung mit Agentien wie Acetanhydrid, Cyanursäurechlorid, P₂O₅ und dgl. hergestellt werden. Bei Verwendung bestimmter derartiger Dehydratisierungsmittel kann es erforderlich sein, die Aminogruppen mit einer geeigneten Schutzgruppe zu schützen.

B) Die obigen Zwischenverbindungen, in deren Formel X eine Gruppe $C=NOH$ darstellt, können ihrerseits durch Kondensation von Hydroxylamin mit den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel X Formyl bedeutet, hergestellt werden.

C) Die Zwischenverbindungen, in deren Formel X eine Formylgruppe bedeutet, d. h. die Verbindungen der Formel VI, können durch Hydrolyse der entsprechenden Verbindungen, in deren Formel X eine Bis(alkylthio)-methyl- oder Bis(arylthio)-methylgruppe bedeutet, oder durch Behandlung mit einem geeigneten Alkylnitrit und anschließende Hydrolyse hergestellt werden (vgl. E. Fujita, K. Ichikawa und K. Fuji, *Tetrahedron Letters* 1978, 3561). Ein Schutz der Aminofunktion mit einer geeigneten Schutzgruppe kann bei der Reaktion mit Alkylnitriten erforderlich sein.

D) Die Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl bedeutet, wobei die übrigen Gruppen der obigen Definition entsprechen, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel III mit einem Tris(alkylthio)-methan oder Tris(arylthio)-methan in Gegenwart einer Lewisäure, vorzugsweise einem Sulfoniumsalz wie Dimethyl(methylthio)-sulfoniumtetrafluorborat, hergestellt werden. Allgemeine Bedingungen für derartige Umwandlungen sind in der Literatur beschrieben (*Synthesis* 1984, 166).

Methode 5

A) Geeignete Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Hydroxy, R^1 eine ggfs. geschützte Aminogruppe, R^2 eine Cyanogruppe und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel X Halogen bedeutet, durch Umwandlung in ein Grignard-Reagens oder ein Lithiumderivat nach Standardverfahren und anschließende Behandlungen mit Oxodiperoxymolybdän(pyridin)(hexamethylphosphortriamid) (MoOPH) nach Verfahren hergestellt werden, die ähnlich sind wie in der Literatur beschriebene Verfahren (N. J. Lewis et al., *J. Org. Chem.* 42 [1977] 1479). Dabei kann es erforderlich sein, die Cyanogruppe in der Formel der obigen Verbindung, in der X Halogen bedeutet, in ein entsprechendes geschütztes Derivat umzuwandeln (beispielsweise ein Oxazolinderivat der entsprechenden Verbindung, bei der die Cyanogruppe zu einer Carboxylgruppe hydrolysiert wurde), bevor die Erzeugung des Grignard-Reagens oder des Lithiumderivats vorgenommen wird. Alternativ dazu kann das oben beschriebene Grignard-Reagens oder Lithiumderivat auch mit einem Trialkylborat umgesetzt werden, worauf sich eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid nach einem Verfahren anschließt, das analog zu einem in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt wird (M. F. Hawthorne, *J. Org. Chem.* 22 [1957] 1001, bzw. R. W. Hoffmann und K. Ditrich, *Synthesis* 1983, 107).

B) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Cyanato, R^1 Amino, R^2 Cyano und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel X Hydroxy, R^1 eine ggfs. geschützte Aminogruppe und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, durch Behandlung mit Cyanogenhalogeniden in Gegenwart einer Base nach ähnlichen Methoden hergestellt werden, wie sie in der Literatur beschrieben sind (D. Martin und M. Bauer, *Org. Synth.* 61, 35), worauf sich erforderlichenfalls Schutzgruppenabspaltung anschließt.

C) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Alkoxy, R^1 Amino, R^2 Cyano und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel X Hydroxy, R^1 eine ggfs. geschützte Aminogruppe und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, durch Behandlung mit einem Alkylhalogenid, Alkylsulfonat, Dialkylsulfat und dgl., wahlweise in Gegenwart einer Base in einem Lösungsmittel wie Aceton oder Dimethylformamid bei einer Temperatur zwischen 25°C und der Rückflusstemperatur des Lösungsmittels sowie erforderlichenfalls nachgeschaltete Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden.

D) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Halogenalkoxy, R^1 Amino, R^2 Cyano und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel X Hydroxy, R^1 eine ggfs. geschützte Aminogruppe und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, nach verschiedenen Halogenalkylierungsverfahren hergestellt werden, wie sie in der Literatur beschrieben sind (*Syntheses of Fluoroorganic Compounds*; I. L. Knunyants, and G. G. Yakobson, Eds.; Springer-Verlag, Berlin, 1985, pp. 263–269), worauf sich erforderlichenfalls ein Schutzgruppenabspaltungsschritt anschließt.

Methode 6

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X eine Halogenalkylgruppe, R^1 eine Aminogruppe, R^2 eine Cyanogruppe und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen hergestellt werden, in deren Formel X eine Formylgruppe, eine Carboxylfunktion oder Halogen ist, wobei die Aminogruppe ggfs. geschützt ist. So ergibt z. B. die Behandlung der Formylverbindungen mit Diethylaminoschwefeltrifluorid analog zu einem in der Literatur beschriebenen Verfahren (W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* 40, [1975], 574) Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X eine Difluormethylgruppe darstellt, wobei die übrigen

Substituenten wie oben definiert sind. Die Oxidation der oben erwähnten Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Formyl bedeutet, mit Oxidationsmitteln wie Chromtrioxid in Schwefelsäure (Jones-Reagens) führt zu Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der X eine Carbonsäurefunktion, R^1 Amino, R^2 Cyano und R^3 ein Wasserstoffatom bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen.

Dabei kann es vorteilhaft sein, die Aminofunktion während derartiger Oxidationsreaktionen zu schützen, beispielsweise als Trifluoracetamid-Derivat. Die Umsetzung der obigen Verbindungen, in deren Formel X eine Carboxylgruppe bedeutet, mit Schwefeltetrafluorid, wie in der Literatur beschrieben (G. A. Boswell et al., *Org. React.* 21 [1974] 1–124), führt zu Verbindungen, in deren Formel X eine Trifluormethylgruppe bedeutet, wobei die übrigen Gruppen wie oben definiert sind.

Alternativ dazu können die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Trifluormethyl, R^1 Amino, R^2 Cyano und R^3 Wasserstoff bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4 und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, auch aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Halogen, vorzugsweise Jod, bedeutet und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, durch Umsetzung mit Trifluormethylkupfer unter ähnlichen Bedingungen, wie sie in der Literatur beschrieben sind (D. J. Burton und D. M. Wiemers, *J. Am. Chem. Soc.* 108 [1986] 832) hergestellt werden.

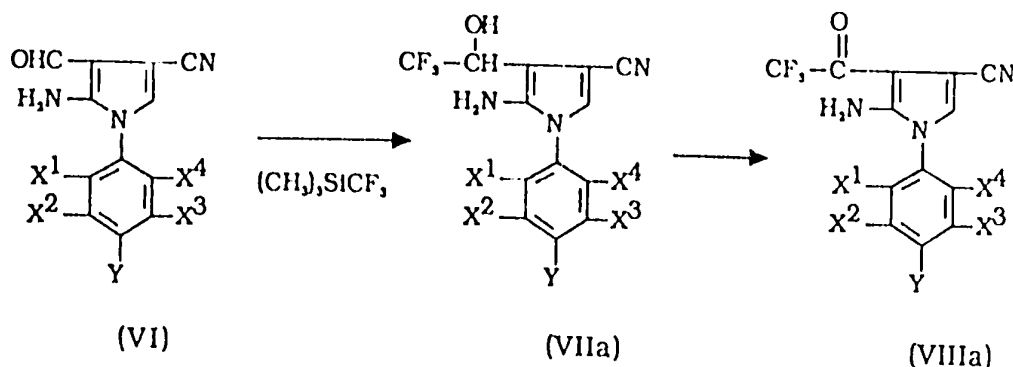
Methode 7

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Brommethyl oder Chlormethyl, R¹ Amino, R² Cyano und R³ ein Wasserstoffatom bedeuten und X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, sind durch Behandlung der entsprechenden Zwischenverbindungen, in deren Formel X Methyl bedeutet und bei denen die Aminogruppe ggf. geschützt ist, mit N-Bromsuccinimid oder N-Chlorsuccinimid in Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des Lösungsmittels zugänglich. Die obigen Verbindungen, in deren Formel X Methyl bedeutet, können aus den Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Formyl darstellt, wobei die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit p-Toluolsulfonylhydrazin und Natriumcyanoborhydrid ähnlich einem in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt werden (J. Am. Chem. Soc. 93 [1971] 1793).

Methode 8

A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Halogenalkylcarbonyl, R¹ Amino, R² Cyano und R³ ein Wasserstoffatom bedeuten und X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. die Verbindungen der Formel VIII, können durch aufeinanderfolgende Behandlung der entsprechenden Verbindungen der Formel VI, in der die Aminogruppe ggfs. geschützt ist, mit einem Halogenalkylmetallderivat unter Erhalt von Verbindungen der Formel VII, in der X eine Halogenalkylcarbinolgruppe bedeutet, und anschließende Oxidation nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren (R. J. Linderman und D. M. Graves, Tetrahedron Letters 28 [1987] 4259) und erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden. Geeignete Halogenalkylmetallderivate sind beispielsweise Perfluoralkyllithiumderivate, die nach P. G. Gassman und N. J. O'Reilly, J. Org. Chem. 52 [1987] 2481-2490 erhältlich sind, oder Trimethyltrifluormethylsilan, das gemäß G. A. Olah et al., J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 393 hergestellt und eingesetzt wird. Literatur zu weiteren Halogenalkylmetallderivaten ist in dieser Druckschrift ebenfalls angegeben.

Am Beispiel der Verwendung von Trimethyltrifluormethylsilan kann das Verfahren wie folgt erläutert werden:



B) Die Verbindungen der Formel VIII können durch Behandlung mit 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetan-2,4-disulfid (Lawessons's Reagens) in Verbindungen der allgemeinen Formel I umgewandelt werden, in der X Halogenalkylthiocarbonyl, R¹ Amino, R² Cyano und R³ ein Wasserstoffatom bedeuten und X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen.

Methode 9

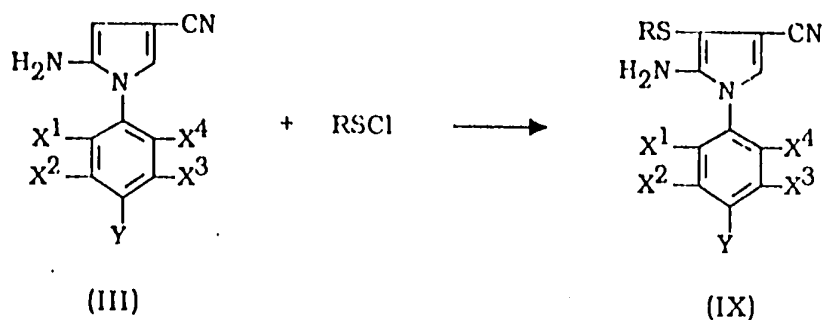
Die Verbindungen der Formel VIII können durch Behandlung mit Halogenierungsmitteln wie Thionylchlorid oder Bromwasserstoff in andere Verbindungen der allgemeinen Formel I umgewandelt werden, in der X α-Halogenalkyl-α-Halogenmethylgruppen darstellt. Dabei kann es vorteilhaft sein, die Aminofunktion beispielsweise in Form des entsprechenden Trifluoracetamid-Derivats zu schützen, um eine Halogenierung des Pyrrolrings während derartiger Halogenierungsreaktionen zu verhindern.

Methode 10

A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Thiocyanato, R¹ Amino, R² Cyano und R³ ein Wasserstoffatom bedeuten und X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Behandlung von Verbindungen der Formel III mit Verbindungen der Formel MSCN, in der M ein Alkalimetall bedeutet, in Gegenwart von Brom in einem Lösungsmittel wie Methanol hergestellt werden.

B) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio, R¹ Amino, R² Cyano und R³ ein Wasserstoffatom bedeuten und X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, und wobei die Phenyl- und Heteroarylgruppen wie oben beschrieben aufgebaut und substituiert sind, d. h. die Verbindungen der Formel IX, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel III mit einem Sulfonylhalogenid der Formel RSHal, in der R Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Phenyl oder Heteroaryl wie oben definiert und Hal ein Halogenatom bedeuten, in einem flüssigen Reaktionsmedium hergestellt werden.

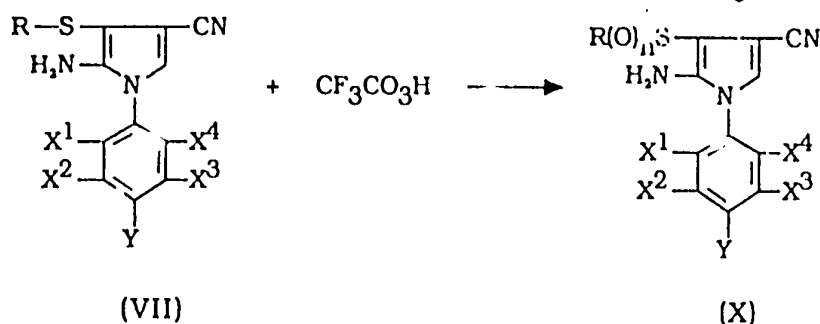
Vorzugsweise wird ein organisches Lösungsmittel, beispielsweise Dichlormethan, bei einer Temperatur im Bereich von -100 bis +100°C und vorzugsweise -80 bis +25°C eingesetzt. Diese Umsetzung kann wahlweise in Gegenwart eines Säureakzeptors wie eines tertiärenamins, beispielsweise Pyridin, durchgeführt werden. Die Alkylsulfonylchloride können nach einem literaturbekanntem Verfahren hergestellt werden (S. Thea und G. Cevasco, Tetrahedron Letters, 1988, 2865). Wenn ein Sulfonylchlorid verwendet wird, läßt sich das Verfahren durch folgende Gleichung veranschaulichen:

**Methode 11**

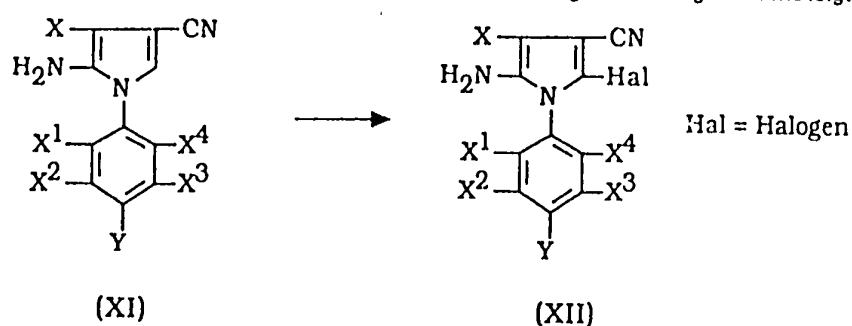
Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X Thiocyanato, R¹ Amino, R² Cyano und R³ ein Wasserstoffatom bedeuten und X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können ferner durch Behandlung mit einer Base wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Gegenwart eines Alkylhalogenids, Dialkylsulfats oder dgl. in einem Lösungsmittel in Verbindungen der allgemeinen Formel I umgewandelt werden, in der X Alkylthio, R¹ Amino, R² Cyano und R³ ein Wasserstoffatom bedeuten und X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen.

Methode 12

Die Verbindungen der Formel IX können zu Verbindungen der Formel X oxidiert werden, in der X eine Gruppe RS(C)_n bedeutet, in der n 1 oder 2 darstellt und R wie oben definiert ist. Zu den verwendbaren Oxidationsmitteln gehören Wasserstoffperoxid, Peroxyessigsäure, Trifluorperoxyessigsäure und m-Peroxybenzoesäure in Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Essigsäure oder Trifluoressigsäure bei Temperaturen zwischen -40 und +80°C und vorzugsweise 0 bis 25°C. Die jeweils angewandten Reaktionsbedingungen, d. h. Temperatur, Reaktionsdauer und Menge des Oxidationsmittels, können nach Wunsch so verändert werden, daß die Sulfinylderivate (n = 1) oder die Sulfonylderivate (n = 2) erhalten werden. Es ist ferner auch möglich, die Sulfonylderivate aus den entsprechenden Sulfinylverbindungen herzustellen, wie dem Fachmann geläufig ist. Bei Verwendung bestimmter Halogenalkylthiogruppen, beispielsweise Trifluormethylthio, kann es ferner günstig sein, die Aminofunktion zu schützen, beispielsweise in Form des entsprechenden Trifluoracetamid-Derivats. Wenn beispielsweise Trifluorperoxyessigsäure als Oxidationsmittel ausgewählt wird, läßt sich das Verfahren durch folgende Gleichung veranschaulichen:

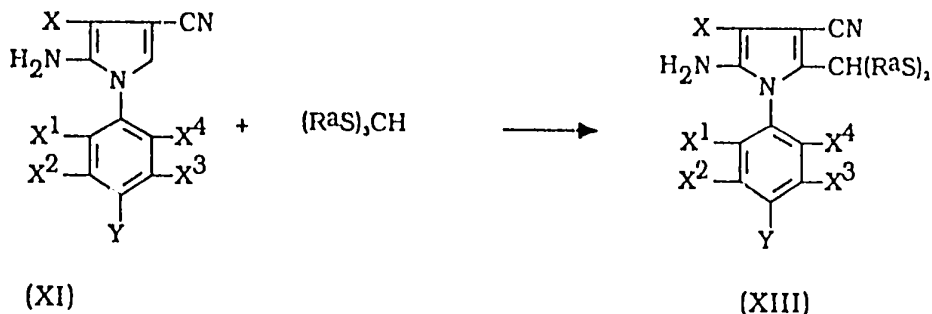
**Methode 13**

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Halogen bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Behandlung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Wasserstoff bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. von Verbindungen der Formel XI, mit Halogenierungsmitteln unter ähnlichen Bedingungen wie oben unter Methode 3 beschrieben hergestellt werden. Die dabei stattfindende Umwandlung läßt sich allgemein wie folgt darstellen:

**Methode 14**

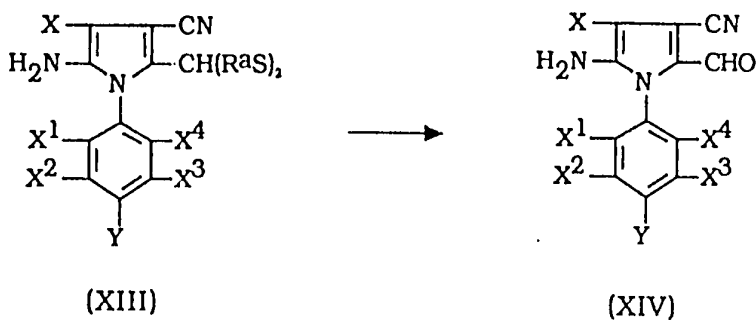
Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XI mit einem Tris(alkylthio)-methan oder Tris(arylthio)-methan der Formel (RaS)₃CH in Gegenwart einer Lewis-Säure, vorzugsweise eines Sulfoniumsalzes, in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0°C und der Rückflußtemperatur des Lösungsmittels, ggfs. in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie Pyridin, hergestellt werden. Entsprechend einer

bevorzugteren Verfahrensweise wird Acetonitril als Lösungsmittel bei 25°C zusammen mit Tris(methylthio)-methan als Tris(alkylthio)-methan und Dimethyl(methylthio)-sulfonium-tetrafluorborat als Lewis-Säure ohne Säureakzeptor eingesetzt. Das Verfahren läßt sich generell wie folgt veranschaulichen:



Methode 15

Geeignete Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Formyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d.h. Verbindungen der Formel XIV, können durch Hydrolyse von Verbindungen der Formel XIII oder durch Behandlung mit Alkylnitriten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie oben unter Methode 4 C) erläutert hergestellt werden. Diese Verfahrensweise läßt sich allgemein wie folgt veranschaulichen:



Methode 16

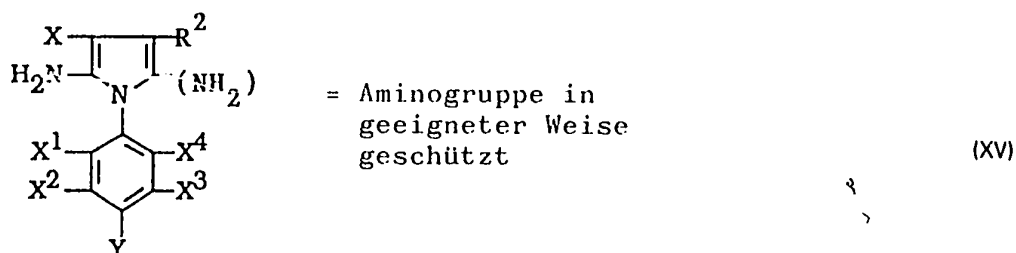
Die Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Hydroxyiminoalkylidenyl oder Alkoxyiminoalkylidenyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, die günstige Zwischenprodukte darstellen, können durch Kondensation einer Verbindung der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkylcarbonyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, mit Hydroxylamin oder einem O-Alkylhydroxylamin oder deren Säureadditionssalzen in einem Lösungsmittel wie Ethanol hergestellt werden. Die obigen Verbindungen, in deren Formel R³ Alkylcarbonyl bedeutet, werden in gleicher Weise wie die Verbindungen der Formel XIV hergestellt, wobei jedoch als Ausgangsmaterial ein 1,1,1-Tris(alkylthio)-alkan oder ein 1,1,1-Tris(arylthio)-alkan eingesetzt wird.

Methode 17

Die Verbindungen der Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Amino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, die günstige Zwischenprodukte darstellen, können durch Reduktion der entsprechenden Verbindungen, in deren Formel R³ Nitro bedeutet, beispielsweise mit Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators, wie Platin oder Palladium, oder mit Hydrazin und Raney-Nickel hergestellt werden. Bei Vorliegen bestimmter Kombinationen der Substituenten R² und X können die Verbindungen der Formel I, in der R¹ und R² zugleich Amino bedeuten, nur begrenzte Stabilität aufweisen und den Schutz einer der Aminogruppen mit einer geeigneten Schutzgruppe erfordern. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Nitro bedeutet und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können ihrerseits durch Nitrierung von Verbindungen der Formel XI durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure oder Salpetersäure in Acetanhydrid oder anderer Nitrierungsmittel hergestellt werden. Dabei kann es für bestimmte Nitrierungsreaktionen vorteilhaft sein, die Aminofunktion der Verbindungen der Formel XI mit einer geeigneten Schutzgruppe, wie etwa Acetyl oder Trifluoracetyl, zu schützen.

Methode 18

Verschiedene als günstige Zwischenprodukte geeignete Derivate von Verbindungen der Formel XV



können wie folgt hergestellt werden:

- A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkylamino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel R³ Amir.o darstellt, wobei die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, durch Alkylierung mit Alkyl- oder Arylhalogeniden oder -sulfonaten in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Acetonitril, Toluol und dgl. hergestellt werden. Die Bildung mono- oder dialkylierter Produkte kann durch entsprechende Wahl der stöchiometrischen Verhältnisse bzw. der Reaktionsbedingungen kontrolliert werden. Alternativ können, wenn Monoalkylaminoprodukte erwünscht sind, auch andere Verfahren wie etwa die Umwandlung der Aminogruppe in eine Alkoxyalkylideniminogruppe durch Behandlung mit einem Orthoester und anschließende Reduktion angewandt werden. Wenn die angestrebten Endprodukte R¹ in Form einer unsubstituierten Aminogruppe enthalten sind, kann es erforderlich sein, die Aminogruppe vor einer derartigen Behandlung mit einer geeigneten Schutzgruppe zu schützen. In solchen Fällen wird die Verbindung der allgemeinen Formel I, in der R³ Amino und R¹ eine in geeigneter Weise geschützte Aminogruppe bedeuten und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, d. h. die Verbindung der Formel XV, hergestellt und als Reaktant eingesetzt. Die Schutzgruppe wird bei den Verbindungen der Formel XI normalerweise vor der Reduktion der Nitrogruppen (vgl. Methode 17) angebracht. Je nach der anschließenden angestrebten Umwandlung der Aminogruppe in der Position R³ können verschiedene Schutzgruppen ausgewählt werden, wie aus den folgenden Beispielen ersichtlich ist.
- B) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Aminocarbonylamino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der Formel XV durch Behandlung mit Phosgen und anschließend mit Ammoniak sowie nachfolgende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden.
- C) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino oder Arylcarbonylamino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XV mit Säurechloriden der Formel R^b(C=O)Cl oder Säureanhydriden der Formel R^b[(C=O)]₂O, in der R^b eine Alkyl-, Halogenalkyl- oder Arylgruppe, wie oben zu Formel I allgemein definiert ist, bedeuten und nachgeschaltete Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden. Dabei können Lösungsmittel wie Acetonitril und Säureakzeptoren wie Pyridin unter geeigneten Bedingungen verwendet werden.
- D) In ähnlicher Weise können die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R³ Amino, R² Cyano und R³ Alkylsulfonylamino oder Halogensulfonylamino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, aus Verbindungen mit geschützter Aminogruppe der Formel XV durch Umsetzung mit Alkyl- oder Halogensulfonylhalogeniden oder -sulfonsäureanhydriden unter geeigneten Reaktionsbedingungen und anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden. Bei diesen Reaktionen einsetzbare geeignete Schutzgruppen sind beispielsweise Alkoxyalkylideniminogruppen, die durch Behandlung der Aminoverbindung mit einem entsprechenden Alkylorthoformiat zugänglich sind. Zu den Verfahren zur Schutzgruppenabspaltung für derartige Gruppen gehört typischerweise die wässrige Hydrolyse.
- E) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkylaminocarbonylamino oder Arylaminocarbonylamino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entspricht, können aus einer in geeigneter Weise aminogeschützten Verbindung der Formel XV durch Umsetzung mit einem Alkyl- oder Arylisocyanat, bei dem die Alkyl- oder Arylgruppen der obigen allgemeinen Definition entsprechen, und anschließende Schutzgruppenabspaltung erhalten werden. Geeignete Reaktionsbedingungen zur Bildung entsprechender Harnstoffverbindungen sind in der Literatur beschrieben (J. March in „Advanced Organic Chemistry“, McGraw-Hill Publ. [1985], 802, mit weiteren Literaturziten). Zu den für solche Reaktionen geeigneten Aminoschutzgruppen gehören Alkoxyalkylideniminogruppen, deren Abspaltung wie oben beschrieben erfolgt.
- F) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkoxycarbonylamino oder Halogenalkoxycarbonylamino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus in geeigneter Weise aminogeschützten Verbindungen der Formel XV durch Umsetzung mit einem Alkylchlorformiat oder Halogenalkylchlorformiat und anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden.
- G) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkylidenimino oder Benzylidenimino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Kondensation einer in geeigneter Weise aminogeschützten Verbindung der Formel XV mit einem Alkylaldehyd oder einem Arylaldehyd, bei dem die Alkyl- bzw. Arylgruppen der obigen allgemeinen Definition entsprechen, und anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden. Geeignete Reaktionsbedingungen zur Erzeugung entsprechender Schiffscher Basen können entsprechend Literaturangaben für den Kondensationsschritt ausgewählt werden (vgl. J. March, *ibid.*, 1165, mit weiteren Literaturnachweisen). Beispiele für geeignete Aminoschutzgruppen sind Acetyl und Trifluoracetyl; die Schutzgruppenabspaltung kann durch alkalische Hydrolyse oder andere in der Literatur beschriebene Verfahren durchgeführt werden (vgl. T. W. Greene in „Protective Groups in Organic Synthesis“, J. Wiley Publ. 1981, 254, mit weiteren Literaturnachweisen).
- H) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkoxyalkylidenimino bedeuten, und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus einer entsprechenden aminogeschützten Verbindung der Formel XV durch Kondensation mit einem Alkylorthoester und anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden. Geeignete Schutzgruppen sind beispielsweise die Amidderivate oder Carbamatderivate (vgl. T. W. Greene, *ibid.*, 223 und 249).
- I) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Dialkylaminoalkylidenimino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XV mit einem Dialkylacetalderivat eines N,N-Dialkylformamids (vgl. T. W. Greene, *ibid.*, 275) und anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden. Alternativ dazu ist auch die Umsetzung der Verbindung der Formel XV mit einem N,N-Dialkylformamid in Gegenwart eines Agens wie Phosphoroxchlorid unter Vilsmeier-Bedingungen möglich. Geeignete Schutzgruppen hierfür sind die Amidderivate und Carbamatderivate.
- J) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkylthioalkylidenimino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XV mit einem Tris(alkylthio)-methan in Pyridin als Lösungsmittel, wahlweise in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, beispielsweise Dimethylmethylthiosulfoniumtetrafluorborat, hergestellt werden.

K) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Azido bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XV mit p-Toluolsulfonylazid unter in der Literatur beschriebenen Bedingungen (J. March, *ibid.*, 573; mit weiteren Literaturnachweisen) und anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden. Alternativ dazu können die oben angegebenen Verbindungen, in deren Formel R³ Azido bedeutet, auch aus Verbindungen der Formel XV durch Umwandlung der Aminogruppe in ein Diazoniumsalz und anschließende Reduktion zu einer Hydrazinogruppe und nachfolgende Behandlung mit salpetriger Säure zum entsprechenden Azid und Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden.

Methode 19

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ substituiertes Phenyl oder Heteroaryl gemäß der obigen allgemeinen Definition bedeuten, und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, die günstige Zwischenprodukte darstellen, können aus Verbindungen der Formel XI, in der die Aminogruppe ggfs. mit einer geeigneten Schutzgruppe geschützt ist, durch Behandlung mit einem in geeigneter Weise substituierten Phenyl- oder Heteroaryldiazoniumsalz unter den Bedingungen der Gomberg-Bachmann-Reaktion hergestellt werden, (vgl. M. Swainsbury, *Tetrahedron* **36** [1980] 3327–3359, mit weiteren Literaturnachweisen).

B) Alternativ dazu können die Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ substituiertes Phenyl oder Heteroaryl gemäß der obigen allgemeinen Definition bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, aus Verbindungen der Formel XII, deren Aminogruppe ggfs. mit einer geeigneten Schutzgruppe geschützt ist, durch Behandlung mit einem geeignet substituierten Phenyl- oder Heteroarylhalogenid, vorzugsweise einem Bromid oder Jodid, in Gegenwart von Kupfer unter den Bedingungen der Ullmann-Reaktion hergestellt werden (vgl. M. Swainsbury, *ibid.*).

C) Alternativ dazu können die Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ substituiertes Phenyl oder Heteroaryl gemäß der obigen allgemeinen Definition bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, aus Verbindungen der Formel XII, vorzugsweise einem Bromid oder Jodid, durch Behandlung mit einer in geeigneter Weise substituierten Phenyl- oder Heteroarylboronsäure in Gegenwart von metallischem Palladium unter Bedingungen hergestellt werden, die ähnlich sind wie in der Literatur beschrieben (vgl. V. Snieckus et al., *Tetrahedron Letters* **29** [1988]) 2135, mit weiteren Literaturnachweisen).

Methode 20

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino und R² und R³ Cyano bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R³ Hydroxyiminomethylidenyl oder Alkoximinomethylidenyl bedeutet (vgl. **Methode 16**) durch Dehydratation gemäß den unter **Methode 4 (A)** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Methode 21

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Halogenalkylcarbonyl oder Halogenalkylthiocarbonyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus ggfs. aminogeschützten Verbindungen der Formel XIV nach den unter **Methode 8** erläuterten Verfahren und erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden.

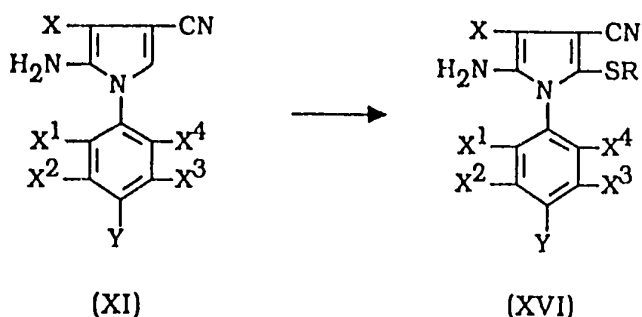
Methode 22

A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Halogenalkyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der Formel XII oder XIV, in der die Aminogruppe ggfs. geschützt ist, nach Verfahren, wie sie in den **Methoden 6, 7 und 8** beschrieben sind, und erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden.

B) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der Formel XIV, deren Aminogruppe ggfs. geschützt ist, durch Umsetzung mit einem von einem Alkylhalogenid abgeleiteten Grignard-Reagens oder einem Alkylolithium unter Erhalt des entsprechenden Carbinols und anschließende Dehydratation zu einer Verbindung, in deren Formel R³ Alkenyl bedeutet, und abschließende Reduktion hergestellt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R³ Methyl bedeutet, wobei die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, können aus Verbindungen der Formel XIV nach dem unter **Methode 7** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Methode 23

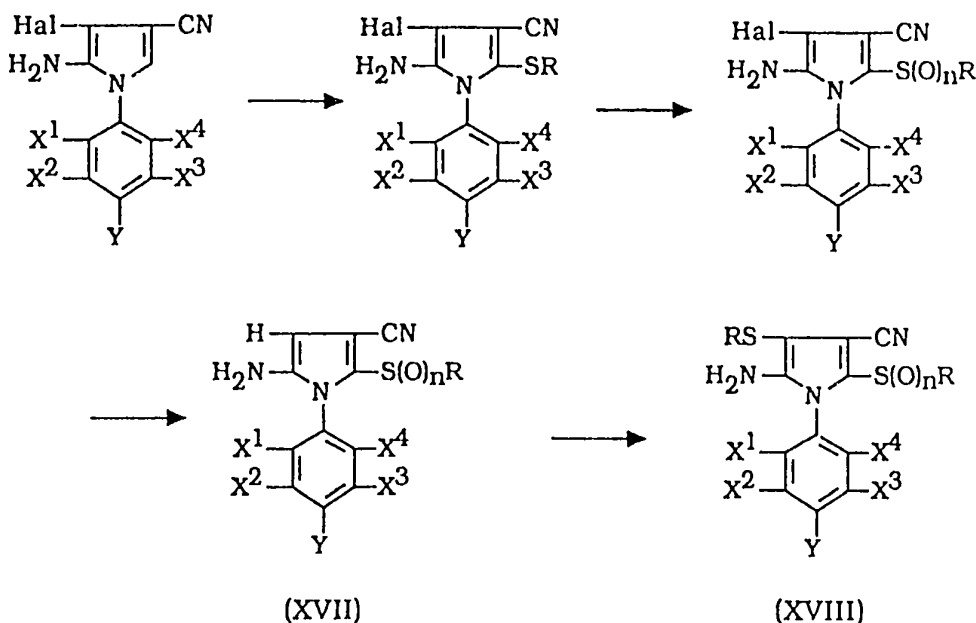
Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, wobei Konstitution und/oder Substitution der Phenyl- und Heteroarylgruppen ebenfalls der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. die Verbindungen der Formel XVI, können aus Verbindungen der Formel XI unter ähnlichen Bedingungen hergestellt werden, wie sie in **Methode 10** beschrieben sind. Das Gesamtverfahren kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Die Verbindungen der Formel XVI, in der R Alkyl bedeutet, können ebenfalls aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R³ Thiocyanato darstellt und die übrigen Substituenten wie in Formel XVI definiert sind, durch Behandlung mit Alkylhalogeniden u. dgl. in ähnlicher Weise wie in Methode 11 beschrieben hergestellt werden.

Methode 24

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, wobei die Konstitution und/oder Substitution der Phenyl- und Heteroarylgruppen ebenfalls der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Oxidation von Verbindungen der Formel XVI in ähnlicher Weise wie in Methode 12 beschrieben hergestellt werden. In Fällen, in denen X eine Gruppe RS darstellt, die einer unerwünschten Oxidation als Nebenreaktion unterliegen kann, kann die Sulfonylierung nach den oben angegebenen Verfahren an einer Verbindung der allgemeinen Formel I vorgenommen werden, in der X Halogen, vorzugsweise Brom oder Jod, R¹ Amino, R² Cyano und R³ Wasserstoff bedeuten und die übrigen Substituenten der obigen allgemeinen Definition entsprechen, vorgenommen werden, worauf sich die Oxidation sowie die Behandlung mit einer Alkylolithiumverbindung nach einem Verfahren ähnlich einem in der Literatur beschriebenen Verfahren anschließen (vgl. C. Kruse et al., *Heterocycles* 29 [1989] 79), wonach mit einem wäßrigen Stoppmittel umgesetzt und eine Verbindung der Formel XVII erhalten wird. Die Verbindung der Formel XVII kann dann sulfonyliert werden, wobei Verbindungen der Formel XVIII anfallen. Das Gesamtverfahren kann wie folgt dargestellt werden:



Methode 25

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino, R² Cyano und R³ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der Formel XII, bei denen die Aminogruppe ggfs. geschützt ist, in ähnlicher Weise wie in Methode 5 beschrieben und erforderlichenfalls abschließende Schutzgruppenabspaltung hergestellt werden.

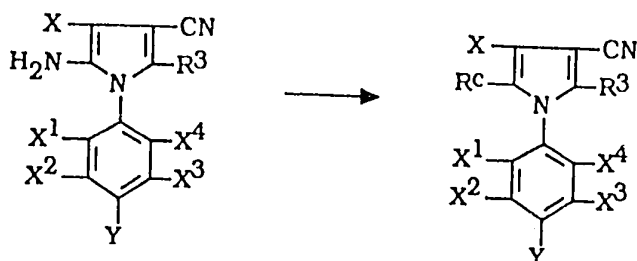
Methode 26

A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Wasserstoff und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. die Verbindungen der Formel XX, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Amino und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. Verbindungen der Formel XIX, durch Diazotierung, vorzugsweise mit einem Alkylnitrit wie t-Butylnitrit in einem inerten Lösungsmittel wie etwa Tetrahydrofuran oder Acetonitril hergestellt werden. Diese Umsetzung kann bei einer Temperatur zwischen -80°C und der Rückflußtemperatur des Lösungsmittels durchgeführt werden, vorzugsweise zwischen 0 und 25°C.

B) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Halogen und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel XXI, können aus Verbindungen der Formel XIX durch Diazotierung mit einem Alkylnitrit, beispielsweise t-Butylnitrit, in Gegenwart eines Halogenatomdonors wie Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, wasserfreiem Kupfer(II)chlorid oder Jod hergestellt werden.

C) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, wobei Konstitution und/oder Substitution der Phenyl- und Heteroarylgruppen ebenfalls der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. die Verbindungen der Formel XXII können aus Verbindungen der Formel XIX durch Behandlung mit einem Alkylnitrit in Gegenwart von (SCN)₂ oder eines Disulfids der Formel RSSR, in der R Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Phenyl oder Heteroaryl gemäß der obigen allgemeinen Definition bedeutet, hergestellt werden. Die Reaktion wird typischerweise in einem Lösungsmittel wie Chloroform bei 0°C mit 1 bis 5 Äquivalenten des Alkylnitrits und 2 bis 5 Äquivalenten des Disulfids durchgeführt.

Das Gesamtverfahren kann wie folgt dargestellt werden:



(XIX)

(XX) R^C = H

(XXI) R^C = Halogen

(XXII) R^C = SR

Methode 27

Alternativ dazu können zahlreiche Verbindungen der Formel XXII aus Verbindungen der allgemeinen Formel XX, in der R³ Amino bedeutet, nach einem Verfahren ähnlich dem in Methode 10 beschriebenen hergestellt werden. Die Umwandlung der Aminogruppe in andere funktionelle Gruppen gemäß der Erfindung kann dann nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

Methode 28

Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, wobei Konstitution und/oder Substitution der Phenyl- und Heteroarylgruppen ebenfalls der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Oxidation von Verbindungen der Formel XXII gemäß den in Methode 24 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Wenn die Gruppen X oder R³ auch Gruppen SR darstellen, die auf der Oxidationsstufe des Sulfids gehalten werden sollen, kann in ähnlicher Weise wie unter Methode 24 beschrieben verfahren werden, um die angestrebten Verbindungen zu erhalten.

Methode 29

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Halogenalkoxycarbonylamino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino oder Azido und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel XIX nach Verfahren ähnlich wie in Methode 18 beschrieben hergestellt werden.

Methode 30

A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Formyl und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel XIX durch Behandlung mit Natriumnitrit, HC=NOH, Kupfersulfat und HCl analog zu dem in der Literatur beschriebenen Verfahren (vgl. W. F. Beech, J. Chem. Soc. 1954, 1297) hergestellt werden. Wenn R³ bei den Verbindungen der Formel XIX eine Amino-Gruppe ist, kann eine geeignete Schutzgruppe vorgesehen werden. Die obigen Verbindungen, in deren Formel R¹ Formyl bedeutet, können nach Standardmethoden der Thioacetalisierung (vgl. T. W. Greene, *ibid.*, 130, sowie dortige Literaturzitate) in entsprechende Verbindungen umgewandelt werden, in deren Formel R¹ Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl bedeutet. Alternativ dazu können die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl, R² Cyano und R³ Amino bedeuten und X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, aus Verbindungen der allgemeinen Formel XX, in der R³ Amino darstellt, ähnlich dem unter Methode 14 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Umwandlung der Bis(alkylthio)-methyl- oder Bis(arylthio)-methylgruppe in eine Formylgruppe kann analog der in Methode 15 beschriebenen Verfahrensweise durchgeführt werden. Die Umwandlung der Aminofunktion in andere funktionelle Gruppen gemäß der Erfindung kann nach einem der oben beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

B) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Hydroxyliminoalkylidenyl oder Alkoximinomethylidenyl und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Bedeutung entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Alkylcarbonyl oder Formyl bedeutet und die anderen Substituenten wie oben definiert sind, nach ähnlichen Verfahren wie unter Methode 18 beschrieben hergestellt werden. Die obigen Verbindungen, in deren Formel R¹ Alkylcarbonyl bedeutet, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel R¹ Halogen ist, durch Umwandlung in ein Grignard-Reagens oder ein Lithiumderivat, wobei die Cyanogruppe, wie unter Methode 5 erläutert, ggfs. geschützt wird, und anschließende Reaktion mit einem aliphatischen Säurechlorid oder Anhydrid oder alternativ durch Kondensation mit einem aliphatischen Aldehyd und anschließende Oxidation hergestellt werden.

Alternativ dazu können die Verbindungen, in deren Formel R¹ Alkylcarbonyl bedeutet, auch aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel R¹ Formyl darstellt, durch Umsetzung mit einem Alkyl-Grignard-Reagens und anschließende Oxidation hergestellt werden.

C) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den entsprechenden Verbindungen, in deren Formel R¹ Hydroxyliminomethylidenyl oder Alkoximinomethylidenyl darstellt, in ähnlicher Verfahrensweise wie unter Methode 4A) beschrieben hergestellt werden.

D) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Halogenalkylcarbonyl oder Halogenalkylthiocarbonyl und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Formyl darstellt und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, durch Behandlung unter Bedingungen ähnlich den unter Methode 8 beschriebenen hergestellt werden.

E) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Halogenalkyl oder Alkyl und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Formyl oder Halogen darstellt und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, durch Behandlung unter ähnlichen Bedingungen wie unter Methode 22 beschrieben hergestellt werden.

Methode 31

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ substituiertes Phenyl oder Heteroaryl gemäß der obigen allgemeinen Definition und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y ebenfalls der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Halogen darstellt und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, nach ähnlichen Verfahren wie in den Methoden 19B) und 19C) beschrieben hergestellt werden.

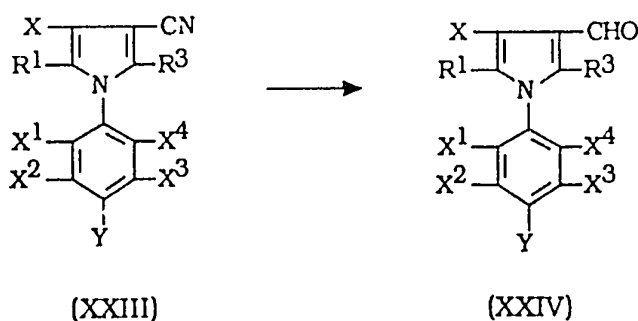
Methode 32

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy und R² Cyano bedeuten und R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der Formel XXI nach ähnlichen Verfahren wie unter Methode 5 beschrieben hergestellt werden.

Methode 33

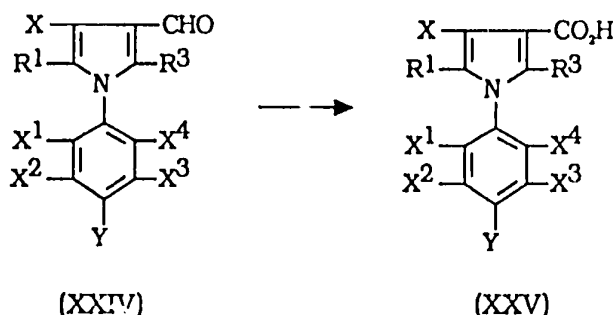
Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Formyl bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d.h. die Verbindungen der Formel XXIV, können aus Verbindungen der Formel I, in der R² Cyano darstellt und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d.h. Verbindungen der Formel XXIII, durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Diisobutylaluminiumhydrid in einem Lösungsmittel, vorzugsweise einem 1:1-Gemisch von Toluol und Hexan, ähnlich einem in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt werden (vgl. S. Trofimenko, J. Org. Chem. 29 [1964] 3046).

Das Gesamtverfahren läßt sich wie folgt darstellen:



Methode 34

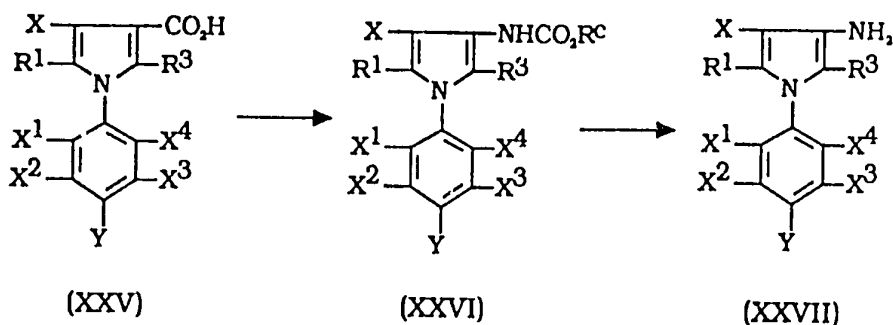
Geeignete Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² eine Carbonsäurefunktion darstellt, und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d.h. Verbindungen der Formel XXV, können durch Oxidation von Verbindungen der Formel XXIV mit Jones-Reagens hergestellt werden. Das Gesamtverfahren ist wie folgt:

**Methode 35**

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Alkyl, Bis(alkyl-thio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl oder Halogenalkyl bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der Formel XXIV oder Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Halogen bedeutet und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, deren Herstellung unter Methode 38 beschrieben ist, in ähnlicher Weise wie unter Methode 30 A), B), D und E) beschrieben hergestellt werden.

Methode 36

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Amino bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, d. h. Verbindungen der Formel XXVII, können aus Verbindungen der Formel XXV durch Behandlung mit Diphenylphosphorylazid in Gegenwart einer organischen Base wie Triethylamin in einem alkoholischen Lösungsmittel wie t-Butanol unter Erhalt des entsprechenden Carbamats der Formel XXVI und anschließende Hydrolyse hergestellt werden. Andere Methoden der Herstellung von Verbindungen der Formel XXVII aus Verbindungen der Formel XXV über eine Curtius-Umlagerung umfassen die Umwandlung des Säurechlorids und die anschließende Reaktion mit Azidionen und die Behandlung mit einem Alkohol (vgl. J. March, „Advanced Organic Chemistry“, McGraw-Hill Publ. 1985, 984). Das Gesamtverfahren ist wie folgt:

**Methode 37**

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, Halogenalkoxy-carbonylamino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino oder Azido bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den Verbindungen der Formel XXVII in ähnlicher Weise wie unter Methode 18 beschrieben hergestellt werden.

Methode 38

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Wasserstoff, Halogen, Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus den Verbindungen der Formel XXVII nach Verfahren ähnlich den unter Methode 26 beschriebenen hergestellt werden.

Alternativ dazu können die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Wasserstoff bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, auch aus Verbindungen der Formel XXV durch Erhitzen mit 48%igem HBr in Eisessig am Rückfluß oder Erhitzen in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Decalin oder Chinolin in Gegenwart von Kupfer hergestellt werden.

Methode 39

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können durch Oxidation von Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeutet, nach Verfahren ähnlich den unter Methode 24 beschriebenen hergestellt werden.

Methode 40

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² substituiertes Phenyl oder Heteroaryl gemäß der obigen allgemeinen Definition bedeutet und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Halogen bedeutet und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, nach ähnlichen Verfahren wie unter Methode 19 B) und 19 C) beschrieben hergestellt werden.

Methode 41

Die Verbindungen der Formel I, in der R² Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeutet, und R¹, R³, X, X¹, X², X³, X⁴ und Y der obigen allgemeinen Definition entsprechen, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R² Halogen bedeutet und die übrigen Substituenten wie oben definiert sind, in ähnlicher Weise wie unter Methode 5 beschrieben hergestellt werden. In globaler Weise können die erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt beschrieben werden:

Verfahren 1

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ia,



in der bedeuten:

X¹, X², X³, X⁴ und Y dasselbe wie in Methode 1 und

X Halogen, Trifluormethyl, Cyano, Thiocyanato, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylthio, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl,

ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel III,

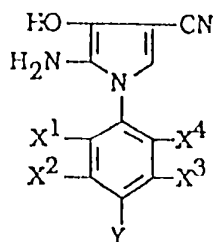


worin X¹, X², X³, X⁴ und Y die obige Bedeutung besitzen und die Aminogruppe ggfs. geschützt ist,

- (a) mit einem Halogenierungsmittel, ggfs. in Gegenwart eines Lösungsmittels, zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Halogen darstellt, und ggfs. anschließende Umsetzung dieser Verbindung mit Trifluornickelkupfer in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Trifluormethyl darstellt;
- (b) mit einem Tris(alkylthio)-methan oder Tris(arylthio)-methan in Gegenwart einer Lewisäure und anschließende Umsetzung der erhaltenen Verbindung der Formel XI, in der X Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl darstellt, mit einem geeigneten Alkylnitrit und anschließende Hydrolyse unter Erhalt einer Verbindung der Formel XXXVII, in der X Formyl darstellt, und ggfs. anschließendes Inkontaktbringen dieser Verbindung mit Hydroxylamin und anschließende Dehydratation mit geeigneten Mitteln wie P₂O₅ in an sich bekannter Weise zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X eine Cyanogruppe darstellt;
- (c) mit einer Verbindung der Formel MSCN, worin M ein Alkalimetall bedeutet, in Gegenwart von Br₂ in einem Lösungsmittel wie Methanol zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X eine Thiocyanatogruppe darstellt, und ggfs. anschließende Umsetzung dieser Verbindung mit einem Alkylhalogenid oder einem Dialkylsulfat in Gegenwart einer Base wie NaOH oder KOH in einem Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Alkylthio darstellt, oder
- (d) mit einem Sulfenylhalogenid der Formel RSHal, in der R Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl oder Heteroaryl und Hal ein Halogenatom bedeuten, in einem organischen flüssigen Reaktionsmedium, ggfs. in Gegenwart eines Säureakzeptors wie eines tertiärenamins, zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio darstellt, und ggfs. anschließende Oxidation der erhaltenen Verbindung in an sich bekannter Weise zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X RS(O)_n darstellt, wobei n je nach den Reaktionsbedingungen 1 oder 2 bedeutet.

