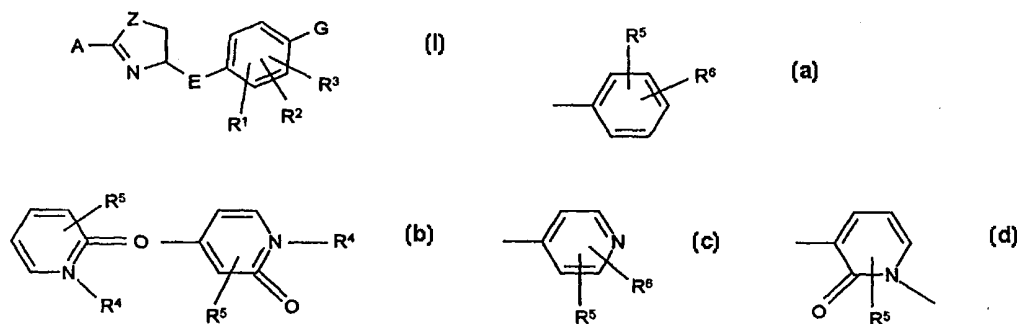


<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 413/10, 417/10, 413/14, A01N 43/74</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/65901</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1999 (23.12.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03776</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juni 1999 (01.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 26 671.5 16. Juni 1998 (16.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder: SCHNATTERER, Stefan; Schillerring 10, D-65795 Hattersheim (DE). KERN, Manfred; Traminerweg 8, D-55296 Lörzweiler (DE). SANFT, Ulrich; Am Vogelgesang 7g, D-65817 Eppstein (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

(54) Title: 1,3-OXAZOLINE AND 1,3-THIAZOLINE DERIVATIVES, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THEIR USE AS PESTICIDES

(54) Bezeichnung: 1,3-OXAZOLIN- UND 1,3-THIAZOLIN-DERIVATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(57) Abstract

The invention relates to 1,3-oxazoline and 1,3-thiazoline derivatives having formula (I), wherein the symbols have the following meanings: A represents phenyl, pyridyl, pyrimidinyl, pyrazinyl, pyrazolyl or thienyl; E represents a single bond, (C₁-C₄)-alkylene, -O-CH₂- or CH₂-O-; G represents a radical of group (a), (b), (c) and (d) and Z represents oxygen or sulfur. Compounds of formula (I) exhibit very good acaricidal and insecticidal effect especially as regards spectrum of activity and effectiveness.

(57) Zusammenfassung

1,3-Oxazolin- und 1,3-Thiazolin-Derivate der Formel (I), worin die Symbole folgende Bedeutungen haben: A ist Phenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrazolyl oder Thienyl, E ist eine Einfachbindung, (C₁-C₄)-Alkylen, -O-CH₂- oder -CH₂-O-; G ist ein Rest aus der Gruppe: (a), (b), (c) und (d); Z ist Sauerstoff oder Schwefel. Verbindungen der Formel (I) besitzen insbesondere eine sehr gute Akarizid- und Insektizidwirkung hinsichtlich des Wirkungsspektrums und der Wirkstärke.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

1,3-Oxazolin- und 1,3-Thiazolin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Diaryl-1,3-oxazoline und -1,3-thiazoline, Verfahren zu ihrer Herstellung, diese enthaltende Mittel und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnmilben, Ektoparasiten und Helminthen.

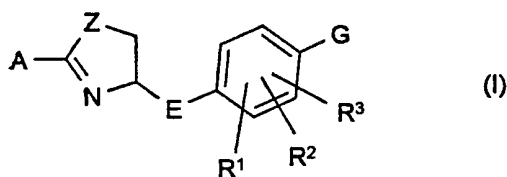
Bestimmte 1,3-Oxazoline und 1,3-Thiazoline eignen sich auf Grund ihrer biologischen Aktivität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen (siehe z.B. EP-A-0 345 775 und EP-A-0 432 661; WO-A-97/06153 ; WO-A-93/24470 und WO-A-95/04726).