Verfahren 2

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ia, in der X¹, X², X³, X⁴ und Y dasselbe wie in Methode 1 und X Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeutet, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XXVIII,



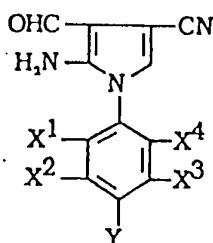
(XXVIII),

worin X^1 , X^2 , X^3 , X^4 und Y die oben definierte Bedeutung besitzen und die Aminogruppe und die Cyanogruppe ggfs. in geeigneter Weise geschützt sind,

- (a) mit einem Cyanogenhalogenid in Gegenwart eines Säureakzeptors zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Cyanato bedeutet;
- (b) mit einem Alkylierungsmittel, ggfs. in Gegenwart einer Base, zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Alkoxy bedeutet, oder
- (c) durch an sich bekannte Halogenalkylierung (vgl. Syntheses of Fluoroorganic Compounds, I. L. Knunyants and G. G. Yakobson, Eds., Springer-Verlag, Berlin, 1985, 263-269) zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkoxy bedeutet.

Verfahren 3

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ia, in der X^1 , X^2 , X^3 , X^4 und Y dasselbe wie in Methode 1 und X Halogenalkyl (CF_2H , CF_3 , $BrCH_2$, $ClCH_2$), Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl oder α -Halogenalkyl- α -halogenmethyl bedeuten, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel VI,



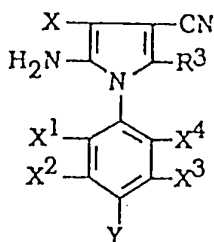
(VI),

in der X^1 , X^2 , X^3 , X^4 und Y die obige Bedeutung besitzen und die Aminogruppe und die Cyanogruppe ggfs. in geeigneter Weise geschützt sind,

- (a) mit einem Fluorierungsmittel wie Diethylaminoschwefeltrifluorid in an sich bekannter Weise zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X eine Difluormethylgruppe bedeutet;
- (b) mit einem geeigneten Oxidationsmittel wie Chromtrioxid in Schwefelsäure zu Verbindungen, in deren Formel X eine Carboxylgruppe bedeutet, und anschließende Umsetzung dieser Verbindungen mit einem Fluorierungsmittel wie Schwefeltetrafluorid in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Trifluormethyl bedeutet;
- (c) unter Wolff-Kishner-Bedingungen oder einer Variante davon wie etwa Behandlung mit p-Toluolsulfonylhydrazid und anschließend mit Natriumcyanoborhydrid zu einer Verbindung, in deren Formel X eine Methylgruppe darstellt, und anschließende Umsetzung dieser Verbindung mit einem Halogenierungsmittel wie N-Bromsuccinimid oder N-Chlorsuccinimid in einem geeigneten Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel Ia, in der X Brommethyl oder Chlormethyl bedeutet, oder
- (d) aufeinanderfolgend mit einem Halogenalkylmetallerivat oder Trifluortrimethylsilan zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkylcarbinol darstellt, anschließende Oxidation in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkylcarbonyl darstellt, und anschließende Umsetzung der erhaltenen Verbindungen mit Lawessons Reagens zu Verbindungen der Formel Ia, in der X Halogenalkylthiocarbonyl darstellt, oder Umsetzung der Verbindung, in deren Formel X Halogenalkylcarbinol darstellt, mit Halogenierungsmitteln wie Thionylchlorid oder Bromwasserstoff zu Verbindungen der Formel Ia, in der X α -Halogenalkyl- α -halogenmethyl darstellt, wobei sich an sämtliche vorgenannten Schritte erforderlichenfalls eine Schutzgruppenabspaltung anschließt.

Verfahren 4

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ib,



(Ib),

in der Bedeutung:

X¹, X², X³, X⁴ und Y dasselbe wie in Methode 1 und

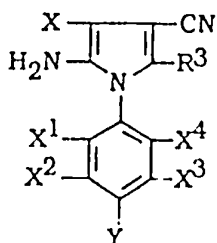
R³ Halogen, Formyl, Bis(alkylthio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl, Halogenalkyl, Alkyl, ggfs. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio, Heteroarylthio, Alkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfanyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfanyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfanyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfanyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfanyl oder Heteroarylsulfonyl,

ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel Ia, in der X, Cyano und Amino ggfs. in geeigneter Weise geschützt sind,

- (a) gemäß Verfahren 1 (a) zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Halogen darstellt, anschließende Umsetzung dieser Verbindungen mit einem ggfs. substituierten Heteroaryl- oder Phenylhalogenid, vorzugsweise einem Bromid oder Jodid in Gegenwart von Kupfer in an sich bekannter Weise, oder anschließende Umsetzung dieser Verbindung, in der R³ vorzugsweise Brom oder Jod darstellt, mit einem ggfs. substituierten Phenyl- oder Heteroaryldihydroxyboran (Phenyl- oder Heteroarylboronsäure) in Gegenwart von Palladium in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ eine ggfs. substituierte Phenyl- oder Heteroarylgruppe darstellt, oder anschließende Umsetzung einer Verbindung der Formel Ia, in der R³ Halogen darstellt, gemäß Verfahren 1 (a) zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Trifluormethyl bedeutet;
- (b) gemäß Verfahren 1 (b) zu einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl darstellt, und anschließend einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Formyl bedeutet;
- (c) mit einem ggfs. substituierten Phenyl- oder Heteroaryldiazoniumsalz in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ ggfs. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl bedeutet oder
- (d) gemäß Verfahren 1 (c), (d) zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeutet, ggfs. anschließende Oxidation gemäß Verfahren 1 (d) zu Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Alkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfanyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfanyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfanyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfanyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfanyl oder Heteroarylsulfonyl bedeutet, mit der Maßgabe, daß X keine Gruppe RS bedeutet, die einer unerwünschten Oxidation unterliegen kann, anschließende Behandlung und Sulfenylierung gemäß Verfahren 1 (c), (d) zu Verbindungen der Formel Ib, in der X Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeutet.

Verfahren 5

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ib, in der X, X¹, X², X³, X⁴ und Y dasselbe wie in Methode 1 bedeuten und R³ Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Cyano, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl oder Alkyl darstellt, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XXIX,



(XXIX),

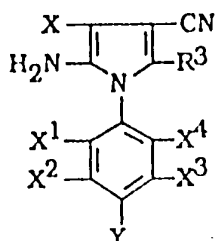
in der R³ Formyl oder Alkylcarbonyl bedeutet und

X, Cyano und Amino ggfs. in geeigneter Weise geschützt sind,

- (a) durch Kondensation mit Hydroxylamin oder einem O-Alkylhydroxylamin oder einem Additionssalz dieser Verbindungen in einem Lösungsmittel wie Ethanol zu einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Hydroxyiminoalkylidenyl oder Alkoximinoalkylidenyl bedeutet, und, wenn R³ Hydroxyiminoalkylidenyl oder Alkoximinoalkylidenyl darstellt, Abtrennung der Wasser- oder Alkoholanteile gemäß Verfahren 1 (b) unter Erhalt einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Cyano bedeutet;
- (b) wenn R³ Formyl bedeutet, gemäß Verfahren 3 (a), (b), (c), (d), unter Erhalt einer Verbindung der Formel Ib, in der R³ Methyl, Halogenalkyl, Halogenalkylcarbonyl oder Halogenalkylthiocarbonyl bedeutet, oder
- (c) wenn R³ Formyl bedeutet, mit einem von einem Alkylhalogenid oder einem Alkylolithium abgeleiteten Grignard-Reagens zum entsprechenden Carbinol, anschließende Dehydratation zu einer Verbindung, in deren Formel R³ Alkenyl darstellt, und anschließende Reduktion zu entsprechenden Verbindungen der Formel Ib, in der R³ Alkyl darstellt, sowie ggfs. anschließende Schutzgruppenabspaltung.

Verfahren 6

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXXIV,



(XXXIV),

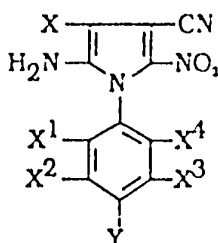
in der bedeuten:

X, X¹, X², X³, X⁴ und Y dasselbe wie oben
und

R³ Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkoxyacarbonylamino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino oder Azido.

als Zwischenverbindungen

ist gekennzeichnet durch Reduktion einer Verbindung der Formel XXX,



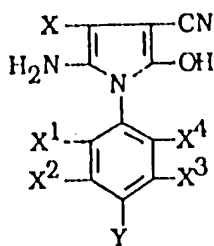
(XXX),

in der die Aminogruppe in geeigneter Weise geschützt ist, zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Amino bedeutet, und Umsetzung dieser Verbindungen

- mit geeigneten Alkylierungsmitteln in organischen Lösungsmitteln, wobei je nach den stöchiometrischen Verhältnissen oder Reaktionsbedingungen Verbindungen mit mono- oder disubstituierter Aminogruppe erhalten werden, oder durch Umwandlung der Aminogruppe in eine Alkoxyalkylideniminogruppe und anschließende Reduktion zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Alkylamino, Dialkylamino oder Aralkylamino bedeutet;
 - mit Phosgen und anschließend mit Ammoniak unter Erhalt von Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Aminocarbonylamino bedeutet;
 - mit Alkylsäurechloriden oder Halogenalkylsäurechloriden oder Arylsäurechloriden oder Anhydriden davon, ggfs. in Gegenwart eines Lösungsmittels und/oder organischer Säureakzeptoren zu einer Verbindung der Formel XXXIV, in der R³ Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino oder Arylcarbonylamino bedeutet;
 - mit Alkyl- oder Halogenalkylsulfonylhalogeniden oder Anhydriden davon unter geeigneten Reaktionsbedingungen zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Alkylsulfonylamino oder Halogenalkylsulfonylamino bedeutet;
 - mit Alkyl- oder Arylisocyanaten in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Alkylaminocarbonylamino oder Arylaminocarbonylamino bedeutet;
 - mit einem Alkylchlorformiat oder einem Halogenalkylchlorformiat in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Alkoxyacarbonylamino oder Halogenalkoxyacarbonylamino bedeutet;
 - mit einem Alkylaldehyd oder einem Arylaldehyd in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Alkylidenimino oder Benzylidenimino bedeutet;
 - mit einem Alkylorthoester zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Alkoxyalkylidenimino bedeutet;
 - mit einem N,N-Dialkylformamid oder einem Dialkylacetalderivat davon zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Dialkylaminoalkylidenimino bedeutet;
 - mit einem Tris(alkylthio)-methan in einem organischen Lösungsmittel zu Verbindungen der Formel XXXIV, in der R³ Alkylthioalkylidenimino bedeutet,
- oder
- mit p-Toluolsulfonylazid in an sich bekannter Weise oder durch Umsetzung zu einem Diazoniumsalz und anschließende Reduktion zur entsprechenden Hydrazinoverbindung und darauffolgende Behandlung mit salpetriger Säure zu einer Verbindung der Formel XXXIV, in der R³ eine Azidogruppe bedeutet, und ggfs. anschließende Schutzgruppenabspaltung.

Verfahren 7

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ib, in der X, X¹, X², X³, X⁴ und Y dasselbe wie in Methode 1 und R³ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeuten, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XXXI,

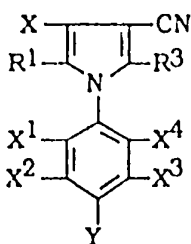


(XXI),

in der Amino, Cyano und X ggfs. in geeigneter Weise geschützt sind, gemäß Verfahren 2 (a), (b), (c), wobei Verbindungen der Formel Ic erhalten werden, in der R³ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeutet.

Verfahren 8

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ic,



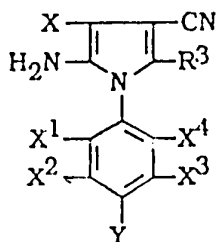
(Ic),

in der bedeuten:

X, X¹, X², X³, X⁴, Y und R³ dasselbe wie in Methode 1 und

R¹ Wasserstoff, Halogen, Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio, Heteroarylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl, Heteroarylsulfonyl, ggfs. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, Alkylcarbonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino, Azido, Bis(alkylthio)-methyl, Bis(arylthio)-methyl, Formyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Halogenalkyl oder Alkyl,

ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel Ib oder XXXIV,



(Ib oder XXXIV),

die gemäß einem der Verfahren 4 bis 7 hergestellt ist und bei der die Aminogruppe erforderlichenfalls nach Schutz der Gruppen X, R³ oder Cyano von der Schutzgruppe befreit wird,

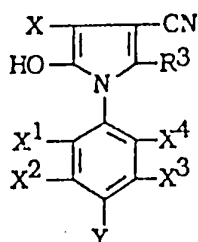
- mit einem Diazotierungsmittel, vorzugsweise einem Alkylnitrit, in einem inerten Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R Wasserstoff bedeutet;
- mit einem Diazotierungsmittel, vorzugsweise einem Alkylnitrit, in Gegenwart eines Halogendonors zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Halogen darstellt, anschließende Umsetzung dieser Verbindung mit einem Grignard-Reagens oder einem Lithiumderivat und anschließende Umsetzung mit einem aliphatischen Säurechlorid oder einem entsprechenden Anhydrid unter Umwandlung in eine Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Alkylcarbonyl bedeutet, oder Umsetzung dieser Verbindung gemäß Verfahren 4 (a) unter Erhalt von Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Phenyl oder Heteroaryl bedeutet;
- mit einem Diazotierungsmittel, vorzugsweise einem Alkylnitrit, in Gegenwart von SCN₂ oder eines Disulfids in einem Lösungsmittel wie Chloroform zu Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio oder Heteroarylthio bedeutet, sowie ggfs. anschließende Oxidation gemäß Verfahren 1 (d) zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfinyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfinyl oder Heteroarylsulfonyl bedeutet;
- gemäß Verfahren 6 21 (a) bis (k) unter Erhalt von Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkoxyalkylidenimino, Halogenalkoxyalkylidenimino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino oder Azido bedeutet,

oder

(e) mit Natriumnitrit und Formaldoxim, Kupfersulfat und HCl in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Formyl bedeutet, anschließende Umsetzung mit einem Alkyl-Grignard-Reagens und anschließende Oxidation unter Umwandlung in Verbindungen der Formel Ic, in der R¹ Alkylcarbonyl bedeutet, anschließende Umsetzung gemäß Verfahren 5 zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Hydroxyiminoalkylidenyl oder Alkoximinoalkylidenyl bedeutet, sowie, wenn R¹ Phenyl darstellt, Umsetzung gemäß Verfahren 3 (a) bis (d) zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Halogenalkyl oder Aryl bedeutet, und ggfs. anschließende Schutzgruppenabspaltung, wobei die obige Verbindung, in deren Formel R¹ Formyl bedeutet, in an sich bekannter Weise in eine Verbindung der Formel Ic umgewandelt wird, in der R¹ Bis(alkylthio)-methyl- oder Bis(arylthio)-methyl bedeutet.

Verfahren 9

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ic, in der X, X¹, X², X³, X⁴, R¹, R³ und Y dasselbe wie in Methode 1 und R¹ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeuten, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XXXII,

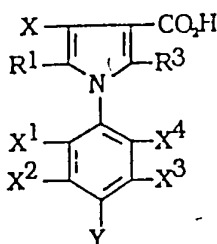


(XXXII),

in der X, Cyano oder R³ ggfs. in an sich bekannter Weise geschützt sind, gemäß Anspruch Verfahren 2 (a), (b), (c), zu einer Verbindung der Formel Ic, in der R¹ Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeutet, sowie ggfs. anschließende Schutzgruppenabspaltung.

Verfahren 10

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in der X, X¹, X², X³, X⁴, R¹, R³ und Y dasselbe wie in Formel I und R² CHO bedeuten, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel Ic mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Diisobutylaluminiumhydrid, in einem Lösungsmittel zur entsprechenden Verbindung, in deren Formel R² CHO bedeutet, die ggfs. in an sich bekannter Weise zur entsprechenden Verbindung der Formel XXXV



(XXXV)

oxidiert wird.

Verfahren 11

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in der X, X¹, X², X³, X⁴, R¹, R³ und Y dasselbe wie in Formel I und R² Hydroxyiminoalkylidenyl, Alkoximinoalkylidenyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkylthiocarbonyl, Alkyl, Halogenalkyl, Bis(alkylthio)-methyl oder Bis(arylthio)-methyl bedeuten, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel I, in der R² CHO bedeutet, ggfs. nach Schutz der Gruppen X, R¹ oder R³ mit einer Schutzgruppe, gemäß Verfahren 3 (a), (b), (c), (d), Verfahren (a), (b) oder Verfahren 8 (e) sowie erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppe: abspaltung.

Verfahren 12

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in der bedeuten:

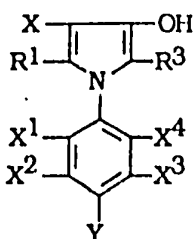
X, X¹, X², X³, X⁴, R¹, R³ und Y dasselbe wie in Methode 1 und

R² Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Aminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino, Halogenalkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Halogenalkylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylidenimino, Benzylidenimino, Alkoxyalkylidenimino, Dialkylaminoalkylidenimino, Alkylthioalkylidenimino, Azido, Wasserstoff, Halogen, Thiocyanato, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Phenylthio, Heteroarylthio, Alkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfanyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkylsulfanyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfanyl, Halogenalkenylsulfonyl, Phenylsulfanyl, Phenylsulfonyl, Heteroarylsulfanyl, Heteroarylsulfonyl oder ggfs. substituiertes Phenyl oder Heteroaryl,

ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XXXV, ggfs. nach Schutz der Gruppen X, R¹ oder R³ in an sich bekannter Weise mit einer Schutzgruppe, unter Bedingungen für die Curtius-Umlagerung, beispielsweise durch Umwandlung in ein entsprechendes Säurechlorid und anschließende Umsetzung mit einem Alkalimetallazid, oder mit Diphenylphosphorylazid in Gegenwart einer organischen Base wie Triethylamin in einem alkoholischen Lösungsmittel zum entsprechenden Carbamat, und ggfs. anschließende Hydrolyse zur entsprechenden Verbindung, in deren Formel R² Amino bedeutet, die dann ggfs. gemäß Verfahren 6 (a) bis (k) bis Verfahren 8 (a) bis (c) umgesetzt wird, sowie, wenn R² Halogen bedeutet, ggfs. Umsetzung gemäß Verfahren 4 (a) und erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung.

Verfahren 13

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in der X, X¹, X², X³, X⁴, R¹, R³ und Y dasselbe wie in Methode 1 und R² Cyanato, Alkoxy oder Halogenalkoxy bedeuten, ist gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel XXXVI,



(XXXVI),

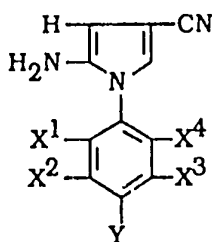
ggfs. nach Schutz der Gruppen X, R¹ oder R³ mit einer Schutzgruppe, gemäß Verfahren 7 sowie erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung.

Verfahren 14

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln XXVIII, XXXI, XXXII und XXXV gemäß Verfahren 2, 7, 10 oder 13 ist gekennzeichnet durch Umwandlung der entsprechenden halogenierten Verbindung gemäß Verfahren 1 (a), 4 (a), 8 (b) oder 12, nach Schutz einer vorhandenen Aminogruppe, in ein entsprechendes Grignard-Reagens oder Lithiumderivat und anschließende Reaktion mit einem Trialkylborat und Oxidation in an sich bekannter Weise sowie erforderlichenfalls anschließende Schutzgruppenabspaltung.

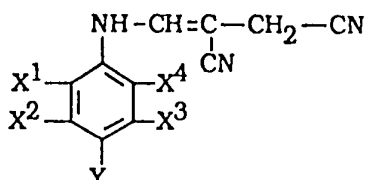
Verfahren 15

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel III,



(III),

in der X¹, X², X³, X⁴ und Y dasselbe wie in Formel I bedeuten, ist gekennzeichnet durch Umsetzung eines Dicyanopropenderivats der Formel IV



(IV)

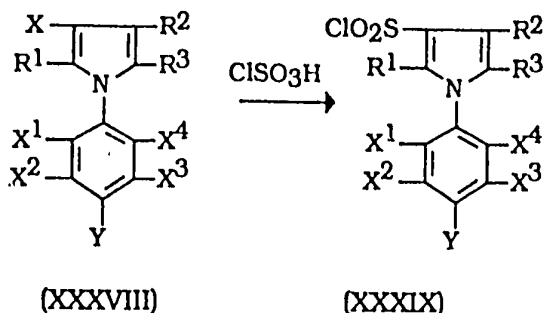
mit einem basischen Mittel.

Verfahren 16

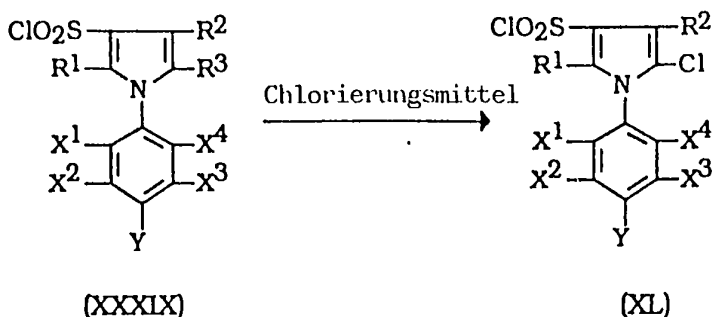
Die Erfindung bezieht sich ferner auch auf die Verbindungen der Formeln III und XXVIII bis XXXVII, wobei die verschiedenen Substituenten dieselbe Bedeutung wie bei den vorgenannten Methoden besitzen; diese Verbindungen eignen sich günstig als Zwischenverbindungen zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach den Verfahren 1 bis 15.

Die Verbindungen der Formel I, in der X eine Ferhalogenalkylthiogruppe bedeutet, können, abgesehen von den oben genannten Verfahrensweisen, auch durch das nachstehend erläuterte Verfahren hergestellt werden, das auf der Chlorsulfonierung, Reduktion zum entsprechenden Disulfid und abschließender, durch freie Radikale unterstützter Reduktion beruht. Das Verfahren wird wie folgt durchgeführt:

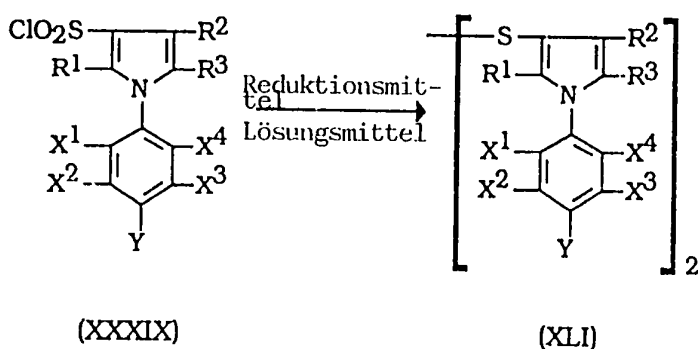
(A) Die Verbindungen der allgemeinen Formel XXXIX, in der die Substituenten R¹, R², R³, Y, X¹, X², X³ und X⁴ dasselbe wie in Formel I bedeuten, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel XXXVIII, in der X Wasserstoff bedeutet, durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure entweder in Substanz oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Chloroform, Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff oder Dimethylformamid bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis 150°C hergestellt werden. Ein spezielles Beispiel hierfür ist etwa die Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel XXXIX, in der R¹ Amino, Alkylcarbonylamino oder Halogenalkylcarbonylamino, R² Cyano und R³ Wasserstoff bedeuten, aus Verbindungen der allgemeinen Formel XXXVIII, in der R¹ Amino, Alkylcarbonylamino oder Halogenalkylcarbonylamino, R² Cyano, R³ Wasserstoff und X Wasserstoff bedeuten, durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure. Eine repräsentative Verfahrensweise zur Chlorsulfonierung aromatischer Verbindungen ist in der Literatur beschrieben (J. March, „Advanced Organic Chemistry“, McGraw-Hill Publ. [1968], 402).



Die Verbindungen der allgemeinen Formel XL, in der $R^1, R^2, Y, X^1, X^2, X^3$ und X^4 dasselbe wie oben in Formel I bedeuten, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel XXXIX, in der R^3 Wasserstoff darstellt, durch Behandlung mit einem Chlorierungsmittel wie Chlor, N-Chlorsuccinimid, Sulfurylchlorid etc. in einem organischen Lösungsmittel wie Diethylether, Acetonitril oder Dichlormethan bei einer Reaktionstemperatur von -70 bis 25°C hergestellt werden. Ein spezielleres Beispiel hierfür ist die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel XL, in der R^1 Amino, Alkylamido oder Halogenalkylamido und R^2 Cyano bedeuten, durch Behandlung einer Verbindung der allgemeinen Formel XXXIX, in der R^1 Amino, Alkylcarbonylamino oder Halogenalkylcarbonylamino, R^2 Cyano und R^3 Wasserstoff bedeuten, mit Sulfurylchlorid in Diethylether bei -40°C :



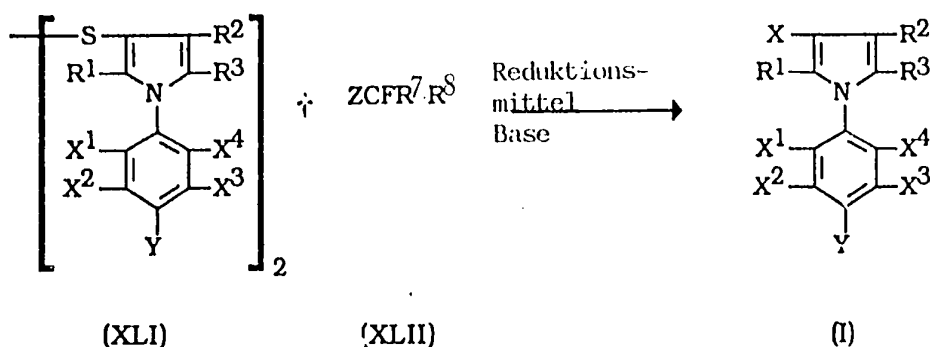
B) Die Verbindungen der allgemeinen Formel XLI, in der die Substituenten $R^1, R^2, Y, X^1, X^2, X^3$ und X^4 dasselbe wie oben in Formel I bedeuten, können aus Verbindungen der allgemeinen Formel XXXIX durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel wie Triphenylphosphin in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran, Toluol oder Dichlormethan bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 110°C hergestellt werden. Ein spezielleres Beispiel hierfür ist die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel XLI, in der R^1 Wasserstoff, Amino, Alkylcarbonylamino oder Halogenalkylcarbonylamino, R^2 Cyano und R^3 Wasserstoff oder Chlor bedeuten, aus Verbindungen der allgemeinen Formel XXXIX, in der R^1 Wasserstoff, Amino, Alkylcarbonylamino oder Halogenalkylcarbonylamino, R^2 Cyano und R^3 Wasserstoff oder Chlor bedeuten, durch Behandlung mit Triphenylphosphin in Tetrahydrofuran bei 25°C . Ein typisches Beispiel der Verfahrensweise für die Reduktion von Toluol zu p-Tolyldisulfid ist in der Literatur beschrieben (G.A. Olah et al., J. Org. Chem. 45 [1980] 4792).



C) Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der $R^1, R^2, Y, X^1, X^2, X^3$ und X^4 dasselbe wie in Formel I und X eine Perhalogenalkylthiogruppe R^6S bedeuten, in der R^6 CFR^7R^8 darstellt, wobei R^7 F, Cl oder Br und R^8 F, Cl, Br oder eine Perfluoralkylgruppe bedeuten, können durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel XLI mit einer Perhalogenalkanverbindung der allgemeinen Formel XLII, ZCFR^7R^8 , in der Z Cl, Br oder J, R^7 R, Cl oder Br, und R^8 F, Cl, Br oder eine Perfluoralkylgruppe darstellen, mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden, das die Bildung des freien Radikals CFR^7R^8 aus ZCFR^7R^8 fördert und das vorzugsweise unter den Metallen Zink, Cadmium, Aluminium und Mangan und den Verbindungen mit S-O-Struktur, beispielsweise Dithioniten oder Hydroxymethylsulfiniten ausgewählt ist. Die Alkalidithionite bzw. Erdalkali- oder Metaldithionite entsprechen der allgemeinen Formel XLIII, $\text{M}_n(\text{S}_2\text{O}_4)$, in der n je nach der Wertigkeit des Metalls M gleich 1 oder 2 ist. Wenn ein Dithionit der allgemeinen Formel XLIII oder ein Hydroxymethylsulfinit eingesetzt wird, muß eine Base zugesetzt werden, die unter den Alkalihydroxiden, Erdalkalihydroxiden, Ammoniak, Triethylbenzylammonium, den Salzen schwacher Säuren wie Dinatriumphosphat, Natriummetabisulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriumborat ausgewählt wird.

Die Umsetzung wird in einem Lösungsmittel, das das Dithionit oder das Hydroxymethylsulfinat und die Verbindung der Formel XLII, $ZCFR^7R^8$, zu solubilisieren vermag, durchgeführt, beispielsweise in Acetonitril, Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, und zwar bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 85°C.

Das Alkalidithionit kann dem Reaktionsgemisch in Form einer gesättigten Lösung in Wasser oder Formamid zugegeben werden. Es ist ferner auch möglich, das Dithionit als Feststoff zuzusetzen. Wenn mit einem Gas gearbeitet wird, das nur wenig im Reaktionslösungsmittel löslich ist, kann der Reaktionsdruck von Atmosphärendruck bis auf 50 bar erhöht werden. Ein spezielleres Beispiel für diese Reaktion ist die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R^1 Wasserstoff, Amino, Alkylcarbonylamino oder Halogenalkylcarbonylamino, R^2 Cyano, R^3 Wasserstoff oder Cl und X eine Perhalogenalkylthiogruppe, R^6S , bedeuten, worin $R^6CFR^7R^8$ darstellt und R^7 F, Cl oder Br und R^8 F, Cl, Br oder eine Perfluoralkylgruppe sind, durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel XLI, in der R^1 Wasserstoff, Amino, Alkylamido oder Halogenalkylamido, R^2 Cyano und R^3 Wasserstoff oder Cl bedeuten, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XLII, $ZCFR^7R^8$, in der Z Cl, Br oder J, R^7 F, Cl oder Br und R^8 F, Cl, Br oder eine Perfluoralkylgruppe darstellen, in Gegenwart von Natriumdithionit und Dinatriumphosphat in Dimethylformamid bei 25°C. Diese Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Die intermediäre Chlorsulfonylverbindung der Formel XXXIX und die intermediäre Disulfidverbindung der Formel XLI werden ebenfalls vom Erfindungsgegenstand umfaßt.

In der nachstehenden Tabelle 1 (Verbindungen RPC-No. 1 bis 389 sind spezielle typische erfindungsgemäße Pyrrolderivate der Formel I aufgeführt, in der R^2 Cyano bedeutet, wobei die übrigen Substituenten im einzelnen angegeben sind.

Weitere spezielle und typische erfindungsgemäße Pyrrolderivate der Formel I, in der X^2 und X^3 Wasserstoff, X^1 und X^4 Chlor und Y CF_3 bedeuten und X, R^1 , R^2 und R^3 im einzelnen angegeben sind, sind in Tabelle 2 aufgelistet (Verbindungen RPC-No.390-491).

Tabelle 1

Repräsentative Pyrrolverbindungen (RPC) der Formel I mit $R^2 = CN$

RPC-No.	Substituenten-Bedeutungen							
	R^1	X	R^3	X^1	X^2	Y	X^3	X^4
1	H	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
2	H	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
3	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
4	H	SCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
5	H	SOCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
6	H	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
7	H	SCF ₃	I	Cl	H	CF ₃	H	Cl
8	H	SOCF ₃	I	Cl	H	CF ₃	H	Cl
9	H	SO ₂ CF ₃	I	Cl	H	CF ₃	H	Cl
10	H	SCF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
11	H	SOCF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
12	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
13	H	SCF ₃	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
14	H	SOCF ₃	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
15	H	SO ₂ CF ₃	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
16	H	SCF ₃	OCH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
17	H	SOCF ₃	OCH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
18	H	SO ₂ CF ₃	OCH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
19	H	SCF ₃	OCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
20	H	SOCF ₃	OCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
21	H	SO ₂ CF ₃	OCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
22	H	SCF ₃	OCF ₂ Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
23	H	SOCF ₃	OCF ₂ Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
24	H	SO ₂ CF ₃	OCF ₂ Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
25	H	SCF ₃	OCF ₂ H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
26	H	SOCF ₃	OCF ₂ H	Cl	H	CF ₃	H	Cl

RPC-No.	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
27	H	SO ₂ CF ₃	OCF ₂ H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
28	H	SCF ₃	CHO	Cl	H	CF ₃	H	Cl
29	H	SOCF ₃	CHO	Cl	H	CF ₃	H	Cl
30	H	SO ₂ CF ₃	CHO	Cl	H	CF ₃	H	Cl
31	H	SCF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
32	H	SOCF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
33	H	SO ₂ CF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
34	H	SOCF ₃	SCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
35	H	SOCF ₃	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
36	H	SCF ₃	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
37	H	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
38	H	S ⁺ CF ₃	COCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
39	H	SOCF ₃	COCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
40	H	SO ₂ CF ₃	COCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
41	H	SOCF ₃	N(CH ₃) ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
42	H	SO ₂ CF ₃	N(CH ₃) ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
43	H	SCF ₃	C≡CH	Cl	H	CF ₃	H	Cl
44	H	SOCF ₃	CH ₂ C≡CH	Cl	H	CF ₃	H	Cl
45	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
46	NH ₂	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
47	NH ₂	SOCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
48	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
49	CH ₃ CONH	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
50	CH ₃ CONH	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
51	CH ₃ CONH	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
52	Cl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
53	Cl	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
54	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
55	F	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
56	F	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
57	F	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
58	I	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
59	I	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
60	I	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
61	CF ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
62	CF ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
63	CF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
64	CH ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
65	CH ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
66	CH ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
67	OCH ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
68	OCH ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
69	OCH ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
70	OCF ₂ Cl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
71	OCF ₂ Cl	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
72	OCF ₂ Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
73	OCF ₂ H	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
74	OCF ₂ H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
75	OCF ₂ H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
76	CN	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
77	CN	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
78	CN	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
79	N ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
80	N ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
81	N ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
82	Phenyl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
83	Phenyl	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
84	Phenyl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
85	<i>i</i> -Pyrrolyl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
86	1-Pyrrolyl	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
87	1-Pyrrolyl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
88	SCH ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
89	SOCF ₃	Cl	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
90	SCH ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
91	SO ₂ CF ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
92	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl

Fortsetzung Tabelle 1

RPC-No.	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
93	C≡CH	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
94	C≡CH	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
95	C≡CH	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
96	SCF ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
97	SCF ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
98	SCF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
99	H	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
100	H	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
101	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
102	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
103	NH ₂	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
104	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
105	Cl	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
106	Cl	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
107	Cl	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
108	F	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
109	F	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
110	F	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
111	B.	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
112	Br	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
113	Br	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
114	CF ₃	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
115	CF ₃	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
116	CF ₃	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
117	CN	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
118	CN	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
119	CN	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
120	Br	SCF ₃	SCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
121	NH ₂	SCF ₃	SCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
122	Cl	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
123	Cl	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
124	Cl	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
125	Br	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
126	Br	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
127	Br	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₂	H	Cl
128	CF ₃	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
129	CF ₃	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
130	CF ₃	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
131	CN	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
132	CN	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
133	CN	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
134	NH ₂	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
135	NH ₂	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
136	NH ₂	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
137	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
138	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
139	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
140	H	SCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
141	H	SOCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
142	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
143	NH ₂	SCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
144	NH ₂	SOCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
145	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
146	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
147	NH ₂	SOCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
148	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
149	H	SCF ₃	F	Cl	H	CCF ₃	H	Cl
150	H	SOCF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
151	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
152	H	SCF ₃	CN	Cl	H	CCF ₃	H	Cl
153	H	SOCF ₃	CN	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
154	H	SO ₂ CF ₃	CN	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
155	Cl	SCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
156	Cl	SOCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
157	Cl	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl

Fortsetzung Tabelle 1

RPC-No.	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
158	Cl	SCF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
159	Cl	SOCF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
160	Cl	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	H
161	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
162	NH ₂	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
163	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
164	NH ₂	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
165	NH ₂	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
166	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
167	NH ₂	SCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	H
168	NH ₂	SOCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	H
169	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	H
170	H	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
171	H	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
172	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
173	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
174	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
175	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
176	H	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	H
177	H	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	H
178	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	H
179	NH ₂	SCF ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
180	NH ₂	SOCF ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
181	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
182	NH ₂	SCF ₃	SCF ₃	H	H	CF ₃	H	H
183	NH ₂	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
184	NH ₂	SOCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
185	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
186	NH ₂	SCF ₃	Br	H	H	CF ₃	H	H
187	NH ₂	SOCF ₃	Br	H	H	CF ₃	H	H
188	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	H	H	CF ₃	H	H
189	H	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
190	H	SOCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
191	H	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
192	H	SCF ₃	F	H	H	CF ₃	H	H
193	H	SOCF ₃	F	H	H	CF ₃	H	H
194	H	SO ₂ CF ₃	F	H	H	CF ₃	H	H
195	H	SCF ₃	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H
196	H	SOCF ₃	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H
197	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H
198	Cl	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
199	Cl	SOCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
200	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
201	Br	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	Cl
202	Br	SOCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	Cl
203	Br	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	Cl
204	NH ₂	SCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
205	NH ₂	SOCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
206	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
207	H	SCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
208	H	SOCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
209	H	SO ₂ CF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
210	H	SCF ₃	Cl	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
211	H	SOCF ₃	Cl	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
212	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
213	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	Cl
214	NH ₂	SOCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	Cl
215	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	Cl	H	Cl
216	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl
217	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl
218	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl
219	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	H
220	NH ₂	SOCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	H
221	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	Cl	H	H

Fortsetzung Tabelle 1

RPC-No.	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
222	NH ₂	SCF ₃	SCF ₃	Cl	H	Cl	H	H
223	NH ₂	SOCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
224	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
225	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
226	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
227	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
228	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
229	NH ₂	SCF ₃	H	H	H	Cl	H	H
230	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Br
231	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Br
232	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Br
233	H	SCF ₃	Cl	F	H	CF ₃	H	F
234	H	SOCF ₃	Cl	F	H	CF ₃	H	F
235	H	SO ₂ CF ₃	Cl	F	H	CF ₃	H	F
236	H	SCF ₃	Cl	F	F	CF ₃	F	F
237	H	SOCF ₃	Cl	F	F	CF ₃	F	F
238	H	SO ₂ CF ₃	Cl	F	F	CF ₃	F	F
239	H	SCF ₃	Br	F	F	CF ₃	F	F
240	H	SOCF ₃	Br	F	F	CF ₃	F	F
241	H	SO ₂ CF ₃	Br	F	F	CF ₃	F	F
242	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	SCF ₃	H	Cl
243	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	SCF ₃	H	Cl
244	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	SCF ₃	H	Cl
245	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl
246	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl
247	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl
248	NH ₂	SCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
249	NH ₂	SOCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
250	NH ₂	SO ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
251	NH ₂	SCCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
252	NH ₂	SOCCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
253	NH ₂	SO ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
254	NH ₂	SCCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
255	NH ₂	SOCCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
256	NH ₂	SO ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
257	H	SCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
258	H	SOCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
259	H	SO ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
260	H	SCCl ₂ F	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
261	H	SOCCl ₂ F	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
262	H	SO ₂ CCl ₂ F	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
263	H	SCCl ₂ F	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
264	H	SOCCl ₂ F	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
265	H	SO ₂ CCl ₂ F	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
266	CN	SCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
267	CN	SOCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
268	CN	SO ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
269	NH ₂	SCClF ₂	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
270	NH ₂	SOCClF ₂	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
271	NH ₂	SO ₂ CClF ₂	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
272	NH ₂	SCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
273	NH ₂	SOCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
274	NH ₂	SO ₂ CClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
275	H	SCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
276	H	SOCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
277	H	SO ₂ CClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
278	H	SCClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
279	H	SOCClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
280	H	SO ₂ CClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
281	F	SCClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
282	F	SOCClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
283	F	SO ₂ CClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
284	Br	SCClF ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
285	Br	SOCClF ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl

Fortsetzung Tabelle 1

RPC-No.	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
286	Br	SO ₂ CClF ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
287	NH ₂	SCN	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
288	NH ₂	SCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
289	NH ₂	SOCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
290	NH ₂	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
291	NH ₂	SCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
292	NH ₂	SOCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
293	NH ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
294	NH ₂	SCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
295	NH ₂	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
296	NH ₂	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
297	NH ₂	SCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
298	NH ₂	SOCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
299	NH ₂	SO ₂ CH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
300	H	SCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
301	H	SOCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
302	H	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
303	H	SCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
304	H	SOCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
305	H	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
306	H	SCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
307	H	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
308	H	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
309	Cl	SCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
310	Cl	SOCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
311	Cl	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
312	Cl	SCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
313	Cl	SOCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
314	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
315	Cl	SCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
316	Cl	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
317	Cl	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
318	Cl	SCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
319	Cl	SOCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
320	Cl	SO ₂ CH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
321	F	SCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
322	F	SOCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
323	F	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
324	F	SCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
325	F	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
326	F	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
327	F	SCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
328	F	SOCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
329	F	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
330	NH ₂	SCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
331	NH ₂	SOCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
332	NH ₂	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
333	NH ₂	SCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
334	NH ₂	SOCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
335	NH ₂	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
336	NH ₂	SCF ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
337	NH ₂	SOCF ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
338	NH ₂	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
339	H	SCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
340	H	SOCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
341	H	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
342	H	SCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
343	H	SOCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
344	H	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
345	F	SCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
346	F	SOCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
347	F	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
348	F	SCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
349	F	SOCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl

Fortsetzung Tabelle 1

RPC-No.	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
350	F	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
351	H	SCF ₂ CHF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
352	H	SOCF ₂ CHF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
353	H	SO ₂ CF ₂ CHF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
354	H	SC ₆ F ₆	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
355	H	SOC ₆ F ₆	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
356	H	SO ₂ C ₆ F ₆	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
357	H	OCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
358	H	OCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
359	F	OCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
360	F	OCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
361	F	OCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
362	Cl	OCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
363	Cl	OCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
364	Cl	OCF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
365	H	OCF ₂ H	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
366	H	OCF ₂ H	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
367	NH ₂	C(=O)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
368	NH ₂	C(=S)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
369	NH ₂	C(=O)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
370	NH ₂	C(=S)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
371	NH ₂	C(=O)CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
372	NH ₂	C(=S)CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
373	H	C(=O)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
374	H	C(=S)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
375	H	C(=O)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
376	H	C(=S)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
377	H	C(=O)CF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
378	H	C(=S)CF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
379	H	CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
380	H	CF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
381	H	SCCl ₂ F	H	Cl	H	Cl	H	OCH ₃
382	H	SOCCL ₂ F	H	Cl	H	Cl	H	OCH ₃
383	H	SCF ₃	H	H	H	Cl	H	OCH ₂ CH ₃
384	H	SCF ₂ Cl	H	Cl	H	Cl	H	Br
385	H	SOCF ₂ Cl	H	Cl	H	Cl	H	Br
386	H	SCF ₃	H	H	H	Cl	H	Br
387	H	SCF ₂ Cl	H	Cl	H	Cl	H	SCH ₃
388	H	SCCl ₂ F	H	Cl	H	Cl	H	SCH ₃
389	H	SCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	SCH ₂ CH ₃

Tabelle 2

Weitere repräsentative Pyrrolverbindungen (RPC) der Formel I mit X², X³ = H; X¹, X⁴ = Cl und Y = CF₃

RPC-No.	R ¹	Substituenten-Bedeutungen			R ²
		X	R ³	R ²	
390	H	SCF ₃	Cl	H	
391	H	SOCF ₃	Cl	H	
392	H	SO ₂ CF ₃	Cl	H	
393	H	SCF ₃	F	H	
394	H	SOCF ₃	F	H	
395	H	SO ₂ CF ₃	F	H	
396	H	SCF ₃	CN	H	
397	H	SOCF ₃	CN	H	
398	H	SO ₂ CF ₃	CN	H	
399	H	SCF ₃	CF ₃	H	
400	H	SOCF ₃	CF ₃	H	
401	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	H	
402	H	SCF ₃	SO ₂ CF ₃	H	
403	H	SOCF ₃	SO ₂ CF ₃	H	
404	H	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CF ₃	H	
405	Cl	SCF ₃	Cl	H	
406	Cl	SOCF ₃	Cl	H	

Fortsetzung Tabelle 2

RPC-No.	R ¹	X	R ³	R ²
407	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	
408	Cl	SCF ₃	F	H
409	Cl	SOCF ₃	F	H
410	Cl	SCF ₃	CN	H
411	Cl	SOCF ₃	CN	H
412	Cl	SO ₂ CF ₃	CN	H
413	CN	SCF ₃	Cl	H
414	CN	SOCF ₃	Cl	H
415	CN	SO ₂ CF ₃	Cl	H
416	CN	SCF ₃	F	H
417	CN	SOCF ₃	F	H
418	CN	SO ₂ CF ₃	F	H
419	CN	SCF ₃	CF ₃	H
420	CN	SOCF ₃	CF ₃	H
421	CN	SO ₂ CF ₃	CF ₃	H
422	F	SCF ₃	Cl	H
423	F	SOCF ₃	Cl	H
424	F	SO ₂ CF ₃	Cl	H
425	H	SCF ₃	Cl	Cl
426	H	SOCF ₃	Cl	Cl
427	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl
428	H	SCF ₃	F	Cl
429	H	SOCF ₃	F	Cl
430	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl
431	H	SCF ₃	CN	Cl
432	H	SOCF ₃	CN	Cl
433	H	SO ₂ CF ₃	CN	Cl
434	H	SCF ₃	CF ₃	Cl
435	H	SOCF ₃	CF ₃	Cl
436	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl
437	Cl	SCF ₃	Cl	Cl
438	Cl	SOCF ₃	Cl	Cl
439	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl
440	Cl	SCF ₃	F	Cl
441	Cl	SOCF ₃	F	Cl
442	Cl	SO ₂ CF ₃	F	Cl
443	Cl	SCF ₃	CN	Cl
444	Cl	SOCF ₃	CN	Cl
445	Cl	SO ₂ CF ₃	CN	Cl
446	Cl	SCF ₃	CF ₃	Cl
447	Cl	SOCF ₃	CF ₃	Cl
448	Cl	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl
449	CN	SCF ₃	Cl	Cl
450	CN	SOCF ₃	Cl	Cl
451	CN	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl
452	CN	SCF ₃	F	Cl
453	CN	SOCF ₃	F	Cl
454	CN	SO ₂ CF ₃	F	Cl
455	CN	SCF ₃	CN	Cl
456	CN	SOCF ₃	CN	Cl
457	CN	SO ₂ CF ₃	CN	Cl
458	CN	SCF ₃	CF ₃	Cl
459	Cl	SO ₂ CF ₃	F	H
460	CN	SOCF ₃	CF ₃	Cl
461	CN	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl
462	H	SCF ₃	Cl	CF ₃
463	H	SCF ₃	F	CF ₃
464	H	SOCF ₃	F	CF ₃
465	H	SO ₂ CF ₃	F	CF ₃
466	H	SCF ₃	CN	CF ₃
467	H	SOCF ₃	CN	CF ₃
468	H	SO ₂ CF ₃	CN	CF ₃
469	H	SCF ₃	Cl	CF ₃
470	H	SOCF ₃	Cl	CF ₃
471	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CF ₃

Fortsetzung Tabelle 2

RPC-No.	R ¹	X	R ³	R ²
472	H	SCF ₃	Cl	CH ₃
473	H	SO CF ₃	Cl	CH ₃
474	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CH ₃
476	H	SCF ₃	F	CH ₃
476	H	SO CF ₃	F	CH ₃
477	H	SO ₂ CF ₃	F	CH ₃
478	H	SCHF ₂	Cl	CN
479	H	SOCHF ₂	Cl	CN
480	H	SO ₂ CHF ₂	Cl	CN
481	H	SCHF ₂	H	CN
482	H	SOCHF ₂	H	CN
483	H	SO ₂ CHF ₂	H	CN
484	H	SO ₂ CHCl ₂	Cl	CN
485	H	SOCHCl ₂	Cl	CN
486	H	SOCHClF	Cl	CN
487	H	SO ₂ CHClF	Cl	CN
488	H	SCHF ₂	Cl	Cl
489	H	SO ₂ CHF ₂	Cl	Cl
490	H	SOCHF ₂	Br	CH ₃
491	Cl	SO ₂ CHF ₂	Cl	CF ₃

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. Die nachfolgenden Beispiele 1 bis 22 erläutern die Synthese sowie die physikalischen Eigenschaften insecticid wirksamer Verbindungen und ihrer Zwischenprodukte gemäß der Erfindung.

Beispiel 1

Eine Lösung von 910 mg (2,07 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylthiopyrrol (hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 4) und 492 mg einer 80%igen Lösung von m-Chlorperoxybenzoesäure (394 mg, 2,28 mmol) in 25 ml Chloroform wurde 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht am Rückfluß erhitzt. Danach wurden weitere 45 mg (0,21 mmol) m-Chlorperoxybenzoesäure zugesetzt, worauf noch 1 h am Rückfluß erhitzt wurde. Danach wurde das Erhitzen unterbrochen; das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit einer wäßrigen Hydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft, wobei ein farbloser Feststoff als Rückstand erhalten wurde. Diese Verfahrensweise wurde wiederholt, so daß insgesamt 950 mg Produkt erhalten wurden, das an Kieselsäuregel chromatographiert wurde, wobei als Elutionsmittel ein 2:1 (V/V)-Gemisch von Dichlormethan und Hexan verwendet wurde. Die frühen Fraktionen enthielten 310 mg (24%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfonylpyrrol (Beispiel 1), das einen farblosen Feststoff darstellt. Umkristallisieren aus Hexan-Ethylacetat ergab 240 mg des Sulfoxons in Form farbloser Nadeln; F. 198°C.

Beispiel 2

Die am Ende des Verfahrens von Beispiel 1 vorgenommene Chromatographie wurde fortgesetzt. Die späteren Fraktionen davon ergaben 600 mg (48%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfonylpyrrol (Beispiel 2) als farblosen Feststoff. Umkristallisation aus Toluol-Hexan lieferte 390 mg des Sulfoxids in Form eines farblosen Pulvers; F. 152-154,5°C.