Die Wirkungshöhe und/oder Wirkungsdauer dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbesondere gegen bestimmte Organismen oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen, nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Wegen der vielfältigen Anforderungen an moderne Schädlingsbekämpfungsmittel, beispielsweise was Wirkhöhe, Wirkdauer, Wirkspektrum, Anwendungsspektrum, Toxizität, Kombination mit anderen Wirkstoffen, Kombination mit Formulierungsmitteln oder Synthese angeht, und wegen des möglichen Auftretens von Resistenzen kann die Entwicklung solcher Stoffe jedoch nie als abgeschlossen betrachtet werden, und es besteht beständig ein hoher Bedarf an neuen Verbindungen, die zumindest in Teilaspekten Vorteile gegenüber den bekannten bringen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verbindungen bereitzustellen, durch die das Spektrum der Schädlingsbekämpfungsmittel unter verschiedenen Aspekten verbreitert wird.

Gelöst wird die Aufgabe sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ableitbar oder erschließbar sind durch 1,3-Oxazolin und 1,3-Thiazolin-Derivate der Formel (I),



worin die Symbole folgende Bedeutungen haben:

A ist Phenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrazolyl oder Thienyl, wobei jede der genannten Gruppen gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise einen, zwei oder drei, Reste X substituiert ist;

X ist gleich oder verschieden

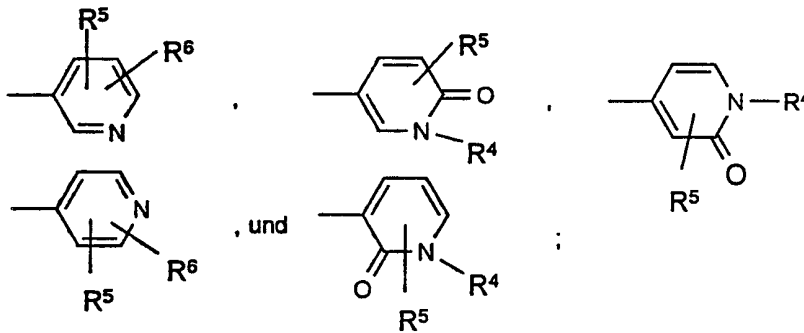
a) Halogen, Cyano, Nitro;

b) (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₄-C₈)-Cycloalkenyl, Phenyl,

wobei die Reste der Gruppe b gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise einen, zwei oder drei, Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert sind;

E ist eine Einfachbindung, (C₁-C₄)-Alkylen, -O-CH₂- oder -CH₂-O-;

G ist ein Rest aus der Gruppe:



Z ist Sauerstoff oder Schwefel;

R^1 , R^2 und R^3 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Haloalkoxy oder Cyano;

R^4 ist Wasserstoff oder eine Gruppe (C_1-C_8) Alkyl, (C_2-C_8) Alkenyl, (C_2-C_8) Alkynyl, (C_3-C_8) Cycloalkyl, (C_3-C_8) Cycloalkenyl, (C_4-C_{10}) Cycloalkyl-alkyl oder (C_7-C_{12}) Phenylalkyl, wobei jede der genannten Gruppen gegebenenfalls durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_3) Haloalkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_3) Haloalkoxy, (C_1-C_3) Alkylthio, (C_3-C_8) Cycloalkyl, (C_7-C_{12}) Phenylalkoxy, (C_2-C_4) Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, (C_2-C_6) Monoalkyl- und (C_3-C_9) Dialkyl-aminocarbonyl, Cyano und Tri (C_1-C_4) alkylsilyl substituiert ist;