Beispiele 3A und 3B

Die Beispiele 1 und 2 wurden mit 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylthio-5-brompyrrol als Ausgangsmaterial wiederholt, das nach dem Verfahren von Beispiel 5 hergestellt war. Die Verbindung von Beispiel 3A ist 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfonyl-5-brompyrrol. Diese Verbindung, die unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 2 hergestellt worden war, besitzt einen Schmelzpunkt von etwa 123°C. Die Verbindung von Beispiel 3B ist 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfonyl-5-brompyrrol. Diese Verbindung, die nach einem ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt war, besitzt einen Schmelzpunkt von etwa 113°C.

Beispiel 4

Eine Lösung von 3 g (6,6 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 8) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und mit 3,9 ml (3,4 g; 33 mmol) t-Butylnitrit versetzt. Nach 30 min wurde das Reaktionsgemisch etwa 1 h am Rückfluß erhitzt und anschließend unter vermindertem Druck eingedampft, wobei 3,69 g eines Feststoffs als Rückstand anfielen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, so daß insgesamt 4,07 g fester Rückstand erhalten wurden, der an Kieselsäuregel chromatographiert wurde, wobei als Elutionsmittel ein 1:1 (V/V)-Gemisch von Dichlormethan und Hexan verwendet wurde;

dabei wurden 2,9 g (91%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-trifluormethylthiopyrrol (Beispiel 4) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Umkristallisation aus Hexan-Ethylacetat ergab 1,87 g des Produkts in Form eines farblosen Pulvers; F. etwa 137°C.

Beispiel 5

Ein heterogenes Gemisch von 2,4 g (5,28 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 8) in 40 ml Bromoform wurde unter einer Inertatmosphäre mit 0,94 ml (820 mg; 7,92 mmol) t-Butylnitrit versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingedampft, wobei 3,9 g Rückstand anfielen. Der Rückstand wurde mit dem Produkt einer entsprechenden früheren Umsetzung von 300 mg des gleichen Pyrrols als Ausgangsmaterial vereinigt. Dieses Rohprodukt wurde an Kieselsäuregel chromatographiert, wobei als Elutionsmittel ein 4:1 (V/V)-Gemisch von Hexan und Dichlormethan verwendet wurde. Dabei wurden 1,72 g (56%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-brom-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (Beispiel 5) abgetrennt, das aus Hexan umkristallisiert wurde, wobei 780 mg des Produkts in Form eines farblosen Feststoffs erhalten wurden; F. etwa 92°C.

Beispiel 6

Eine Lösung von 1,91 g (4,21 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 8), 77 mg (0,63 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und 20 mg Pyridin wurden unter einer Inertatmosphäre auf 0°C abgekühlt, worauf 1,01 ml (1,50 g; 7,14 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid zugesetzt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde dann 1 h bei 0°C und 4 h bei 20°C gerührt und anschließend mit weiteren 0,30 ml (2,1 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Nach insgesamt 24 h Reaktionsdauer wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit wässriger HCl und anschließend mit Wasser gewaschen und aus Hexan-Ethylacetat umkristallisiert, wobei 860 mg (37%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-(trifluormethyl)-carbonylamino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (Beispiel 6) als leicht grüner Feststoff erhalten wurden; F. etwa 190°C.

Beispiel 7

Ein Gemisch von 1,50 g (3,3 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 8), 0,10 g 4-Dimethylaminopyridin, 0,33 ml (0,32 g; 4,1 mmol) Pyridin, 0,31 ml (0,34 g; 4,3 mmol) Acetylchlorid und 10 ml Acetonitril wurden 4 d bei 20°C und 1 d am Rückfluß gerührt. Danach wurden weitere 0,03 ml Acetylchlorid zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluß einen weiteren Tag fortgesetzt wurde; anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Dichlormethan verdünnt, worauf die organische Phase mit wässriger 1 N HCl und danach mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert wurde. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 1,42 g eines beigen Feststoffs erhalten wurden. Durch Chromatographie an Kieselsäuregel unter Verwendung eines 4:1 (V/V)-Gemischs von Hexan und Ethylacetat und anschließendes Umkristallisieren aus Ethanol-Wasser wurden 480 mg (29%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-methylcarbonylamino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (Beispiel 7) in Form farbloser Nadeln erhalten; F. etwa 216°C.

Beispiel 8

Eine Lösung von 1,50 g (3,57 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol (hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 13) in 15 ml Ethylether wurde unter Rühren und in einer Inertatmosphäre auf –20°C abgekühlt und mit einer Lösung von 0,29 ml (0,48 g; 3,6 mmol) Sulfurylchlorid in 15 ml wasserfreiem Ether tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 20°C aufwärmen gelassen und 2,5 d gerührt, worauf weitere 0,03 ml (0,4 mmol) Sulfurylchlorid zugesetzt wurden und einen weiteren Tag gerührt wurde. Anschließend wurden nochmals 0,03 ml Sulfurylchlorid zugesetzt, worauf nach einem weiteren Tag die Reaktion mit 28 ml einer 10%igen wässrigen Kaliumcarbonatlösung abgestoppt wurde. Die Phasen wurden getrennt; die wässrige Phase wurde mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 1,50 g eines braunen Feststoffs erhalten wurden. Das Rohprodukt wurde an Kieselsäuregel unter Verwendung eines 2:1 (V/V)-Gemischs von Dichlormethan und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, wobei 1,30 g (80%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (Beispiel 8) als leicht rosafarbener Feststoff erhalten wurden. Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab 810 mg des Produkts in Form blaßweißer Nadeln; F. etwa 176°C.

Beispiel 9

Es wurde wie in Beispiel 8 verfahren mit dem Unterschied, daß 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol (F. 169°C) als Reaktant eingesetzt wurde, das nach einem Verfahren entsprechend Beispiel 13 hergestellt worden war. Das Endprodukt war 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (Beispiel 9); F. etwa 148°C.

Beispiel 10

Es wurde wie in Beispiel 8 verfahren mit dem Unterschied, daß 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-dichlorfluormethylthio-4-cyanopyrrol (F. 202°C) als Reaktant eingesetzt wurde, das nach einem Verfahren gemäß Beispiel 13 hergestellt worden war. Das Endprodukt war 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-dichlorfluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (Beispiel 10); F. etwa 207°C.

Beispiel 11

1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2,4-bis(trifluormethylthio)-3-cyano-5-aminopyrrol (Beispiel 11) wurde nach dem Verfahren von Beispiel 13 (1. Verbindung) unter Verwendung eines Überschusses an Trifluormethansulfenylchlorid hergestellt; F. 161°C.

Beispiel 12

Zu einer kalten (0°C) Lösung von 1,53 g (3,60 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol (hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 13; F. etwa 182°C) in 15 ml Pyridin wurde unter Inertatmosphäre eine Lösung von 1,46 g (3,6 mmol) von 80% Pyridiniumbromid-perbromid in 15 ml Pyridin zugegeben. Nach 30 min wurde das Reaktionsgemisch in kalten (0°C) Ethylether eingegossen; der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit wäßriger HCl, wäßriger NaOH und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 1,34 g eines braunen Feststoffs anfielen. Dieses Produkt wurde mit 230 mg eines Produkts einer vorhergehenden Reaktion von 300 mg (0,7 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol und 0,29 g 80% Pyridiniumbromid-Perbromid vereinigt. Dieses Gesamtprodukt wurde an Kieselsäuregel chromatographiert, wobei ein 4:1 (V/V)-Gemisch von Hexan und Ethylacetat als Elutionsmittel verwendet wurde. Es wurden 1,31 g (73%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-bromopyrrol (Beispiel 12) in Form eines weißen Feststoffs erhalten. Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat ergab 910 mg dieses Produkts in Form farbloser Nadeln; F. etwa 160°C.

Beispiel 13

Eine Lösung von 2,00 g (6,25 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-4-cyanopyrrol in 60 ml Dichlormethan, die, wie im folgenden erläutert, hergestellt worden war, wurde unter Rühren in einem Eisbad abgekühlt und mit 10 ml einer kalten (-78°C) Dichlormethanlösung in langsamem Strom versetzt, die 0,55 ml (0,85 g; 6,2 mmol) Trifluormethansulfonylchlorid enthielt. Nach 2 h Rühren bei 0°C wurde ein Stickstoff 1 h durch das Reaktionsgemisch hindurchgeleitet.

Nach Extraktion mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser und Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat und Eindampfen im Vakuum wurden 3,14 g eines hellbraunen Feststoffs erhalten. Nach Chromatographie an Kieselsäuregel unter Verwendung eines 3:2 (V/V)-Gemischs von Dichlormethan und Hexan als Elutionsmittel wurden zwei farblose Feststoffe von 900 bzw. 950 mg Masse erhalten. Dieses Material wurde aus Chloroform umkristallisiert, worauf 680 bzw. 630 mg 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol (Beispiel 13) erhalten wurden; F. etwa 182°C.

Das bei dieser Verfahrensweise eingesetzte Ausgangsmaterial wurde nach folgendem Verfahren hergestellt: Eine Lösung von 4,64 g (14,5 mmol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-amino-2,3-dicyanopropen und 2,02 mg (1,47 g; 14,5 mmol) Triethylamin in 30 ml Benzol wurde über Nacht am Rückfluß erhitzt und dann in Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zwischen Ethylether und Wasser verteilt; die Etherphase wurde dann über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 3,79 g eines hellbraunen Feststoffs anfielen. Umkristallisation aus Ethanol-Wasser ergab 2,79 g (60%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-4-cyanopyrrol; F. etwa 176°C.

Das als Ausgangsmaterial eingesetzte 1-Arylamino-2,3-dicyanopropen wurde nach folgendem Verfahren hergestellt: 20,5 g (0,140 mol) des Kaliumsalzes von Formylsuccinonitril wurden in etwa 30 ml Wasser gelöst, das dann mit konzentrierter Salzsäure angesäuert wurde. Dieses Gemisch wurde dann mit Ethylether extrahiert; die Etherextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 3,87 g einer braunen Flüssigkeit anfielen. Dieses Produkt wurde zu einer Lösung zugesetzt, die 5,04 g (22 mmol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethylanilin und 40 mg p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 50 ml Benzol enthielt. Das heterogene Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht am Rückfluß erhitzt, wobei Wasser abgetrennt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und eingedampft, wobei 7,66 g einer gelben Flüssigkeit erhalten wurden. Durch Verreiben mit Hexan fielen 6,68 g (95%) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-amino-2,3-dicyanopropen als gelber Feststoff aus. Die Umkristallisation aus Ethanol/Wasser ergab eine gereinigte Probe; F. etwa 101°C.

Beispiele 14A und 14B

Eine Suspension von 1,17 g (3,30 mmol) 1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol und 0,46 ml (0,34 g; 3,3 mmol) Triethylamin in 20 ml Chloroform, die auf -20°C abgekühlt war, wurde mit einer Lösung von 0,19 ml (0,59 g; 3,7 mmol) Brom in 5 ml Chloroform versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei -20°C gerührt und dann auf 0°C aufwärmen gelassen. Anschließend wurden weitere 0,04 ml (0,13 g; 0,8 mmol) Brom zugesetzt; nach weiteren 15 min Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser und einer gesättigten wäßrigen

Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 1,11 g eines braunen Feststoffs anfielen. Dieses Material wurde mit dem Produkt einer vorausgehenden Umsetzung von 1,00 g (2,8 mmol) 1-(4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol und 0,15 ml Brom vereinigt. Die Chromatographie an Kieselsäuregel unter Verwendung eines 3:1 (V/V)-Gemischs von Dichlormethan und Hexan als Elutionsmittel ergab 1,40 g (52%) 1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-bromopyrrol (Beispiel 14A) in Form eines gelben Feststoffs. Durch Umkristallisieren aus Hexan-Ethylacetat wurde ein Produkt in Form hellgelber Plättchen erhalten, F. etwa 175°C.

1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol (Beispiel 14B), F. etwa 152°C, kann aus 1-(4-Trifluormethylphenyl)-amino-2,3-dicyanopropen nach dem in Beispiel 13 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Beispiele 15A und 15B

1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-amino-2,3-dicyanopropen wurde nach dem Verfahren von Beispiel 13 hergestellt. Diese Dicyanopropenverbindung wurde zur Herstellung von 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol (Beispiel 15A) verwendet, das nach dem Verfahren von Beispiel 13 hergestellt wurde; F. etwa 169°C. Diese Pyrrolverbindung wurde zur Herstellung von 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-bromopyrrol (Beispiel 15B) verwendet, das nach dem Verfahren von Beispiel 14 hergestellt wurde; F. etwa 157°C.

Beispiele 16A und 16B

1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-4-cyanopyrrol, das nach Beispiel 13 hergestellt worden war, wurde nach dem Verfahren von Beispiel 13 (bei dem CF₃SCI eingesetzt wurde) mit CFCI₂-SCI behandelt, wobei 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-amino-3-dichlorfluormethylthio-4-cyanopyrrol (Beispiel 16A) erhalten wurde; F. etwa 202°C. Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Beispiel 4 mit t-Butylnitrit behandelt, wobei 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlormethylthio)-pyrrol (Beispiel 16B) erhalten wurde; F. etwa 158°C.

Beispiel 17

Die letztgenannte Verbindung von Beispiel 16 wurde in ähnlicher Verfahrensweise wie in den Beispielen 1 und 2 unter Verwendung von Wasserstoffperoxid in Trifluormethylperessigsäure (anstelle von m-Chlorperoxybenzoesäure) umgesetzt, wobei 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfanyl)-pyrrol (Beispiel 17) erhalten wurde; F. etwa 119°C.

Beispiel 18

Nach dem Verfahren von Beispiel 17 wurde die letztgenannte Verbindung von Beispiel 16 unter Verwendung einer doppelten Menge von Wasserstoffperoxid in 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfanyl)-pyrrol (Beispiel 18) umgewandelt; F. etwa 179°C.

Beispiel 19

Die erstgenannte Verbindung von Beispiel 16 wurde nach dem Verfahren von Beispiel 4 mit t-Butylnitrit behandelt, wobei 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylthio)-pyrrol (Beispiel 19) erhalten wurde;

Beispiel 20

Die Verbindung von Beispiel 19 wurde nach dem Verfahren von Beispiel 17 zu 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-cyano-4-(dichlorfluormethylsulfanyl)-pyrrol (Beispiel 20) oxidiert; F. 150–152°C.

Beispiele 21 A, 21 B und 21 C

1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-amino-2,3-dicyanopropen wurde nach dem bezüglich der letztgenannten Verbindung von Beispiel 13 beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei anstelle von 2,6-Dichlor-4-trifluormethylanilin 2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyanilin eingesetzt wurde.

Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren, das für die zweite Verbindung von Beispiel 13 beschrieben wurde, in 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-amino-4-cyanopyrrol umgewandelt.

Diese Verbindung wurde wiederum nach dem für die erstgenannte Verbindung von Beispiel 13 beschriebenen Verfahren in 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyanopyrrol umgewandelt.

Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Beispiel 8 in 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-amino-3-trifluormethylthio-4-cyano-5-chlorpyrrol (Beispiel 21 A) umgewandelt; F. 196–197°C.

Diese Verbindung wurde schließlich nach dem Verfahren von Beispiel 4 in 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylthiopyrrol (Beispiel 12 B) übergeführt; F. 172°C.

Diese Verbindung wurde ferner nach dem Verfahren von Beispiel 18 in 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-chlor-3-cyano-4-trifluormethylsulfonpyrrol (Beispiel 21 C) umgewandelt; F. 187°C.

Beispiele 22 A, 22 B und 22 C

Ein Gemisch von 2-Chlor-4-chlorsulfonyl-3-cyano-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol und 2-Chlor-3-cyano-4-dichlorfluormethylsulfenyl-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol (47,77 g; 0,101 mol; 1,0 Äqu.) wurde in Trifluoressigsäure (190 ml) bei 0°C gelöst. Danach wurde 30%iges H₂O₂ (10,8 ml; 0,106 mol; 1,05 Äqu.) tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 7,25 h bei 0°C gerührt und anschließend über Nacht im Kühlschrank (10°C) stehengelassen. Anschließend wurde weiteres 30%iges H₂O₂ (10,8 ml; 0,106 mol; 1,05 Äqu.) am folgenden Morgen bei 0°C zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 9 h bei 0°C gerührt und anschließend im Kühlschrank über Nacht stehengelassen. Danach wurde am nächsten Morgen wiederum 30%iges H₂O₂ (10,8 ml; 0,106 mol; 1,05 Äqu.) bei 0°C zugegeben. Nach 3,5 h wurde das Reaktionsgemisch schließlich in 2 l Eiswasser eingegossen; das Reaktionsgemisch wurde kräftig gerührt und anschließend filtriert. In ähnlicher Weise wurde ein Gemisch von 2-Chlor-4-chlorsulfonyl-3-cyano-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol und 2-Chlor-3-cyano-4-dichlorfluormethylsulfenyl-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol (40,77 g; 0,0848 mol; 1,0 Äqu.) in Trifluoressigsäure (188 ml) bei 0°C gelöst. Anschließend wurde 30%iges H₂O₂ (17,7 ml; 0,173 mol; 2,05 Äqu.) tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2,75 h bei 0°C gerührt und anschließend über Nacht im Kühlschrank (10°C) belassen. Nach 8 h Rühren bei 0°C wurde das Reaktionsgemisch dann wiederum über Nacht im Kühlschrank belassen. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluß daran auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und wiederum über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde 30%iges H₂O₂ (9,05 ml; 0,0886 mol; 1,05 Äqu.) am folgenden Morgen bei 0°C zugegeben, worauf das Reaktionsgemisch 6 h 40 min bei 0°C gehalten wurde; anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und über ein Wochenende gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde schließlich in 2 l Eiswasser eingegossen; das erhaltene Gemisch wurde kräftig gerührt und anschließend filtriert.

Die Fällungsprodukte von beiden Reaktionen wurden vereinigt und in 500 ml Dichlormethan gelöst; die Lösung wurde mit 500 ml Wasser, 500 ml 10%iger NaHSO₃- und 500 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 74,96 g (79,9% Ausbeute) eines Feststoffs erhalten. Dieses Produkt wurde aus 690 ml eines 2:1-Gemischs von Hexan und Dichlormethan, dem 20 ml Dichlormethan zugesetzt waren, umkristallisiert, worauf 6,98 g eines Feststoffs anfielen, der als 2-Chlor-4-chlorsulfonyl-3-cyano-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol (Beispiel 22 A) identifiziert wurde. Dieses Produkt wurde dann aus 103 ml Isopropanol umkristallisiert, worauf 3,97 g Produkt erhalten wurden; F. 187–188,5°C.

2-Chlor-4-chlorsulfonyl-3-cyano-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol (3,97 g; 9,06 mmol; 1,0 Äqu.) wurden bei 0°C in THF (15,8 ml) gelöst. Anschließend wurde Triphenylphosphin (2,41 g; 1,0 Äqu.) in fester Form zugegeben. Die Lösung wurde daraufhin gelb. Nach 2,5 h wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Anschließend wurde weiteres Triphenylphosphin (2,55 g; 9,72 mmol; 1,06 Äqu.) zugegeben, worauf das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Danach wurde ein Niederschlag gebildet; anschließend wurden 3 ml THF zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und reextrahiert. Die erhaltene organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und filtriert; nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein wachsartiger Feststoff in einer Menge von 9,44 g erhalten. Dieses Produkt wurde an Kieselsäuregel chromatographiert, wobei 3,39 g eines wachsartigen Feststoffs anfielen. Dieses Produkt wurde dann aus 140 ml Isopropanol umkristallisiert und ergab 2,54 g (74,95) Bis-(2-chlor-3-cyano-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol-4-yl)-disulfid (Beispiel 22 B); F. 218,8–220,3°C.

Bis-(2-chlor-3-cyano-1-(2',6'-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrrol-4-yl)-disulfid (0,80 g; 1,08 mmol; 1,0 Äq.) wurde in DMF (10 ml) gelöst; die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde Na_2HPO_4 (0,46 g; 3,24 mmol; 3,0 Äq.) in 5 ml Wasser gelöst, worauf die Lösung zu der DMF-Lösung zugegeben wurde. Da sich ein Niederschlag bildete, wurden 15 ml DMF und 10 ml Wasser zugesetzt. Anschließend wurde festes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,564 g; 3,24 mmol; 3,0 Äq.) zugegeben, worauf das Reaktionsgemisch eine blaßgelbe Farbe annahm. Danach wurde Dibromdifluormethan (0,65 g; 3,1 mmol; 2,87 Äq.) in eine kalte, tarierte Ampulle gegeben, die dann in das Reaktionsgemisch eingeführt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin farblos, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach 1 h 50 min wurden 10 ml DMF und anschließend weitere 0,93 g CBr_2F_2 zugegeben; das Reaktionsgefäß wurde anschließend verschlossen und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde das Reaktionsgemisch dann in 200 ml Wasser gegeben; das erhaltene Gemisch wurde viermal mit 150 ml Ethyl ether extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit 100 ml 5%iger wäßriger HCl-, zweimal mit 100 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung sowie mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde dann über MgSO_4 getrocknet und filtriert; nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 80,7 mg eines weißen Feststoffs erhalten. Die anfängliche wäßrige Phase wurde dann filtriert, wobei ein weißer Feststoff gewonnen wurde, der über Nacht ausgefallen war. Dieses Produkt wurde in Dichlormethan gelöst; nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen wurden 0,348 g eines weißen Feststoffs erhalten (Gesamtausbeute 0,429 g, 40%). Dieses Produkt wurde mit dem ersten Produkt von 80,7 mg vereinigt; dieses Material wurde an Kieselsäuregel chromatographiert und ergab 0,362 g eines weißen Feststoffs, der als 4-Bromdifluormethylsulfenyl-2-chlor-3-cyano-1-(2',6'-dichlor-4'-trifluormethylphenyl)-pyrrol (Beispiel 22 C) identifiziert wurde; F. 128,3–133,7°C.

Weitere Synthesebeispiele

Entsprechend den oben im einzelnen erläuterten Verfahren zur Synthese erfindungsgemäßer Verbindungen der Beispiele 1 bis 22 bzw. der anderen allgemeinen Methoden oder Verfahren, die oben erläutert wurden, wurde eine Anzahl weiterer Pyrrolverbindungen der Formel I synthetisiert. Die Struktur dieser Verbindungen und die entsprechenden Schmelzpunkte sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt (Tabelle 3, Verbindungen [ASE]-No. 1 bis 91; Verbindungen der Formel I, in der X^2 und X^3 Wasserstoff bedeuten, wobei die übrigen Substituenten wie angegeben definiert sind; Tabelle 4, Verbindungen [ASE] No. 92 bis 195; Verbindungen der Formel I, in der X^2 und X^3 Wasserstoff, X^1 und X^4 Chlor und Y Trifluormethyl bedeuten, wobei die übrigen Substituenten wie angegeben definiert sind).

Tabelle 3

Weitere Synthesebeispiele erfindungsgemäßer Verbindungen (ASE) der Formel I mit $\text{X}^2, \text{X}^3 = \text{H}$

ASE No.	R^1	Substituentenbedeutungen						F. (°C)
		X	R^2	R^3	X^1	Y	X^4	
1	NH_2	CF_3S	CN	Cl	CH_3	Br	CH_3	215–215,5
2	H	CF_3S	CN	Cl	CH_3	Br	CH_3	120,5–122
3	H	CF_3SO	CN	H	CH_3	Br	CH_3	102–103,5
4	H	CF_3SO_2	CN	H	CH_3	Br	CH_3	144,5–145
5	H	CF_3SO	CN	Cl	CH_3	Br	CH_3	152–153
6	H	CF_3SO_2	CN	Cl	CH_3	Br	CH_3	164–165,5
7	H	CF_3S	CN	H	Cl	Br	Cl	207–208,5
8	H	CF_3S	CN	Cl	Cl	Br	Cl	174–176
9	H	CF_2ClS	CN	H	Cl	Br	Cl	113
10	H	CF_3SO	CN	Cl	Cl	Br	Cl	140,5–141
11	NH_2	CF_2ClS	CN	H	Cl	Cl	Cl	169,5–170
12	H	CF_3SO_2	CN	Cl	Cl	Br	Cl	174
13	NH_2	CFCl_2S	CN	H	Cl	Br	Cl	192–194
14	NH_2	CFCl_2S	CN	Cl	Cl	Br	Cl	239–240,5
15	H	CFCl_2S	CN	Cl	Cl	Br	Cl	212,5–214
16	NH_2	CF_2ClS	CN	CF_2ClS	Cl	Cl	Cl	206–207
17	NH_2	CFCl_2S	CN	CFCl_2S	Cl	Br	Cl	214,5–218
18	H	CF_2ClSO	CN	H	Cl	Br	Cl	124,5–125,5
19	NH_2	CFCl_2S	CN	H	Cl	Cl	Cl	177–178
20	H	CF_3S	CN	H	Cl	Br	Cl	111–112
21	H	CFCl_2SO	CN	Cl	Cl	Br	Cl	174,5–175,5
22	H	CFCl_2S	CN	CFCl_2S	Cl	Br	Cl	143
23	H	CFCl_2S	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	190–191
24	H	CFCl_2SO	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	151–152
25	H	CF_3SO_2	CN	Cl	CH_3S	CF_3	Cl	175,5–178
26	H	CF_2ClSO	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	143
27	H	CF_2ClS	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	174
28	NH_2	CFCl_2S	CN	H	Cl	OCF_3	Cl	126–126,5
29	NH_2	CFCl_2S	CN	Cl	Cl	OCF_3	Cl	187–189
30	H	CF_3S	$\text{CH}=\text{O}$	H	Cl	CF_3	Cl	73–74
31	H	CFCl_2SO_2	CN	Cl	Cl	Br	Cl	195–196
32	H	CF_3S	CN	Cl	CH_3S	CF_3	Cl	117–118
33	H	CFCl_2SO_2	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	189–190
34	H	CFCl_2S	CN	H	Cl	OCF_3	Cl	66–67
35	H	CFCl_2S	CN	Cl	Cl	OCF_3	Cl	137–139

Tabelle 3 - Fortsetzung

ASE No.	R ¹	X	R ²	R ³	X ¹	Y	X ⁴	F. (°C)
36	H	CF ₃ S	CN	H	Cl	Br	Cl	127-128,5
37	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	CH ₃ SO	CF ₃	Cl	184-202
38	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	H	Cl	OCF ₃	Cl	144-145
39	H	CFCl ₂ SO	CN	H	Cl	OCF ₃	Cl	134-136
40	H	CF ₂ ClS	CN	Cl	Cl	Br	Cl	189,5-190,5
41	H	CF ₂ ClS	CN	H	Cl	Cl	Cl	95-96
42	H	CFCl ₂ SO	CN	Cl	Cl	OCF ₃	Cl	118,1-120,2
43	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	Cl	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Cl	220
44	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	Cl	Cl	OCF ₃	Cl	143,6-152,9
45	H	CF ₂ ClSO	CN	Cl	Cl	Br	Cl	154
46	H	CF ₂ ClSO	CN	H	Cl	Cl	Cl	133-133,5
47	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	CH ₃ S	CF ₃	Cl	126,8-129,1
48	H	CFHClSO ₂	CN	Cl	CH ₃ S	CF ₃	Cl	51,5-65
49	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Cl	130-136
50	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	H	H	CF ₃	Cl	181-182
51	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	H	Cl	Br	Cl	199
52	H	CFCl ₂ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	123
53	H	CFCl ₂ SO	CN	H	Cl	Cl	Cl	146,5-147
54	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	Cl	Cl	Br	Cl	188-188,5
55	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	190-191
56	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	Br	H	CF ₃	Cl	182-184
57	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	84-85
58	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	H	Cl	Cl	Cl	189,5-190
59	H	CFCl ₂ S	CN	H	Cl	Br	Cl	140,5-141
60	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	137-144
61	H	CFCl ₂ S	CN	Br	H	CF ₃	Cl	102-107
62	H	CFCl ₂ SO	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	116-118
63	H	CFCl ₂ SO	CN	H	Cl	Br	Cl	156-157
64	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	Br	H	CF ₃	Cl	150-151
65	H	CFCl ₂ SO	CN	Br	H	CF ₃	Cl	153-155
66	H	CF ₃ S	CN	Br	H	CF ₃	Cl	105-106
67	H	CF ₂ ClS	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	99-100
68	H	CF ₃ SO ₂	CN	Br	H	CF ₃	Cl	138-139
69	H	CF ₃ SO	CN	Br	H	CF ₃	Cl	wax
70	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	H	Cl	Br	Cl	212-213
71	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	129-132
72	H	CF ₂ ClSO	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	92-95
73	H	CF ₃ SO ₂	CN	H	Cl	Br	Cl	183,5-184
74	H	CF ₃ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	80,5-81
75	H	CH ₃ S	CN	H	Cl	Br	Cl	114-116
76	H	CFCl ₂ S	CN	H	F	Br	F	106,5-107
77	H	CF ₃ SO	CN	H	Cl	Cl	Cl	130
78	H	CF ₃ SO ₂	CN	H	Cl	Cl	Cl	165
79	H	CCl ₃ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	147
80	H	CFCl ₂ S	CN	H	H	Cl	Cl	96
81	H	Cl	CN	H	Cl	Cl	Cl	146-147
82	H	CFCl ₂ S	CN	H	H	Cl	H	121-121,5
83	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	H	Cl	Cl	Cl	183,5-184,5
84	H	CFCl ₂ SO	CN	Br	H	CF ₃	Cl	115-118
85	H	CF ₃ SO ₂	CN	CF ₃ S	H	CF ₃	Cl	50-52
86	H	CFCl ₂ S	CN	Br	Cl	CF ₃ O	Cl	138-140
87	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	Br	Cl	CF ₃ O	Cl	128-130
88	NH ₂	CF ₂ ClS	CN	Br	H	CF ₃	Cl	150-153
89	H	CF ₂ ClS	CN	Br	H	CF ₃	Cl	60-63
90	H	CFCl ₂ S	CN	H	Cl	H	Cl	131-132,5
91	NH ₂	CF ₃ CCl ₂ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	162,8-188,1

Tabelle 4

Weitere Synthesebeispiele erfindungsgemäßer Verbindungen (ASE) der Formel I mit X^2 und $X^3 = H$; X^1 und $X^4 = Cl$ und $Y = CF_3$

ASE No.	Substituentenbedeutungen					F. (°C)
	R ¹	X	R ²	R ³		
92	NH ₂	CF ₂ CIS	CN	H		160,5-175
93	H	CF ₃ SO ₂	CN	H		199,5-201
94	H	CF ₂ CIS	CN	H		104,9-106,8
95	H	CF ₂ CIS	CN	CF ₂ CIS		114,5-117
96	NH ₂	CF ₂ CIS	CN	Cl		178-181
97	H	CF ₂ CISO ₂	CN	H		199,8-202
98	H	CF ₂ CISO ₂	CN	Cl		193,1-195,8
99	H	CF ₂ CISO	CN	Cl		145,2-147,5
100	H	CF ₂ CIS	CN	Cl		139,0-143,1
101	H	CF ₃ S	CN	Br		137-138
102	H	CF ₃ SO	CN	Br		164-165,5
103	H	CF ₃ SO ₂	CN	Br		197-198
104	H	CF ₂ CISO	CN	H		126,8-129,6
105	H	CF ₃ S	CN	H		152-153
106	NH ₂	CFCl ₂ CF ₂ S	CN	H		183-190
107	NH ₂	CCl ₃ S	CN	H		189-193
108	H	CFCl ₂ CF ₂ S	CN	H		118,8-123,8
109	H	CFCl ₂ CF ₂ SO ₂	CN	H		157,5-161,9
110	H	CFCl ₂ CF ₂ SO	CN	H		182,5-183,9
111	NH ₂	CFCl ₂ CF ₂ S	CN	Cl		186,5-188
112	H	CFCl ₂ CF ₂ SO	CN	Cl		149,5-151
113	Br	CF ₃ S	CN	H		163-164
114	H	CFCl ₂ CF ₂ S	CN	Cl		113,5-116,5
115	H	CCl ₃ S	CN	Cl		177-182
116	H	CFCl ₂ CF ₂ SO ₂	CN	Cl		147-150,5
117	H	CCl ₃ SO ₂	CN	Cl		200-202
118	H	CCl ₃ SO	CN	Cl		152,2-153,5
119	Cl	CF ₃ SO	CN	H		161,5-162,5
120	NH ₂	CH ₃ S	CN	H		150-151
121	H	CFCl ₂ S	CN	Br		117-142
122	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	Br		195,5-197
123	Br	CF ₃ SO	CN	H		170-172
124	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	Br		176-178,5
125	H	CFCl ₂ SO	CN	Br		116,5-135,5
126	H	SCN	CN	H		173-173,5
127	Br	CF ₃ SO ₂	CN	H		179-180,5
128	H	CH ₃ S	CN	H		167-108,5
129	NH ₂	CF ₂ CIS	CN	Br		174,5-178
130	Br	CF ₂ CIS	CN	Cl		129,5-133,5
131	H	CF ₂ CIS	CN	Br		133,5-137,1
132	NH ₂	Cl	CN	H		159,5-160
133	NH ₂	CF ₃ S	CN	SCN		169-171
134	H	CF ₃ S	CN	SCN		105-106,5
135	Br	CF ₂ CISO	CN	Cl		157,5-159
136	H	Cl	CN	H		105,5-106,5
137	H	CH ₃ SO	CN	H		144,5-145,5
138	H	CH ₃ SO ₂	CN	H		173-173,5
139	NH ₂	CF ₃ S	CN	SCH ₃		146-148
140	H	CF ₃ S	CN	SOCH ₃		143-145
141	H	CF ₂ CISO	CN	Br		143-146,5
142	Br	CFCl ₂ SO ₂	CN	Cl		117,8-122,5
143	CF ₃ CONH	CF ₃ S	CN	H		187-188,5
144	H	CF ₂ CISO ₂	CN	Br		182-185
145	H	CF ₃ S	CN	CH ₃ S		89-91
146	H	CF ₃ S	CN	CH ₃ SO ₂		136-138
147	H	CF ₃ SO	CN	CH ₃ SO ₂		161-163
148	NH ₂	CF ₃ CCl ₂ S	CN	H		200-220
149	NH ₂	CF ₃ CCl ₂ S	CN	Cl		223,5-232,5
150	H	CF ₃ CCl ₂ S	CN	Cl		170-172,5
151	H	CF ₃ CCl ₂ SO ₂	CN	Cl		195,3-197,2
152	H	CF ₃ CCl ₂ SO	CN	Cl		161-161,5
153	H	CF ₃ S	CN	CF ₃ S		95-96

Fortsetzung Tabelle 4

ASE No.	R ¹	X	R ²	R ³	F. (°C)
154	NH ₂	CH ₃ SO	CN	H	130-132
155	NH ₂	CH ₃ SO ₂	CN	H	248-248,5
156	H	CF ₃ SO	CN	CF ₃ S	145-148
157	H	CH ₃ S	CN	Cl	128-129
158	NH ₂	CF ₃ S	CN	SOCH ₃	139-141
159	CH ₃ S	CF ₃ S	CN	Cl	73-74
160	NH ₂	CFCl ₂ SO	CN	H	156,4-195
161	H	CF ₃ SO ₂	CN	CF ₃ S	156-157
162	H	CH ₃ SO	CN	Cl	130-131
163	NH ₂	CF ₃ S	CN	F	164-164,5
164	H	Cl	CN	Cl	129-129,5
165	CH ₃ SO	CF ₃ S	CN	Cl	133-135
166	CH ₃ S	CFCl ₂ S	CN	Cl	112,2-124,8
167	NH ₂	CFCl ₂ SO	CN	Cl	163-169,5
168	CF ₃ CONH	CF ₃ SO	CN	H	195-197,5
169	H	CF ₃ S	CN	F	116-117
170	CH ₃ SO ₂	CFCl ₂ S	CN	Cl	164,5-170,5
171	CH ₃ SO	CFCl ₂ S	CN	Cl	193-195,7
172	NH ₂	CF ₃ SO	CN	H	Zers. über 175
173	H	CF ₃ S	CF ₂ H	H	54-56
174	H	CH ₃ SO ₂	CN	Cl	165-166
175	H	Br	CN	Br	127,5-128
176	H	Br	CN	H	120-121
177	NH ₂	CFCl ₂ SO ₂	CN	Cl	203-214,5
178	H	CF ₃ SO	CN	F	129-130
179	Br	Cl	CN	H	121-123
180	NH ₂	CF ₃ SO ₂	CN	H	258-260
181	CH ₃ SO	CF ₃ SO	CN	Cl	238-239
182	H	CF ₂ BrS	CN	Cl	128,3-133,7
183	H	CF ₂ BrSO	CN	Cl	117-119
184	H	CF ₂ BrSO ₂	CN	Cl	172-181
185	H	CF ₃ S	CH ₃	H	Öl
186	H	CF ₃ SO	CH ₃	Br	106-107
187	H	CF ₃ SO ₂	CH ₃	Br	76-77
188	NH ₂	CF ₃ S	CN	CH(SCH ₃) ₂	159-161
189	CH ₃ SCH=N	CF ₃ S	CN	CH(SCH ₃) ₂	124,5-125,5
190	H	CF ₃ S	(CH ₃) ₃ COCONH	Br	113-114
191	H	CF ₃ S	Br	Br	Öl
192	H	CF ₃ SO	CH ₃	OH*	149-151
193	Br	CF ₃ S	CH ₃	Br	
194	Br	Br	H	CF ₃ S	
195	H	CF ₃ S	CN	I	107-109

* kann als Keto-Tautomer vorliegen

Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen und Zusammensetzungen als Pestizide

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lokalen Kontrolle von durch Arthropoden, insbesondere Insekten und Arachniden, Pflanzennematoden, Helminthen und Protozoen hervorgerufenen Erkrankungen, das darin besteht, daß die entsprechende Stelle (z. B. durch Anwendung oder Verabreichung) mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I wie oben definiert behandelt wird. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können insbesondere auf dem Gebiet der Veterinärmedizin und der Nutztierhaltung sowie im Bereich der öffentlichen Gesundheitspflege gegen Arthropoden, Helminthen und Protozoen eingesetzt werden, die interne oder externe Parasiten bei Vertebraten und insbesondere warmblütigen Vertebraten, beispielsweise beim Menschen und bei Haustieren, darstellen, beispielsweise bei Rindern, Schafen, Ziegen, Pferden, Schweinen, Geflügel, Hunden und Katzen. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können z. B. verwendet werden gegen Acarinen, einschl. Zecken (z. B. *Ixodes* spp., *Boophilus* spp., beispielsweise *Boophilus microplus*, *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., z. B. *Rhipicephalus appendiculatus*, *Haemaphysalis* spp., *Dermacentor* spp., *Ornithodoros* spp., (z. B. *Ornithodoros moubata*), und Milben (z. B. *Damalinea* spp., *Dermatophagus gallinae*, *Sarcoptes* spp., z. B. *Sarcoptes scabiei*, *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Demodex* spp., *Eutrombicula* spp.); Diptera (z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Musca* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Simulium* spp.); Hemiptera (z. B. *Triatoma* spp.); Phthiraptera (z. B. *Damalinea* spp., *Linognathus* spp.); Siphonaptera (z. B. *Ctenocephalides* spp.); Dictyoptera (z. B. *Periplaneta* spp., *Blattella* spp.) und Hymenoptera (z. B. *Monomorium pharaonis*).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können z. B. gegen parasitäre Nematoden verwendet werden, die Infektionen des Gastrointestinaltrakts verursachen, beispielsweise gegen Vertreter aus der Familie der *Trichostrongylidae*, *Nippostrongylus brasiliensis*, *Trichinella spiralis*, *Haemonchus contortus*, *Trichostrongylus colubriformis*, *Nematodirus battus*, *Ostertagia circumcincta*, *Trichostrongylus axei*, *Cooperia* spp. und *Hymenolepis* spp.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch bei der Bekämpfung und Behandlung von Krankheiten, die von Protozoen verursacht werden, verwendet werden, wie z. B. gegen *Elmektia* spp., z. B. *Elmeria tenella*, *Elmeria acervulina*, *Elmeria brunetti*, *Elmeria maxima* und *Elmeria necatrix*, *Trypanosoma cruzi*, *Leishmania* spp., *Plasmodium* spp., *Babesia* spp., *Trichomonadidae* spp., *Histomonas* spp., *Giardia* spp., *Toxoplasma* spp., *Entamoeba histolytica* und *Tetralia* spp.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können ferner zum Schutz von gelagerten Waren, wie z. B. Cerealien, einschließlich Getreide und Mehl, Erdnüssen, Viehfutter, Holz und Haushaltsgegenständen, z. B. Teppichen und Textilien, vor dem Befall durch Arthropoden verwendet werden, insbesondere gegen Käfer einschl. Rüsselkäfer, Motten und Milben, beispielsweise gegen *Ephesia* spp. (Mehlmotten), *Anthrenus* spp. (Teppichkäfer), *Tribolium* spp. (Mehlkäfer), *Sitophilus* spp. (Körnerkäfer) und *Acarus* spp. (Milben).

Weitere Verwendung finden die Verbindungen der allgemeinen Formel I bei der Bekämpfung von Küchenschaben, Ameisen und Termiten und ähnlichen schädlichen Arthropoden in befallenen häuslichen und industriellen Räumlichkeiten, bei der Bekämpfung von Moskitolarven in Wasserwegen, Brunnen, Reservoirs oder anderen stehenden oder fließenden Gewässern sowie etwa bei der Behandlung von Fundamenten, Bauten und Böden zur Vorbeugung eines Befalls entsprechender Gebäude durch Termiten wie z. B. *Reticulitermes* spp., *Heterotermes* spp. und *Coptotermes* spp.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können ferner auch in der Landwirtschaft gegen folgende Schädlinge günstig eingesetzt werden: Adulte, Larven und Eier von Lepidoptera (Schmetterlinge und Falter, Nachtfalter), z. B. *Heliothis* spp., wie etwa *Heliothis virescens* (Tabakknospenwurm), *Heliothis armigera* und *Heliothis zea*, Spodoptera spp., wie z. B. *S. exempta*, *S. littoralis* (ägyptischer Baumwollwurm), *S. eridania* (southern army worm), *Mamestra configurata* (bertha army worm); *Earias* spp., z. B. *E. insulana* (ägyptischer Samenkapselwurm), *Pectinophora* spp., z. B. *Pectinophora gossypiella* (rosa Baumwollwurm), *Ostrinia* spp., z. B. *O. nubilalis* (europäischer Kornbohrer), *Trichoplusia* (Kohlschmetterling), *Pieris* spp. (Kohlwurm), *Laphygma* spp. (army worm), *Agrotis* und *Amathes* spp. (Schneidwürmer), *Wiseana* spp. (Porinafalter), *Chilo* spp. (Reisstammböhrer), *Tryporyza* spp. und *Diatraea* spp. (Rohrzuckerbohrer und Reisbohrer), *Sparganothis pilleriana* (Springwurmwurm), *Cydia pomonella* (Apfelwickler), *Archips* spp. (Obstbaum-Schalenwickler), *Plutella xylostella* (Kohlschabe); Adulte und Larven von Coleoptera (Käfer), z. B. *Hypothenemus hampei* (Kaffebohler), *Hylesinus* spp. (Borkenkäfer), *Antonomus grandis* (Baumwollrüsselkäfer), *Acalymma* spp. (Gurkenkäfer), *Lema* spp., *Psyllodes* spp., *Leptinotarsa decemlineata* (Colorado-Kartoffelkäfer), *Diabrotica* spp. (Kornwurzelwurm), *Gonocephalum* spp. (falscher Drahtwurm), *Agrotis* spp. (Drahtwürmer), *Dermolepida* und *Heteronychus* spp. (weiße Raupen), *Phaedon cochleariae* (Senfkäfer), *Lissorhoptrus oryzophilus* (Reiswasserkäfer), *Meligethes* spp. (Pollenkäfer), *Ceutorhynchus* spp., *Rhynchophorus* und *Cosmopolites* spp. (Liebstöckelrüssler); Hemiptera, z. B. *Psylla* spp., *Bemisia* spp., *Trialeurodes* spp., *Aphis* spp., *Myzura* spp., *Megoura viciae*, *Phylloxera* spp., *Adelges* spp., *Phorodon humuli* (Hopfenblattlaus), *Aeneolamia* spp., *Nephotettix* spp. (Reisblattspringer), *Empoasca* spp., *Nilaparvata* spp., *Perkinsella* spp., *Pyrilla* spp., *Aenidella* spp. (rote Schildläuse), *Coccus* spp., *Pseudococcus* spp., *Helopeltis* spp. (Moskitokäfer), *Lygus* spp., *Dysdercus* spp., *Oxycaenus* spp., *Nezara* spp., Hymenoptera, z. B. *Athalia* spp. und *Cephus* spp. (Blattwespen bzw. Getreidehalmwespen), *Atta* spp. (Blattschneideameisen); Diptera wie z. B. *Hylemyia* spp. (Wurzelfliegen, Zwiebelnfliegen, Getreideblumenfliegen), *Atherigona* spp. und *Chlorops* spp. (Schößlingsfliege), *Phytomyza* spp. (Minierfliege), *Ceratitis* spp. (Fruchtfliegen); Thysanoptera wie *Thrips tabaci*; Orthoptera wie *Locusta* und *Schistocerca* spp. (Heuschrecken) und Grillen, z. B. *Gryllus* spp. und *Acheta* spp.; Collembola, z. B. *Sminthurus* spp. und *Onychiurus* spp. (Sprungschwänze), Isopoda, z. B. *Odontotermes* spp. (Termiten), Dermoptera, z. B. *Forficula* spp. (Ohrwürmer) sowie andere in der Landwirtschaft bedeutsame Arthropoden, wie z. B. Acarien (Milben), z. B. *Tetranychus* spp., *Panonychus* spp. und *Bryobia* spp. (Spinnmilben), *Eriophyes* spp. (Gallmilben), *Polyphagotarsonemus* spp., *Blattulus* spp. (Tausendfüßler), *Scutigera* spp. (Symphiliten), *Oniscus* spp. (Holzlaus) und *Triops* spp. (Crustaceen); Nematoden, die für Landwirtschaft, Forstwirtschaft und Gartenbau wichtige Pflanzen und Bäume befallen, und zwar direkt oder durch Verbreitung von durch Bakterien, Viren, Mycoplasma oder Pilze hervorgerufenen Pflanzenerkrankungen, Wurzelknoten-Nematoden wie *Meloidogyne* spp. (z. B. *M. incognita*); Zysten-Nematoden wie *Globodera* spp. (z. B. *G. rostochiensis*); *Heterodera* spp. (z. B. *H. avenae*); *Radopholus* spp. (z. B. *R. similis*); Läsionsnematoden wie *Pratylenchus* spp. (z. B. *P. pratensis*); *Belonolaimus* spp. (z. B. *B. gracilis*); *Tylenchulus* spp. (z. B. *T. semipenetrans*); *Rotylenchulus* spp. (z. B. *R. reniformis*); *Rotylenchus* spp. (z. B. *R. robustus*); *Helicotylenchus* spp. (z. B. *H. multicinctus*); *Hemicycliphora* spp. (z. B. *H. gracilis*); *Criconomoides* spp. (z. B. *C. similis*); *Trichodorus* spp. (z. B. *T. primitivus*); Schwertnematoden wie *Xiphinema* spp. (z. B. *X. diversicaudatum*), *Longidorus* spp. (z. B. *L. elongatus*); *Hoplolaimus* spp. (z. B. *H. coronatus*); *Aphelenchoides* spp. (z. B. *A. ritzema-bosi*, *A. besseyi*) sowie etwa Stamm- und Knollenälchen, wie z. B. *Ditylenchus* spp. (z. B. *D. dipsaci*).

Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen können ferner auch weitere Krankheitserreger bekämpft werden: Aus der Ordnung der Isopoden beispielsweise *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare* und *Porcellio scaber*; aus der Ordnung der Diplopoden beispielsweise *Blattulus guttulatus*; aus der Ordnung der Chilopoden beispielsweise *Geophilus carpophagus* und *Scutigera spex*; aus der Ordnung der Symphyla beispielsweise *Scutigera immaculata*; aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise *Lepisma saccharum*; aus der Ordnung der Collembola beispielsweise *Onychiurus armatus*; aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domestica*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differens* und *Schistocerca gregaria*; aus der Ordnung der Dermoptera beispielsweise *Forficula auricularia*; aus der Ordnung der Isoptera beispielsweise *Reticulitermes* spp.; aus der Ordnung der Anoplura beispielsweise *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp. und *Linognathus* spp.; aus der Ordnung der Mallophaga beispielsweise *Trichodectes* spp. und *Damalinea* spp.; aus der Ordnung der Thysanoptera beispielsweise *Hemiothrips femoralis* und *Thrips tabaci*; aus der Ordnung der Heteroptera, beispielsweise *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Plesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* und *Triatoma* spp.; aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psyllodes chrysocephala*, *Eplachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Maligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agrotis* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis* und *Costelytra zealandica*; aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* und *Vespa* spp.; aus der Ordnung der Diptera beispielsweise *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp. *Drosophila*

melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomya hyocyan, Ceratitis capitata, Dacus oleae und Tipula paludosa; aus der Ordnung der Siphonaptera beispielsweise Xenopsylla cheopis und Ceratophyllus spp.; aus der Ordnung der Arachniden beispielsweise Scorpio maurus und Latrodectus mactans; aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euschelus bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanum corni, Salssetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aenidella aurantii, Aspidiotus hederiae, Pseudococcus spp. und Psylla spp.; aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chryorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Paphyigma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera sp., Trichoplusia, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tinea bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiqulla, Homona magnanima und Tortix viridana.

Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Bekämpfung pflanzenschädlicher Arthropoden und Nematoden, welche die Anwendung einer wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I auf die Pflanzen oder das Medium, in dem sie wachsen, umfassen.

Für die Bekämpfung von Arthropoden und Nematoden wird der Wirkstoff allgemein dort angewandt, wo der entsprechende Befall mit Arthropoden oder Nematoden kontrolliert werden soll, wobei eine Menge von etwa 0,005 kg bis etwa 15 kg Wirkstoff pro Hektar der behandelten Fläche verwendet wird, vorzugsweise 0,02 kg/ha bis 2 kg/ha. Unter idealen Bedingungen, was von der Art der zu bekämpfenden Schädlinge abhängt, kann bereits die untere angegebene Menge einen angemessenen Schutz bieten. Andererseits können ungünstige Wetterbedingungen, Resistenz der Schädlinge und andere Faktoren die Verwendung des Wirkstoffs in einer höheren Menge erfordern. Bei einer Anwendung auf Blätter können Mengen von 0,01 kg bis 1 kg/ha angewandt werden. Die optimale Menge hängt üblicherweise von der Art der zu bekämpfenden Schädlinge sowie von Art und Wachstumsstadium der befallenen Pflanzen, dem Reihenabstand und der Anwendungsart ab.