R^5 und R^6 sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff, Halogen, Cyano, Formyl, (C_2-C_5) Alkylcarbonyl, (C_2-C_8) Alkoxy carbonyl, (C_3-C_9) Monoalkyl- und Dialkyl-aminocarbonyl,

b) (C_1-C_8) Alkyl, (C_3-C_8) Cycloalkyl, (C_4-C_8) Cycloalkenyl, (C_1-C_8) Alkoxyalkyl, (C_1-C_8) Alkylthio, (C_1-C_8) Alkylsulfinyl, (C_1-C_8) Alkylsulfonyl, NR^7R^8 , Phenyl, Phenoxy, (C_7-C_{12}) Phenylalkyl, (C_7-C_{12}) Phenylalkoxy, Heterocyclyl,

vorzugsweise (C₄-C₇)Oxacycloalkyl, (C₄-C₇)Oxacycloalkenyl, (C₄-C₇)Thiacycloalkyl, (C₄-C₇)Thiacycloalkenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Furanyl, Thienyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Heterocyclyoxy-Derivate, Heterocyclyl(C₁-C₄)alkoxy, (C₃-C₁₂)Heterocyclylalkyl, wobei jede der Gruppen b gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise einen bis drei, Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₃)Haloalkyl, (C₁-C₃)Alkoxy, (C₁-C₃)Haloalkoxy, (C₁-C₃)Alkylthio, NR⁷R⁸, Alkylcarbonyl (C₂-C₅), Alkoxy carbonyl (C₂-C₈), Monoalkyl- und Dialkyl-aminocarbonyl (C₃-C₉), Cyano und Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist;

- c) (C₁-C₈)Alkoxy, wobei jede der Gruppen c gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise einen bis drei, Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₃)Alkylthio, NR⁷R⁸, Alkylcarbonyl (C₂-C₅), Alkoxy carbonyl (C₂-C₈), Monoalkyl- und Dialkyl-aminocarbonyl (C₃-C₉), Cyano und Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist; oder
- d) R⁵ und R⁶ zusammen bilden einen, vorzugsweise monocyclischen, Ring, der aus der Verknüpfung zweier unter b) genannten Gruppen hervorgeht, vorzugsweise (C₃-C₅)Alkylen, (C₂-C₄)Alkylenoxy, (C₁-C₃)Alkylendioxy, (C₂-C₄)Alkylenamino oder Alkylenthio(C₂-C₄);

R⁷ und R⁸ sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff;
- b) (C₁-C₈)Alkyl, (C₃-C₈)Cycloalkyl, (C₇-C₁₂)Phenylalkyl, (C₁-C₆)Alkylcarbonyl, (C₁-C₆)Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise einen bis drei Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₃)Haloalkyl (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₃)Haloalkoxy, (C₁-C₃)Alkylthio, (C₁-C₃)Alkylamino, (C₁-C₃)Dialkylamino (C₃-C₈)Cycloalkyl, Cyano und Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert sind; oder

- c) R^7 und R^8 zusammen sind Alkylen (C_3-C_7), (C_3-C_7)Oxa-, Aza- oder Thialkylen, (C_3-C_7)Alkylencarbonyl oder (C_3-C_7)Alkylensulfonyl;

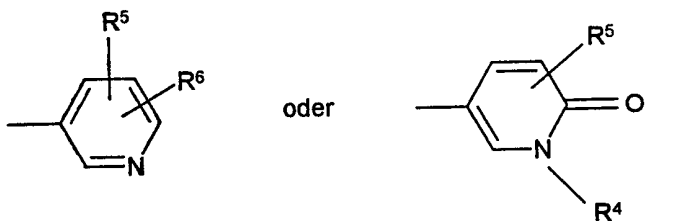
deren reine Isomere (optische und geometrische Isomere) als auch Isomerengemische davon, deren N-Oxide und deren für den Pestizidgebrauch geeigneten Salze.

Überraschenderweise besitzen Verbindungen der Formel (I) eine bessere Akarizid- und Insektizidwirkung hinsichtlich des Wirkungsspektrums und der Wirkstärke als bekannte 1,3-Oxazolin- und 1,3-Thiazolin-Derivate.

Bevorzugt haben die Symbole in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

- A ist vorzugsweise Phenyl oder Pyridyl, besonders bevorzugt Phenyl.
- X ist bevorzugt
- Halogen, Cyano, Nitro oder
 - (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkenyl, (C_1-C_4)-Alkynyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-Alkylsulfinyl, (C_3-C_7)-Cycloalkyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl,
- wobei die Reste der Gruppe b gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise einen, zwei oder drei Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C_1-C_4)-Alkoxy und (C_1-C_4)-Haloalkoxy substituiert sind;
- X ist besonders bevorzugt Halogen, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_3)-Haloalkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy oder (C_1-C_3)-Haloalkoxy.
- E ist bevorzugt eine Einfachbindung oder $-CH_2-$, besonders bevorzugt eine Einfachbindung.
- G ist bevorzugt

6



besonders bevorzugt 3-Pyridyl.

Z ist bevorzugt Sauerstoff.

R¹, R², R³ sind bevorzugt H, Halogen, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy oder Cyano, besonders bevorzugt H, Halogen, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy,

R⁴ ist bevorzugt H oder (C₁-C₈)-Alkyl, welches gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Haloalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, Cyano oder Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist.

R⁵, R⁶ sind vorzugsweise

- a) H, Halogen, Cyano,
- b) (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₄-C₈)-Cycloalkenyl, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₈)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₈)-Alkylsulfonyl, (C₇-C₁₂)-Phenylkalkyl, (C₇-C₁₂)-Phenylalkoxy, (C₄-C₇)-Oxycycloalkyl oder C₄-C₇-Oxacycloalkenyl,

wobei die Gruppen b gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Haloalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio und Cyano substituiert sind,

- c) (C₁-C₈)-Alkoxy, welches gegebenenfalls durch einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3 Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₃)Alkylthio und Cyano substituiert sein kann.

R⁵, R⁶ sind besonders bevorzugt

- a) H, Halogen, Cyano,
b) (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₄-C₈)-Cycloalkenyl, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₈)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₈)-Alkylsulfonyl, (C₇-C₁₂)-Phenylalkyl oder (C₇-C₁₂)-Phenylalkoxy,

wobei die Gruppen b durch einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl und Cyano substituiert sind.

In der obigen Formel ist unter "Halogen" ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatom zu verstehen;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" ein unverzweigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl- oder tert.-Butylrest zu verstehen;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkyl" die vorgenannten Alkylreste sowie z.B. der Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- oder der 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-Rest;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkyl" eine unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" genannte Alkylgruppe, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die obengenannten Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt sind, wie beispielsweise die Trifluormethylgruppe, die 1-Fluorethylgruppe, die 2,2,2-Trifluorethylgruppe, die Chlormethyl-, Fluormethylgruppe, die Difluormethylgruppe oder die 1,1,2,2-Tetrafluorethylgruppe;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl" beispielsweise die Cyclopropyl-, Cyclobutyl- oder Cyclopentylgruppe; sowie der Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctyl-Rest;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Halogenycycloalkyl" eine der oben aufgeführten (C₃-C₅)-Cycloalkylreste, in denen eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome, durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind, wie beispielsweise die 2,2-Difluor- oder 2,2-Dichlorcyclopropan-Gruppe oder der Fluorcyclopentan-Rest;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Alkenyl" z.B. die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propenyl- oder 2-Butenyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Halogenalkenyl" eine (C₂-C₄)-Alkenyl-Gruppe, in der die Wasserstoffatome teilweise oder im Falle von Fluor auch vollständig durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Alkynyl" z.B. die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propinyl oder 2-Butinyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₈)-Alkynyl" z.B. die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die 1-Pentinyl-, 2-Pentinyl-, 3-Pentinyl-, 4-Pentinyl- oder die 1-Octinyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Halogenalkinyl" eine (C₂-C₄)-Alkinylgruppe in der die Wasserstoffatome teilweise, im Falle von Fluor auch vollständig, durch Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Hydroxyalkyl" z.B. die Hydroxymethyl-, 1-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxyethyl-, 1-Hydroxy-1-methyl-ethyl- oder die 1-Hydroxypropyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkanoyl-(C₁-C₄)alkyl" z.B. eine Acetylmethyl-, Propionylmethyl-, 2-Acetylethyl- oder eine Butyrylmethyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkanoyl" z.B. die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl- oder Butyryl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkanoyl" die vorstehend genannte Reste sowie z.B. die Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl- oder Octanoyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₁₂)-Alkanoyl" z.B. die vorgenannten Reste sowie beispielsweise die Nonanoyl-, Decanoyl- oder die Dodecanoyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Halogenalkanoyl" eine (C₁-C₄)-Alkanoyl-Gruppe, in der die Wasserstoffatome teilweise, im Falle von Fluor auch vollständig, durch Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₁₂)-Halogenalkanoyl" eine (C₁-C₂₀)-Alkanoyl-Gruppe, in der die Wasserstoffatome teilweise, im Falle von Fluor auch vollständig, durch Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "Cyan-(C₁-C₄)-alkyl" eine Cyanalkyl-Gruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" angegebenen Bedeutungen hat;