Wenn sich die Schädlinge im Boden befinden, kann die den Wirkstoff enthaltende Formulierung auf beliebige geeignete Weise gleichmäßig über die zu behandelnde Fläche verteilt werden. Gewünschtemfalls kann die Anwendung auch großflächig auf dem Feld oder einer Pflanzkulturfläche erfolgen. Die Anwendung kann auch in unmittelbarer Nähe von Samen oder Pflanzen erfolgen, die vor Befall geschützt werden sollen. Der Wirkstoff kann ferner auch durch Besprühen der betreffenden Fläche mit Wasser in den Boden eingewaschen werden; es besteht ferner auch die Möglichkeit, den Wirkstoff durch den natürlichen Regenfall in den Boden einwaschen zu lassen. Während oder nach der Anwendung kann die Formulierung erwünschtenfalls mechanisch im Boden verteilt werden, beispielsweise durch Pflügen oder Eggen. Die Anwendung kann vor, während oder nach dem Pflanzen erfolgen, jedoch vor dem Auskeimen oder nach dem Auskeimen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können in Form fester oder flüssiger Zusammensetzungen auf den Boden angewandt werden, um so prinzipiell diejenigen Nematoden zu bekämpfen, die sich im Boden befinden; um ferner solche Nematoden zu bekämpfen, die oberirdische Teile von Pflanzen befallen (wie oben aufgelistet, z. B. Aphelenchoides spp. und Ditylenchus spp.), können die Verbindungen der allgemeinen Formel I auch auf die Blätter angewandt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind auch bei der Bekämpfung von Schädlingen von großem Wert, die sich von Teilen von Pflanzen ernähren, die vom Anwendungsort der Verbindungen entfernt sind. So werden z. B. blattfressende Insekten auch dadurch getötet, daß die betreffenden Verbindungen auf die Wurzeln angewandt werden. Darüber hinaus können diese Verbindungen den Befall der Pflanzen dadurch verringern, daß sie eine fraßverhütende Wirkung bzw. eine Repellentwirkung besitzen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind besonders wertvoll für den Schutz von Nutzpflanzen einschl. Futterpflanzen aus Feldern, Pflanzungen, in Kulturen, Gewächshäusern, Obstgärten und Weinbergen, von Zierpflanzungen, Baumpflanzungen und Waldbäumen, z. B. von Cerealien wie Mais, Weizen, Reis, Baumwolle, Tabak, Gemüse und Salaten, wie Bohnen, Kohl, Kürbis, Kopfsalat, Zwiebeln, Tomaten und Pfeffer, Feldfrüchten wie Kartoffeln, Zuckerrüben, Erdnüssen, Sojabohnen, Raps, Zuckerrohr, Weiden- und Viehfutterpflanzen wie Mais, Sorghum, Luzerne, Pflanzungen wie Tee, Kaffee, Kakao, Bananen, Ölpalmen, Kokospalmen, Gummibäumen, Gewürzen, Obstgärten und Gehölzen, wie von Stein- und Kernfrüchten, Zitrusfrüchten, Kiwi, Avocado, Mango, Oliven und Walnüssen, Weingärten, Zierpflanzen, Blumen und Sträuchern unter Glas, in Gärten und in Parks, von Waldbäumen (laubabwerfenden als auch immergrünen) in Wäldern, Pflanzungen und Baumschulen und dgl.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind ferner wertvoll für den Schutz von Holz (stehendem, gefällttem, bearbeitetem, gelagertem Holz oder Bauholz) vor Befall durch Säge- und Blattwespen (z. B. Urocerus) oder Käfer (z. B. Scolytiden, Platypodiden, Lyctiden, Bostrychiden, Cerambyciden, Anobiiden) oder Termiten, z. B. Reticulitermes spp., Heterotermes spp. und Coptotermes spp.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch zum Schutz von gelagerten Produkten vor Motten-, Käfern, Milben- und Samenkäferbefall, z. B. von Körnern, Früchten, Nüssen, Gewürzen und Tabak, und zwar im ganzen oder in gemahlenem Zustand oder in Form entsprechender verarbeiteter Produkte. Ferner lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen auch gelagerte tierische Produkte wie Häute, Haar, Wolle und Leder in natürlicher oder verarbeiteter Form (z. B. als Teppiche oder Textilien) vor Motten- und Käferbefall schützen; auch gelagertes Fleisch und gelagerter Fisch können auf diese Weise vor Käfern, Milben- und Fliegenbefall geschützt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind von besonderem Wert bei der Bekämpfung von Arthropoden, Helminthen oder Protozoen, die direkt Krankheiten hervorrufen oder als Vektoren bei der Verbreitung von Krankheiten bei Menschen und Haustieren wirken, beispielsweise die oben erwähnten. Die Verbindungen sind insbesondere auch bei der Bekämpfung von Zecken, Milben, Mäusen, Flöhen, Mücken und beißenden, belästigenden und Myiasis verursachenden Fliegen, z. B. Stechfliegen und Kaffeefliegen, vorteilhaft anwendbar.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von Arthropoden, Helminthen oder Protozoen, die in Haustieren als Wirtstieren leben oder mit der Nahrung aufgenommen werden oder in oder auf der Haut leben oder das Blut der Tiere saugen. Hierfür werden die Verbindungen oral, parenteral, percutan oder lokal verabreicht.

Die Coccidiose ist eine Erkrankung, die durch Infektion mit parasitären Protozoen der Gattung *Elmeria* hervorgerufen wird; diese Erkrankung stellt eine wichtige Ursache für wirtschaftliche Verluste bei der Haltung von Haustieren und Vögeln dar, insbesondere solchen, die unter intensiven Bedingungen aufgezogen oder gehalten werden. Von dieser Krankheit können z. B. Rinder, Schafe, Schweine und Kaninchen befallen werden; diese Krankheit ist jedoch in der Geflügelhaltung und insbesondere bei Hühnern von besonderer Bedeutung.

Diese Geflügelkrankheit wird im allgemeinen dadurch verbreitet, daß das Geflügel den infektiösen Organismus in Form von Mist auf verunreinigtem Streu oder Heu oder Boden aufpicken oder sonst mit der Nahrung oder dem Trinkwasser aufnehmen. Die Krankheit zeigt sich durch Hämorrhagie, Blutansammlung im Blinddarm, Blut in den Exkrementen, Schwäche und Verdauungsstörungen. Die Krankheit endet oft mit dem Tod des befallenen Tiers; ferner hat Geflügel, das ernstlich Infektionen überlebt hat, als Folge der Infektion einen erheblich geringeren Marktwert.

Die Verabreichung einer geringen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I, vorteilhaft in Kombination mit Geflügelfutter, beugt dem Befall mit Coccidiose wirksam vor oder verringert das Infektionsrisiko erheblich. Die Verbindungen sind sowohl gegen die zäkale Form (hervorgerufen durch *E. tenella*) als auch die intestinalen Formen wirksam (hauptsächlich verursacht durch *E. acervulina*, *E. brunetti*, *E. maxima* und *E. necatrix*).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I üben auch eine hemmende Wirkung auf die Oocyten aus, indem sie Anzahl und/oder Sporenbildung der Oocyten erheblich verringern.

Die nachstehend beschriebenen Zusammensetzungen zur topischen Anwendung bei Menschen und Tieren sowie zum Schutz von gelagerten Waren, Haushaltsgütern, Gebäuden und freien Flächen können allgemein alternativ auch für Nutzpflanzen, entsprechende Anbauflächen sowie für den Schutz von Saatgut verwendet werden.

Geeignete Verfahren zur Anwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I sind beispielsweise:

Die parenterale, orale oder lokale Anwendung von Zusammensetzungen, in denen der Wirkstoff eine sofortige und/oder prolongierte Wirksamkeit über einen bestimmten Zeitraum gegen Arthropoden, Helminthen oder Protozoen aufweist, bei Menschen oder Tieren, die mit Arthropoden, Helminthen oder Protozoen infiziert oder ihnen ausgesetzt sind, z. B. durch Aufnahme mit der Nahrung oder in geeigneten oral aufnehmbaren pharmazeutischen Formulierungen, Fraßködern, Salzsteinen, Speisezusätzen, Aufgießformulierungen, Sprays, Bädern, Tauchbädern, Duschen, Gußanwendungen, Stäuben, Schmierungen bzw. Salben, Shampoos, Cremes, Wachsschmierungen und Selbstbehandlungssystemen für Nutztiere; die Anwendung auf die Umgebung im allgemeinen oder auf spezielle Plätze oder Flächen, wo Schädlinge lauern, einschließlich gelagerter Waren, Holz, Haushaltsgüter und privater und industrieller Baulichkeiten, in Form von Sprays, Nebeln, Stäuben, Rauch, Wachsschmierungen, Lacken, Granulaten und Ködern, ferner in Form bestimmter Dosierformen für Wasserwege, Brunnen, Reservoiren und andere fließende oder stehende Gewässer; Anwendung als Nahrungszusatz für Haustiere zur Bekämpfung von Fliegenlarven, die sich von deren Fäkalien ernähren; Anwendung auf wachsende Nutzpflanzen in Form von Blettsprays, Stäuben, Granulaten, Nebeln und Schäumen; ferner auch als Suspensionen feinverteilter und eingekapselter Verbindungen der allgemeinen Formel I zur Behandlung von Boden und Wurzeln durch flüssiges Tränken, Stäube, Granulate, Rauch und Schäume; schließlich auch in Form flüssiger Schlämme sowie von Stäuben zur Saatgutbehandlung.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können in Zusammensetzungen beliebigen bekannten Typs zur Bekämpfung von Arthropoden, Helminthen oder Protozoen angewandt werden, die sich zur inneren oder äußeren Anwendung von Vertebraten oder zur Anwendung zur Bekämpfung von Arthropoden in beliebigen Gebäuden oder innengelegenen oder äußeren freien Flächen eignen; sie enthalten als Wirkstoff mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I neben einem oder mehreren damit verträglichen Verdünnungsmitteln oder Hilfsstoffen, die für den beabsichtigten Verwendungszweck geeignet sind. Alle derartigen Zusammensetzungen können in beliebiger, bekannter Weise hergestellt werden.

Zur Anwendung an Vertebraten oder Menschen geeignete Zusammensetzungen sind beispielsweise Präparationen, die zur oralen, parenteralen, lokalen oder percutanen Verabreichung, beispielsweise durch Aufgießen, geeignet sind.

Zusammensetzungen zur oralen Verabreichung enthalten eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I neben pharmazeutisch geeigneten Trägern oder Umhüllungen und umfassen beispielsweise Tabletten, Pillen, Kapseln, Pasten, Gele, Arzneitränke, mit Wirkstoff versehene Nahrungsmittel, mit Wirkstoff versehenes Trinkwasser, mit Wirkstoff versehene Speise- bzw. Futterzusätze, Boli oder andere Formulierungen mit langsamer Wirkstofffreisetzung, die dazu vorgesehen sind, im Gastrointestinaltrakt zurückgehalten zu werden. Der Wirkstoff kann dabei in Mikrokapseln eingeschlossen oder mit auf den Verdauungstrakt abgestellten Beschichtungen beschichtet sein, die säurelabil oder alkalilabil sind oder aus anderen pharmazeutisch geeigneten Materialien bestehen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ferner auch in Nahrungsmittelvormisierungen und entsprechenden Konzentraten enthalten sein, die zur Herstellung wirkstoffhaltiger diätetischer Mittel bzw. Speisezusätze, von wirkstoffhaltigem Trinkwasser oder anderen wirkstoffhaltigen Materialien verwendet werden, die von Tieren aufgenommen werden.

Zusammensetzungen für die parenterale Verabreichung sind beispielsweise Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen in beliebigen geeigneten, pharmazeutisch akzeptablen Trägern sowie feste oder halbfeste subcutane Implantate oder Pellets, die so ausgebildet sind, daß sie den Wirkstoff über eine längere Zeitdauer abgeben; diese Zusammensetzungen können nach beliebigen bekannten Verfahren hergestellt und steril gemacht werden.

Zusammensetzungen zur percutanen und lokalen Verabreichung sind beispielsweise Sprays, Stäube, Bäder, Tauchbäder, Duschen, Zusammensetzungen für Güsse, Fette, Shampoos, Cremes, Schmierwaxe oder Präparationen zum Aufgießen sowie Vorrichtungen (z. B. am Ohr angebrachte Vorrichtungen), die an Tieren äußerlich so angebracht werden können, daß dabei eine lokale oder systemische Bekämpfung von Arthropoden ermöglicht wird.

Geeignete feste oder flüssige Köder zur Bekämpfung von Arthropoden enthalten eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I sowie einen Träger oder ein Verdünnungsmittel; hierzu gehören auch Nahrungsmittelsubstanzen oder andere Substanzen, mit denen eine Aufnahme durch die Arthropoden induziert wird.

Bei der praktischen Anwendung in der Landwirtschaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen selten allein verwendet. Sie sind zumeist Bestandteile von entsprechenden Zusammensetzungen. Diese Zusammensetzungen, die als insecticide Mittel angewandt werden können, enthalten eine erfindungsgemäße Verbindung wie oben beschrieben als Wirkstoff in Kombination mit landwirtschaftlich akzeptierbaren festen oder flüssigen Trägern und grenzflächenaktiven Mitteln, und übliche Träger sowie übliche grenzflächenaktive Mittel können insbesondere angewandt werden. Diese Zusammensetzungen gehören ebenfalls zum Erfindungsgegenstand.

Derartige Zusammensetzungen können ferner auch alle Arten weiterer Bestandteile enthalten, beispielsweise Schutzkolloide, Adhäsive, Verdickungsmittel, thixotropierende Mittel, Penetrationsmittel, Sprühöle (besonders für die Verwendung als Acaricide), Stabilisierungsmittel, Konservierungsmittel (insbesondere gegen Schimmel), Komplexbildner u. dgl., sowie weitere, bekannte Wirkstoffe mit pestiziden Eigenschaften (insbesondere Insecticide oder Fungicide) oder mit Eigenschaften, mit denen eine Regulierung des Pflanzenwachstums möglich ist. Noch allgemeiner können die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen mit sämtlichen festen oder flüssigen Additiven entsprechend den üblichen Formulierungstechniken kombiniert werden.

Die Anwendungsdosen der erfindungsgemäß angewandten Verbindungen können innerhalb weiter Grenzen variieren, insbesondere in Abhängigkeit von der Art der zu bekämpfenden Erkrankung und dem üblichen Befallsgrad von Agrarprodukten. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen üblicherweise etwa 0,05 bis 95 Ma.-% eines oder mehrerer erfindungsgemäßer Wirkstoffe, etwa 1 bis 95 Ma.-% eines oder mehrerer fester oder flüssiger Träger sowie ggfs. etwa 0,1 bis 50 Ma.-% eines oder mehrerer grenzflächenaktiver Mittel.

Wie bereits oben erwähnt, werden die erfindungsgemäß angewandten Verbindungen im allgemeinen mit Trägern und ggfs. grenzflächenaktiven Mitteln kombiniert.

Unter Trägern werden hierbei organische oder anorganische, natürliche oder synthetische Stoffe verstanden, mit denen der Wirkstoff kombiniert ist, um seine Anwendung auf Pflanzen, Samen oder Boden zu erleichtern. Derartige Träger sind daher im allgemeinen inert und müssen landwirtschaftlich akzeptabel sein, insbesondere im Hinblick auf die behandelten Pflanzen. Der Träger kann dabei fest sein (Tone, natürliche oder synthetische Silikate, Kieselsäure, Harze, Wachse, feste Düngemittel, beispielsweise Ammoniumsalze, und gemahlene natürliche Mineralien wie etwa Kaoline, Tone, Talk, Kalk, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit, Bentonit oder Diatomeenerde, gemahlene synthetische Mineralien, wie Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, speziell Aluminiumsilikat oder Magnesiumsilikat). Als feste Träger für Granulate eignen sich beispielsweise zerkleinerte und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolit und Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen oder organischen Mehlen und Granulate aus organischen Materialien wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln, ferner Kieselgur, Getreideschalen, Schoten oder Hülsen, Tricalciumphosphat, gepulverter Kork, Aktivkohle sowie wasserlösliche Polymere, Harze, Wachse, feste Düngemittel u. dgl. Derartige feste Zusammensetzungen können erforderlichenfalls ferner ein oder mehrere kompatible Netzmittel, Dispergiormittel, Emulgiermittel oder Färbemittel enthalten, die, wenn sie fest sind, auch als Verdünnungsmittel dienen können. Die Träger können ebenso auch flüssig sein, beispielsweise Alkohole, insbesondere Butanol oder Glycol, sowie ihre Ether und Ester, insbesondere Methylglycolacetat, ferner Ketone, insbesondere Aceton, Cyclohexanon, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Isophoron; Petroleumfraktionen; paraffinische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Xylole oder Alkyl-naphthaline, Petroleumfraktionen, anorganische und pflanzliche Öle; aliphatische chlorierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Trichlorethan oder Methylenchlorid, oder aromatische chlorierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorbenzole; wasserlösliche oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon sowie Wasser; verflüssigte Gase u. dgl. sowie deren Gemische.

Das grenzflächenaktive Mittel kann ein Emulgator, ein Dispergiormittel oder ein Netzmittel sein und von ionischem oder nichtionischem Typ sein; ferner können auch Gemische solcher grenzflächenaktiver Mittel vorliegen. Hierzu gehören beispielsweise Salze von Polyacrylsäuren, Salze von Lignosulfonsäuren, Salze von Phenolsulfonsäuren oder Naphthalinsulfonsäuren, Polykondensationsprodukte von Ethylenoxid mit Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettestern oder Fettaminen, substituierte Phenole (insbesondere Alkylphenole oder Arylphenole), Salze von Sulfobernsteinsäureestern, Taurinderivate (insbesondere Alkyltaurate), Phosphorsäureester von Alkoholen oder von Polykondensationsprodukten von Ethylenoxid mit Phenolen, Ester von Fettsäuren mit Polyolen sowie funktionelle Sulfat-, Sulfonat- und Phosphatderivate der obigen Verbindungen. Das Vorliegen mindestens eines grenzflächenaktiven Mittels ist im allgemeinen unerlässlich, wenn der Wirkstoff und/oder der inerte Träger nur geringe oder keine Wasserlöslichkeit besitzen und das Trägermittel für die Anwendung Wasser ist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner verschiedene Additive wie Adhäsive und Färbemittel enthalten. In entsprechenden Formulierungen können als Adhäsive beispielsweise Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulaten oder Latices, wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat, sowie ferner auch natürliche Phospholipide wie Cephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide verwendet werden. Weitere Additive sind beispielsweise anorganische und pflanzliche Öle. Es ist ferner möglich, Färbemittel zu verwenden, beispielsweise anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid und Preußischblau, ferner organische Farbstoffe wie Alizarinfarbstoffe, Azofarbstoffe und Metall-Phthalocyanin-Farbstoffe. Darüber hinaus können auch zur Ernährung erforderliche Spurenelemente in Form von Salzen von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zugegeben werden. Zusammensetzungen, die Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten und zur Bekämpfung von Arthropoden, Pflanzennematoden, Helminthen oder Protozoen angewandt werden, können auch synergistische Substanzen (z. B. Piperonylbutoxid oder Sesamex), stabilisierende Substanzen, andere Insecticide, Acaricide, Pflanzennematocide, Anthelmintica oder Anticoccidosemittel, Fungicide (landwirtschaftliche oder veterinärmedizinische, z. B. Benomyl, Iprodion), Bactericide, Lockmittel oder Repellents für Arthropoden oder Vertebrate oder Pheromone, Duftmittel (Reodorants), Geschmacksmittel, Farbstoffe sowie therapeutische Hilfsmittel, z. B. Spurenelemente, enthalten. Diese Zusätze können dahingehend ausgewählt werden, die Wirksamkeit, Persistenz, Sicherheit, ggfs. die Aufnahme der Zusammensetzung sowie das Spektrum der bekämpften Schädlinge zu vergrößern oder, um mit der Zusammensetzung weitere nützliche Wirkungen beim behandelten Tier oder auf der behandelten Fläche zu erzielen.

Beispiele für weitere pestizid wirksame Verbindungen, die in oder im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind Acephat, Chlorpyrifos, Demeton-S-Methyl, Disulfoton, Ethoprosfos, Fenitrothion, Malathion, Monocrotophos, Parathion, Phosalone, Pirimiphosmethyl, Triazophos, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Fenprothrin, Fenvalerate, Permethrin, Aldicarb, Carbosulfan, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Bendiocarb, Teflubenzuron, Dicofol, Endosulfan, Lindane, Benzoximate, Cartap, Cyhexatin, Tetradifon, Avermectine, Ivermectin, Milbemycine, Thiophanate, Trichlorfon, Dichlorvos, Diaveridine und Dimetriadiazol.

Zur Verwendung in der Landwirtschaft werden die Verbindungen der Formel I daher im allgemeinen in Form von Zusammensetzungen eingesetzt, die in verschiedenen festen oder flüssigen Formen vorliegen können. Flüssige Zusammensetzungen können zur Behandlung von durch Arthropoden befallenen oder entsprechend befallsgefährdeten Substraten oder Stellen verwendet werden, einschl. Gebäuden, im Freien oder Innen liegenden Lagerflächen oder Verarbeitungsflächen, Containern oder Ausrüstungen sowie stehenden oder fließenden Gewässern.

Feste homogene oder heterogene Zusammensetzungen enthalten eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I; sie liegen beispielsweise in Form von Granulaten, Pellets, Briquettes oder Kapseln vor, die zur Behandlung von stehenden oder fließenden Gewässern während einer bestimmten Zeitdauer verwendet werden können. Eine ähnliche Wirkung kann auch erzielt werden, wenn in Wasser dispergierbare Konzentrate wie oben beschrieben mit Hilfe von Tropf- oder anderen Abgabevorrichtungen in Wasser abgegeben werden.

Die Zusammensetzungen können auch in Form von Aerosolen, wäßrigen oder nichtwäßrigen Lösungen oder Dispersionen verwendet werden, die zum Sprühen, Vernebeln oder zum Sprühen mit niedrigem oder ultraniedrigem Volumen geeignet sind. Als feste Formen von Zusammensetzungen können Pulver zum Einstäuben (mit einem Gehalt an Verbindung der Formel I bis zu 80%) oder benetzbares Pulver oder Granulate, insbesondere solche, die durch Extrusion, Kompaktieren, Imprägnieren eines granulierten Trägers oder Granulieren ausgehend von einem Pulver erhalten sind, erwähnt werden, wobei der Gehalt an Verbindungen der Formel I in diesen benetzbaren Pulver oder Granulaten zwischen 0,5 und 80% beträgt.

Lösungen, insbesondere emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, fließfähige Zusammensetzungen, Aerosole, benetzbares Pulver (bzw. Spritzpulver), trockene fließfähige Zusammensetzungen und Pasten sind als Formen von Zusammensetzungen zu erwähnen, die flüssig sind oder aus denen bei der Anwendung flüssige Zusammensetzungen hergestellt werden können.

Emulgierbare oder lösliche Konzentrate enthalten ferner zumeist 5 bis 80% Wirkstoff, während Emulsionen oder Lösungen, die anwendungsfertig sind, in diesem Falle 0,01 bis 20% Wirkstoff enthalten. Neben dem Lösungsmittel können die emulgierbaren Konzentrate erforderlichenfalls 2 bis 50% geeignete Additive wie Stabilisierungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Penetrationsmittel, Korrosionsinhibitoren, Färbemittel oder Adhäsive enthalten.

Aus diesen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen beliebiger geforderter Konzentration hergestellt werden, die sich besonders zur Anwendung auf Pflanzen eignen.

Die konzentrierten Suspensionen, die durch Sprühen angewandt werden können, werden so hergestellt, daß ein stabiles, fließfähiges Produkt erhalten wird, das sich nicht absetzt (Feinmahlung); sie enthalten üblicherweise 10 bis 75% Wirkstoff, 0,5 bis 30% grenzflächenaktive Mittel, 0,1 bis 10% thixotropierende Mittel und 0 bis 30% geeignete Additive wie Antischaummittel, Korrosionsinhibitoren, Stabilisierungsmittel, Penetrationsmittel, Adhäsive und, als Träger, Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff wenig löslich oder unlöslich ist; ferner können verschiedene organische Feststoffe oder anorganische Salze im Träger gelöst werden, die entweder zur Verhinderung des Absetzens beitragen oder als Gefrierschutzmittel für Wasser dienen.

Die benetzbaren Pulver bzw. Spritzpulver werden üblicherweise so hergestellt, daß sie 10 bis 80% Wirkstoff enthalten; sie enthalten üblicherweise neben dem festen Träger 0 bis 5% eines Netzmittels, 3 bis 10% eines Dispergiermittels und erforderlichenfalls 0 bis 80% eines oder mehrerer Stabilisierungsmittel und/oder andere Additive wie Penetrationsmittel, Adhäsive, Mittel gegen Verklumpen, Färbemittel und dgl.

Der Wirkstoff bzw. die Wirkstoffe werden zur Herstellung dieser benetzbaren Pulver in geeigneten Mischvorrichtungen mit zusätzlichen Substanzen gründlich gemischt, mit denen der poröse Füllstoff imprägniert werden kann; das Mahlen erfolgt dabei mit Mühlen oder anderen geeigneten Zerkleinerungsvorrichtungen. Hierdurch werden benetzbares Pulver erhalten, deren Benetzbarkeit und Suspendierbarkeit vorteilhaft sind; sie können in Wasser zu jeder beliebigen Konzentration suspendiert werden; die entsprechenden Suspensionen können in sehr vorteilhafter Weise insbesondere auf die Blätter von Pflanzen angewandt werden.

Wasserdispergierbare Granulate (WG), die leicht in Wasser dispergierbar sind, besitzen eine Zusammensetzung, die im wesentlichen derjenigen der benetzbaren Pulver entspricht. Sie können durch Granulieren von Formulierungen hergestellt werden, wie sie oben für die benetzbaren Pulver beschrieben wurden, wobei entweder der nasse Weg (Inkontaktbringen des feinverteilten Wirkstoffs mit dem inerten Füllstoff und etwas Wasser, z. B. 1 bis 20%, oder mit einer wäßrigen Lösung eines Dispergiermittels oder Bindemittels und anschließendes Trocknen und Sieben) oder der trockene Weg beschritten werden kann (Kompaktieren und anschließendes Mahlen und Sieben).