unter den Ausdrücken "(C₁-C₄)-Nitroalkyl" oder "(C₁-C₄)-Thiocyanoalkyl" eine der oben genannten (C₁-C₄)-Alkylgruppen, die mit einer Nitro- oder einer Thiocyano-Gruppe substituiert sind;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl" z.B. die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl oder tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkoxy-carbonyl" z.B. die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die Pentyloxycarbonyl-, Hexyloxycarbonyl- oder die Octyloxycarbonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₁₂)-Alkoxy-carbonyl" die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die Nonyloxycarbonyl-, 2-Methyloctyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl" z.B. eine Methoxycarbonylmethyl-, Ethoxycarbonylmethyl- oder Methoxycarbonylethyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkoxy-carbonyl" eine (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-Gruppe in der eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome, durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylthio" eine Alkylthiogruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkylthio" eine Alkylthiogruppe, deren Alkylrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkylthio" eine (C₁-C₄)-Alkylthio-Gruppe, in der ein oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoff-Teils durch Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylsulfinyl" z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- oder tert.-Butylsulfinyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkylsulfinyl" eine der vorstehend genannten Alkylsulfinyl-Gruppen sowie z.B. die Pentylsulfinyl-, 2-Methylbutylsulfinyl-, Hexylsulfinyl- oder Octylsulfinyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylsulfonyl" z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- oder tert.-Butylsulfonyl-Gruppe;

unter den Ausdrücken "(C₁-C₄)-Halogenalkylsulfinyl" und "(C₁-C₄)-Halogenalkylsulfonyl" (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl- und -sulfonyl-Reste mit den oben angegebenen Bedeutungen, bei denen ein oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoff-Teils durch Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor ersetzt sind;

unter den Ausdrücken "Fluormethylsulfinyl" und "Fluormethylsulfonyl" die Mono-, Di- und Trifluormethyl-sulfinyl- und -sulfonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkoxy" eine Alkoxygruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkoxy" eine Alkoxy-Gruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkylsulfonyl" eine der vorstehend genannten Alkylsulfonyl-Gruppen, sowie z.B. die Pentyl-, 2-Methylbutyl-, Hexyl-, Heptyl- oder Octylsulfonyl-Gruppe,

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylamino" z.B. die Methylamino-, Ethylamino-, Propylamino-, Isopropylamino-, Butylamino-, Isobutylamino-, sek.-Butylamino- oder die tert.-Butylaminogruppe,

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkylamino" eine der vorstehend genannten (C₁-C₄)-Alkylamino-Gruppen sowie z.B. die Pentylamino-, Hexylamino-, Heptylamino- oder Octylamino-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Dialkylamino" z.B. die Dimethylamino-, Methyl-ethylamino-, Diethylamino-, Dipropylamino- oder die Dibutylamino-Gruppe, aber auch cyclische Systeme wie z.B. die Pyrrolidino- oder Piperidino-Gruppe,