Wie bereits erwähnt, umfaßt die Erfindungskonzeption auch wäßrige Dispersionen und Emulsionen, z. B. Zusammensetzungen, die durch Verdünnen eines erfindungsgemäßen benetzbaren Pulvers oder emulgierbaren Konzentrats mit Wasser erhalten sind; die Emulsionen können dabei vom Wasser-in-Öl- oder vom Öl-in-Wasser-Typ sein und eine dicke Konsistenz besitzen.

Diese wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen oder Spritzmischungen können auf Feldfrüchte bzw. Nutzpflanzenkulturen in beliebiger geeigneter Weise angewandt werden, hauptsächlich durch Spritzen, wobei Mengen angewandt werden, die allgemein größenordnungsmäßig 100 bis 1200 l Spritzmischung pro Hektar betragen.

Die erfindungsgemäßen Produkte und Zusammensetzungen lassen sich günstig auf Pflanzen anwenden, insbesondere auf Wurzeln oder Blätter, wo entsprechende Schädlinge zu bekämpfen sind.

Eine weitere Anwendungsweise für erfindungsgemäße Verbindungen oder Zusammensetzungen besteht in dem Zusatz einer den Wirkstoff enthaltenden Formulierung zu Bewässerungswasser. Diese Irrigation kann durch Sprinklereinrichtungen zur Behandlung mit über die Blätter wirkenden Pesticiden oder durch Bodenbewässerung oder Untergrundirrigation für systemische Pesticide erfolgen. Die Anwendungsdosis des Wirkstoffs liegt allgemein zwischen 0,1 und 10 kg/ha und vorzugsweise zwischen 0,5 und 4 kg/ha. Im einzelnen können die Mengen und Konzentrationen je nach der Anwendungsweise und der Art der verwendeten Zusammensetzungen variieren.

Generell enthalten die Zusammensetzungen zur Anwendung zur Bekämpfung schädlicher Arthropoden, Pflanzenematoden, Helminthen oder Protozoen üblicherweise 0,00001 bis 95 Ma.-% und insbesondere 0,0005 bis 50 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. an Wirkstoffgesamtgehalt, d. h. der Verbindung(en) der allgemeinen Formel I zusammen mit anderen gegenüber Arthropoden und Pflanzenematoden toxisch wirksamen Substanzen, Anthelmintica, Anticoccidien, Synergisten, Spurenelementen oder Stabilisatoren. Die jeweils angewendeten Zusammensetzungen und die Häufigkeit der Anwendung können vom Landwirt oder Viehzüchter, dem medizinisch oder veterinärmedizinisch geschulten Anwender, dem Schädlingsbekämpfer oder anderen fachmännischen Personen je nach der bzw. den angestrebten Wirkungen

ausgewählt werden. Feste und flüssige Zusammensetzungen zur tropischen Anwendung auf Tiere, Holz, gelagerte Waren oder Haushaltsgüter enthalten üblicherweise 0,00005 bis 90 Ma.-% und insbesondere 0,001 bis 10 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I. Zur oralen oder parenteralen einschl. percutaner Verabreichung an Tiere enthalten feste und flüssige Zusammensetzungen normalerweise 0,1 bis 90 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I. Mit Wirkstoff versetztes Viehfutter enthält normalerweise 0,001 bis 3 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I. Konzentrate und Zusätze zum Mischen mit Viehfutter enthalten normalerweise 5 bis 90 Ma.-% und vorzugsweise 5 bis 50 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I. Mineralsalz-Lecksteine enthalten normalerweise 0,1 bis 10 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I.

Stäube und flüssige Zusammensetzungen zur Anwendung auf Vieh, Personen, Waren, Räume oder freie Flächen können 0,0001 bis 15 Ma.-% und insbesondere 0,005 bis 2,0 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten. Geeignete Konzentrationen für eine Behandlung von Gewässern liegen zwischen 0,001 und 20 ppm und insbesondere zwischen 0,001 und 5,0 ppm, bezogen auf eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I. Sie können ferner auch bei geeigneter Expositionszeit therapeutisch in der Fischzucht angewandt werden. Freißköder können 0,01 bis 5 Ma.-% und vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Ma.-% einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten.

Wenn die Verabreichung an Vertebrate parenteral, oral oder percutan oder auf anderem Weg erfolgt, hängt die Dosis der Verbindungen der allgemeinen Formel I von Art, Alter und Gesundheitszustand des Vertebraten sowie Art und Ausmaß des vorliegenden oder potentiellen Befalls durch Arthropoden, Helminthe oder Protozoen ab. Eine einmalige Dosis von 0,1 bis 100 mg und vorzugsweise 2,0 bis 20,0 mg pro Kilogramm Körpermasse des Tiers oder Dosen von 0,01 bis 20,0 mg und vorzugsweise 0,1 bis 5,0 mg pro Kilogramm Körpermasse des Tiers pro Tag bei anhaltender Medikation sind bei oraler oder parenteraler Verabreichung allgemein geeignet. Durch Verwendung von Formulierungen oder Vorrichtungen, mit denen eine verlangsamte Wirkstofffreisetzung erfolgt, können die über einen Zeitraum von Monaten erforderlichen täglichen Dosen kombiniert und den Tieren einmalig verabreicht werden.

Die nachstehenden speziellen Beispiele erläutern agrochemische Zusammensetzungen, welche erfindungsgemäße Wirkstoffe enthalten, ferner die insecticiden und acariciden Anwendungen und Eigenschaften einiger Verbindungen.

Beispiele für verwendungsfertige Zusammensetzungen und Formulierungen

Die folgenden Beispiele 23 bis 28 erläutern Beispiele zur Verwendung gegen schädliche Arthropoden, insbesondere Insekten und Arachniden, Pflanzennematoden und Helminthen oder Protozoen, die als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, insbesondere Verbindungen, wie sie in den Herstellungsbeispielen 1 bis 22 und in den Tabellen 3 und 4 erläutert sind. Die in den Beispielen 23 bis 28 beschriebenen Zusammensetzungen können jeweils mit Wasser verdünnt werden, wobei spritzfertige Zusammensetzungen mit Konzentrationen erhältlich sind, die sich zur Freilandanwendung eignen.

Die in den Beispielen 23 bis 28 eingesetzten Zusatzstoffe sind mit ihren generischen chemischen Bezeichnungen im folgenden aufgelistet, wobei sämtliche Prozentangaben massebezogen sind:

Ethylan BCP:	Ethylenoxid-Nonylphenol-Kondensationsprodukt
Soprophor BSU:	Kondensationsprodukt von Tristyrylphenol mit Ethylenoxid
Arylan CA:	70%ige (M/V) Lösung von Calciumdodecylbenzolsulfonat
Solvesso 150:	leichtes C ₁₀ -aromatisches Lösungsmittel
Arylan S:	Natriumdodecylbenzolsulfonat
Darvan:	Natriumlignosulfonat
Celite PF:	Synthetischer Träger aus Magnesiumsilicat
Sopropon T 36:	Natriumsalz von Polycarbonsäuren
Rhodigel 23:	Xanthan-Polysaccharidgummi
Bentone 38:	organisches Derivat von Magnesium-Montmorillonit
Aerosil:	Mikrofeines Siliciumdioxid.

Beispiel 23

Herstellung eines wasserlöslichen Konzentrats aus:

Wirkstoff	7%
Ethylan BCP	10%
N-Methylpyrrolidon	83%

durch Lösen des Ethylan BCP in einem Teil des N-Methylpyrrolidons und anschließenden Zusatz des Wirkstoffs unter Erwärmen und Rühren bis zur Auflösung. Die resultierende Lösung wird durch Zusatz des restlichen Lösungsmittels auf das Endvolumen eingestellt.

Beispiel 24

Herstellung eines emulgierbaren Konzentrats aus:

Wirkstoff	7%
Soprophor BUS	4%
Arylan CA	4%
N-Methylpyrrolidon	50%
Solvesso 150	35%

durch Lösen von Soprophor BSU, Arylan CA und des Wirkstoffs im N-Methylpyrrolidon und anschließendem Zusatz von Solvesso 150 und Einstellung des Endvolumens.

Beispiel 25

Herstellung eines benetzbaren Pulvers aus:

Wirkstoff	40%
Arylan S	2%
Darvan Nr.2	5%
Celite PF	53%

durch Mischen der Bestandteile und Mahlen des Gemischs in einer Hammermühle auf eine Teilchengröße unter 50µm.

Beispiel 26

Herstellung einer wäßrigen, fließfähigen Formulierung aus

Wirkstoff	40,00%
Ethylan BCP	1,00%
Sopropon T36	0,20%
Ethylenglycol	5,00%
Rhodigel 23	0,15%
Wasser	53,65%

durch inniges Mischen der Bestandteile und Mahlen in einer Kugelmühle bis auf eine mittlere Teilchengröße unter 3µm.

Beispiel 27

Herstellung eines emulgierbaren Suspensionskonzentrats aus

Wirkstoff	30,0%
Ethylan BCP	10,0%
Bentone 38	0,5%
Solvesso 150	59,5%

durch inniges Mischen der Bestandteile und Mahlen in einer Kugelmühle bis auf eine mittlere Teilchengröße unter 3µm.

Beispiel 28

Herstellung eines in Wasser dispergierbaren Granulats aus

Wirkstoff	30%
Darvan Nr.2	15%
Arylan S	8%
Celite PF	57%

durch Mischen der Bestandteile, Mikronisieren in einer Fluidenergiemühle und anschließendes Granulieren in einem rotierenden Pelletisierer durch Aufsprühen von ausreichend Wasser (bis zu 10% [M/V]). Das resultierende Granulat wird in einem Fließbettrockner zur Entfernung überschüssigen Wassers getrocknet.

Beispiel 29

Herstellung eines Pulvers zum Einstäuben durch inniges Mischen von

Wirkstoff	1 bis 10%
superfeinem Talk	99 bis 90%.

Dieses Pulver kann lokal an mit Arthropoden befallenen Stellen angewandt werden, z. B. auf Schuttabladeplätzen, Abfallhalden, gelagerten Waren oder Haushaltsgütern oder auch bei mit Arthropoden befallenen oder befallsgefährdeten Tieren durch Bekämpfung durch orale Aufnahme. Geeignete Mittel zur Verteilung des Pulvers zum Einstäuben am Ort des Arthropodenbefalls sind beispielsweise mechanische Blasvorrichtungen, handbetriebene Schütteleinrichtungen sowie Vorrichtungen zur Selbstbehandlung von Nutztieren.

Beispiel 30

Herstellung eines Fraßköders durch inniges Mischen von

Wirkstoff	0,1 bis 1,0%
Weizenmehl	80,0%
Melasse	19,9 bis 19,0%.

Dieser Fraßköder kann an von Arthropoden befallenen Stellen verteilt werden, beispielsweise in privaten und industriellen Gebäuden, beispielsweise Küchen, Hospitälern, Lagern oder auf freien Flächen, um beispielsweise Ameisen, Heuschrecken, Küchenschaben und Flöhe zu bekämpfen, wobei die Aufnahme oral erfolgt.

Beispiel 31

Herstellung einer Lösung aus

Wirkstoff	15%
Dimethylsulfoxid	85%

durch Lösen des Pyrrolderivats in einem Teil des Dimethylsulfoxids und anschließenden Zusatz von weiterem Dimethylsulfoxid bis zum angestrebten Volumen. Diese Lösung kann bei von Arthropoden befallenen Haustieren percutan zur Anwendung durch Aufgießen oder, nach Sterilfiltration durch eine Polytetrafluorethylenmembran. (Porengröße 0,22 µm), durch parenterale Injektion angewandt werden, wobei die Anwendungsdosis 1,2 bis 12 ml Lösung pro 100 kg Körpermasse des Tiers beträgt.

Beispiel 32

Herstellung eines benetzbaren Pulvers aus

Wirkstoff	50%
Ethylan BCP (9 mol Ethylenoxid pro Mol Phenol)	5%
Aerosil	5%
Celite PF	40%

durch Absorption des Ethylan BCP auf dem Aerosil, Mischen mit den übrigen Bestandteilen und Mahlen des Gemischs in einer Hammelmühle unter Erhalt eines benetzbaren Pulvers, das mit Wasser auf eine Konzentration von 0,001 bis 2% (M/V) Wirkstoff verdünnt werden kann. Diese Zusammensetzung kann dann an einem durch Arthropoden, beispielsweise Diptera-Larven oder Pflanzennematoden, befallenen Ort durch Spritzen angewandt werden. Von Arthropoden, Helminthen oder Protozoen befallene Haut oder entsprechend befallene Haustiere können mit dieser Zusammensetzung durch Einsprühen oder Eintauchen oder orale Verabreichung im Trinkwasser behandelt werden, um Arthropoden, Helminthen oder Protozoen zu bekämpfen.

Beispiel 33

Ein Bolus mit langsamer Wirkstofffreisetzung kann aus einem Granulat hergestellt werden, das ein Verdichtungsmittel, ein Bindemittel, ein Mittel zur langsamen Wirkstofffreisetzung und den Wirkstoff enthält, der gemäß Beispiel 27 hergerichtet ist, wobei die prozentuale Zusammensetzung variieren kann. Durch Pressen des Gemischs kann ein Bolus mit einer Dichte von 2g/ml oder mehr erhalten werden, der wiederkäuenden Haustieren oral verabreicht werden kann. Der Bolus wird von diesen Tieren im Netzpansen zurückgehalten und gibt dabei über einen längeren Zeitraum die Pyrrolverbindung kontinuierlich langsam ab und bekämpft so den Befall der wiederkäuenden Haustiere durch Arthropoden, Helminthen oder Protozoen.

Beispiel 34

Herstellung einer Zusammensetzung mit langsamer Wirkstofffreisetzung aus

Wirkstoff	0,5 bis 25 %
Polyvinylchlorid-Basis	75 bis 99,5%

durch Mischen der Polyvinylchlorid-Basis mit dem Wirkstoff und einem geeigneten Weichmacher, z. B. Dioctylphthalat, und Schmelzextrusion oder Gießen der homogenen Zusammensetzung zu geeigneten Formen, z. B. Granuli, Pellets, Briketts oder Streifen, die sich beispielsweise zur Zugabe in stehende Gewässer oder, im Fall der Streifen, zum Einarbeiten in Halsbänder oder Ohrmarken zum Anbringen an Haustieren eignen, um auf diese Weise schädliche Insekten durch langsame Freisetzung des Wirkstoffs zu bekämpfen.

Ähnliche Zusammensetzungen können durch Ersatz des Wirkstoffs in den obigen Beispielen durch eine geeignete Menge eines anderen Wirkstoffs der allgemeinen Formel I hergestellt werden.

Anwendungsbeispiele zur Verwendung als Pesticide

Die nachfolgenden Beispiele 35 bis 37 beziehen sich auf die Anwendung erfindungsgemäßer Verbindungen bei verschiedenen Konzentrationen. Die Anwendung von 1 ppm (Konzentration der Verbindung in Teilen pro 1 Million Teile der angewandten Testlösung) einer Lösung oder Suspension oder Emulsion zur Blattbehandlung entspricht etwa einer Anwendung von 1 g Wirkstoff pro Hektar, bezogen auf ein ungefähres Spritzvolumen von 1000 l/ha (ausreichend zum Abflauen). Demgemäß entsprechen bei den folgenden Anwendungen auf die Blätter aufgebrachte Spraymengen von etwa 6,25 bis 500 ppm etwa 6 bis 500 g/ha. Für die Bodenanwendung entspricht 1 ppm Bodenkonzentration, auf der Basis von etwa 7,5 cm Bodentiefe, einer ungefähren Menge von 1000 g/ha bei flächiger Feldanwendung.

Beispiel 35

Wirksamkeit gegenüber Blattläusen:

Es wurde ein Gemisch hergestellt aus

0,01 g Wirkstoff

0,16 g Dimethylformamid

0,838 g Aceton

0,0002 g eines Gemischs eines grenzflächenaktiven Mittels aus einem Alkylarylpolyetheralkohol und einem Alkylarylpolyetheralkohol mit Sulfongruppen im Arylrest und

98,99 g Wasser.

Dieses verdünnte wäßrige Gemisch wurde auf zwergwüchsige Kapuzinerkresse in Töpfen gespritzt, auf der Adulte und im nymphalen Stadium befindliche Holzdornblattläuse (*Aphis nasturtii*) aufgezogen worden waren. Die Anzahl der Blattläuse pro Topf betrug 100 bis 150. Das Volumen des aufgespritzten wäßrigen Gemischs war ausreichend, um die Pflanzen so zu befeuchten, daß die Flüssigkeit von ihnen abließ. Nach dem Spritzen wurden die Töpfe einen Tag bei 20°C belassen, worauf die lebenden Blattläuse gezählt wurden. Die prozentuale Mortalität betrug 100% für die Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3A, 4, 5, 16C, 17, 18, 19 und 20 sowie der Verbindungen Nr. 12, 24, 33, 34, 38, 39, 42, 44, 45, 54, 57, 60, 62, 98-100, 102-104, 125, 128, 130, 131, 135, 137, 141, 142, 144, 157, 158, 162, 165, 166 und 174 bei einer Konzentration von 100ppm.

Beispiel 36

Wirksamkeit gegen Milben:

Es wurde wie in Beispiel 35 verfahren. In diesem Fall wurden jedoch 150 bis 200 zweifleckige Milben (*Tetranychus urticae*) auf Zartgrünbohnen gezogen. Nach dem Spritzen wurden die Pflanzen 5 Tage bei 30°C belassen. Die prozentuale Mortalität der Milben betrug 100% für die Verbindungen von Beispiel 2, 3A, 16C, 17 und 18 und Verbindungen Nr. 9, 20, 25, 41, 44, 46, 52, 53, 58, 59, 63, 64, 70, 74, 77-81, 83, 90, 98, 99, 102, 124 und 141 bei einer Konzentration von 100ppm.

Beispiele 37 bis 39

Wirksamkeit gegen Southern Army-Worm

Beispiel 37

Es wurde die gleiche Formulierung wie in Beispiel 35 verwendet. In diesem Fall wurden Larven von Southern Army-Worm (*Spodoptera eridania*) in der zweiten Erscheinungsform auf Sieva-Bohnen von etwa 15cm Höhe gezogen. Die folgenden prozentualen Mortalitäten wurden nach 5 Tagen erhalten: 100% Mortalität ergab sich für die Verbindungen der Beispiele 3A, 3B, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 15B, 16C, 17, 18, 20, 21B, 21C und die Verbindungen Nr. 42, 44, 60, 62, 64, 98-100, 102, 103, 121, 124, 125, 131, 141, 142, 144, 162, 166 und 174 bei einer Konzentration von 100ppm; 80%ige Mortalität wurde durch die Verbindung von Beispiel 13 bei 500ppm erzielt.

Beispiel 38

Es wurde das gleiche Formulierungsverfahren wie in Beispiel 35 angewandt mit dem Unterschied, daß folgende Zusammensetzung vorlag:

2,5mg Wirkstoff

0,05g Dimethylformamid

9,9228g Aceton

0,0247g grenzflächenaktives Mittel (wie in Beispiel 35)

90g Wasser.

Die Verbindung von Beispiel 4 ergab eine 100%ige Mortalität bei Southern Army-Worm bei 25ppm.

Beispiel 39

Es wurde das gleiche Formulierungsverfahren wie in Beispiel 38 angewandt mit dem Unterschied, daß folgende Zusammensetzung vorlag:

0,625mg Wirkstoff

12,5mg Dimethylformamid

9,9621g Aceton

0,0247g grenzflächenaktives Mittel (wie in Beispiel 35)

90g Wasser.

Die Verbindungen der Beispiele 1 und 2 ergaben eine 100%ige Mortalität bei Southern Army-Worm bei 6,25ppm.

Beispiel 40

Es wurde das gleiche Formulierungsverfahren wie in Beispiel 37 angewandt mit dem Unterschied, daß folgende Zusammensetzung vorlag:

12,5mg Wirkstoff

0,25g Dimethylformamid

9,726g Aceton

24,1mg grenzflächenaktives Mittel (wie in Beispiel 35)

89,988g Wasser.

Larven des mexikanischen Bohnenkäfers (*Epilachna varivestis*, muls) in der zweiten Erscheinungsform wurden auf Sieva-Bohnen von etwa 15cm Höhe gezogen. Es wurde folgende prozentuale Mortalität nach 5 Tagen erhalten:

100% Mortalität wurde mit der Verbindung von Beispiel 13 bei 125ppm erhalten.

Beispiel 41

Es wurde das gleiche Formulierungsverfahren wie in Beispiel 38 angewandt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung die Verbindung von Beispiel 8 als Wirkstoff enthält. Mit dieser Zusammensetzung wurde eine 100%ige Mortalität beim mexikanischen Bohnenkäfer bei 25ppm erzielt.

Beispiel 42

Es wurde das gleiche Formulierungsverfahren wie in Beispiel 35 angewandt mit dem Unterschied, daß die nichtbromierte Verbindung von Beispiel 15A als Wirkstoff eingesetzt wurde. Es wurde eine 100%ige Mortalität beim mexikanischen Bohnenkäfer bei 100ppm erzielt.

Beispiel 43

Es wurde das gleiche Formulierungsverfahren wie in Beispiel 40 angewandt mit dem Unterschied, daß folgende Zusammensetzung vorlag:

10m Wirkstoff

0,2g Dimethylformamid

9,7657g Aceton

0,0243g grenzflächenaktives Mittel (wie in Beispiel 35)

90g Wasser.

Es wurden folgende prozentualen Mortalitäten beim mexikanischen Bohnenkäfer erzielt: 80%ige Mortalität durch die Verbindungen von Beispiel 15A und 15B bei 100ppm und 100% Mortalität durch die Verbindungen der Beispiele 1, 2, 9, 17, 18 und Verbindungen Nr. 42, 44, 60, 62, 64, 98, 99, 124, 125, 141, 142 und 144 bei 100 ppm.

Beispiele 44–46

Wirksamkeit gegen Stubenfliegen

Das Gift in Form von 10ml einer wäßrigen Zuckerlösung, die 10Ma.-% Zucker und 100ppm des chemischen Gifts enthält, wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 35 formuliert. Daraus wurden weitere Reihenverdünnungen wie erforderlich hergestellt. Die folgenden 3 unterschiedlichen Formulierungen wurden für Testzwecke hergestellt:

	Beispiel		
	44	45	46
Wirkstoff (mg)	10	10	1,25
Dimethylformamid (mg)	160	200	25
grenzflächenaktives Mittel (wie in Beispiel 35) (mg)	2,15	24,3	14,25
Aceton (g)	8,42	9,766	5,73
Wasser (g)	88,99	81	84,38
Zucker (g)	10	9	9,84

25 adulte Fliegen (*Musca domestica*) wurden mit Kohlendioxid anästhetisiert und anschließend in einen Köderbehälter übertragen, der die Giftformulierung enthielt. Nach einem Tag bei 27°C wurde die Mortalität der Fliegen bestimmt; sie ergab sich wie folgt:

Für Beispiel 44: 100% Mortalität durch die Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3B, 4–6, 8, 9, 16C, 17–20, 21B und 21C und die Verbindungen 42, 44, 60, 62, 64, 98, 99, 100, 102, 103, 121, 124, 125, 131, 141, 142, 162, 166 und 174 bei 100ppm.

Für Beispiel 45: 100% Mortalität durch die Verbindung von Beispiel 12 bei 100ppm.

Für Beispiel 46: 100% Mortalität durch die Verbindungen der Beispiele 1, 2 und 5 bei 12,5ppm.

Beispiel 47

Wirksamkeit gegen Southern Corn Rootworm:

Es wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 35 eine Formulierung hergestellt mit dem Unterschied, daß in diesem Fall lediglich 48,99g Wasser eingesetzt wurden, wodurch eine Anfangskonzentration der Testverbindung von 2300ppm vorlag. Aliquote dieser Formulierung wurden dann direkt entsprechend der geforderten Testkonzentration, in ppm, massebezogen, gemäß der nachfolgenden Testprozedur verwendet.

In einen Topf, der 60g eines sandigen Lehmbodens enthielt, wurden ein Aliquot der Formulierung mit 200ppm der Testverbindung (geeignet für die Endkonzentration der Testverbindung im Boden), 3,2ml Wasser und 5 vorgekeimte Kornsetzlinge gegeben. Der Topf wurde dann gründlich geschüttelt, um eine gleichmäßige Verteilung der Testformulierung zu erzielen. Anschließend wurden 20 Eier des Schädlings in eine in der Erde vorgesehene Vertiefung gegeben. In diese Vertiefung wurden dann Vermiculit (1 ml) und Wasser (1,7 ml) hineingegeben. In ähnlicher Weise wurde ein nicht behandelter Kontrollversuch hergestellt, in dem ein Aliquot gleicher Größe aus einer Lösung aus Wasser, Aceton, DMF und Emulgator, die keine Testverbindung enthielt, angewandt wurde. Zusätzlich wurde ein weiterer Kontrollversuch mit einer kommerziellen technischen Verbindung in gleicher Weise formuliert, der als Teststandard herangezogen wurde. Nach 7 Tagen wurden die lebenden Larven gezählt, wobei das bekannte „Berlese“-Trichterextraktionsverfahren angewandt wurde.

Die nachstehenden Verbindungen ergaben sämtlich eine 100%ige Bekämpfung bei Bodenkonzentrationen von 1,45, 0,72 und 0,36ppm: Verbindungen der Beispiele 3B, 4 und 17 bis 19 und Verbindungen Nr. 98, 99, 101, 105, 113, 119, 121, 124, 125, 130 und 173.