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Dialkylamino" eine der vorstehend genannten (C₁-C₄)-Dialkylamino-Gruppen, sowie z.B. die Dipentyl-, Dihexyl- oder die Dioctylamino-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkoxy" eine Halogenalkoxygruppe, deren Halogen-Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl" beispielsweise eine 1-Methoxyethylgruppe, eine 2-Methoxyethylgruppe, eine 2-Ethoxyethylgruppe, eine Methoxymethyl- oder Ethoxymethylgruppe, eine 3-Methoxypropylgruppe oder eine 4-Butoxybutylgruppe;

unter den Ausdrücken "(C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-Alkyl", "(C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-halogenalkyl" und "(C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-halogenalkyl" (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl-Reste mit den oben angegebenen Bedeutungen, bei denen eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome der entsprechenden Kohlenwasserstoff-Anteile durch Halogen, bevorzugt Chlor oder Fluor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylthio-(C₁-C₄)-alkyl" beispielsweise Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Propylthiomethyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl oder 3-Methylthiopropyl;

unter dem Ausdruck "Heterocyclyl" ein heteroaromatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem, wobei unter "heteroaromatisches Ringsystem" ein Arylrest, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind, zu verstehen ist, z.B. ein Rest von Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder 4H-Chinolizin;

und unter dem Ausdruck "heteroaliphatisches Ringsystem" einen (C₃-C₈)-Cycloalkylrest in dem mindestens eine Kohlenstoff-Einheit durch O, S oder eine Gruppe NR¹¹ ersetzt ist und R¹¹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder Aryl bedeutet;

unter dem Ausdruck "Heterocyclyloxy" oder "Heterocyclylthio" einen der oben genannten heterocyclischen Reste die über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom verknüpft sind;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkoxy" oder "(C₃-C₈)-Cycloalkylthio" eine der oben angeführten (C₃-C₈)-Cycloalkyl-Reste, die über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom verknüpft sind;

unter dem Ausdruck "Aryl-(C₁-C₄)-alkanoyl" z.B. die Phenylacetyl-, 3-Phenylpropionyl-, 2-Phenylpropionyl-, 2-Methyl-2-phenyl-propionyl-, 4-Phenylbutyryl- oder die Naphthylacetyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkanoyl" z.B. die Cyclopropylcarbonyl-, Cyclobutylcarbonyl-, Cyclopentylcarbonyl-, Cyclohexylcarbonyl-, Cyclohexylacetyl- oder die Cyclohexylbutyryl-Gruppe;
unter dem Ausdruck "Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkanoyl" z.B. die Thenoyl-, Furoyl-, Nicotinoyl-, Thienylacetyl- oder die Pyridin-propionyl-Gruppe;
unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkoxycarbonyl" z.B. die Cyclobutyloxycarbonyl-, Cyclopentyloxycarbonyl-, Cyclohexyloxycarbonyl- oder die Cycloheptyloxycarbonyl-Gruppe;
unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl" z.B. die Cyclopropylmethoxycarbonyl-, Cyclobutylmethoxycarbonyl-, Cyclopentyloxymethoxycarbonyl-, Cyclohexyloxymethoxycarbonyl-, 1-(Cyclohexyl)-ethoxycarbonyl- oder die 2-(Cyclohexyl)-ethoxycarbonyl-Gruppe;

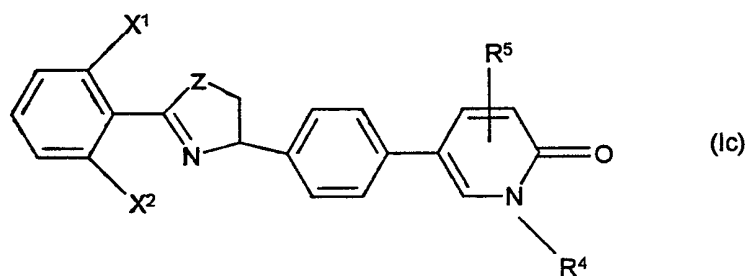
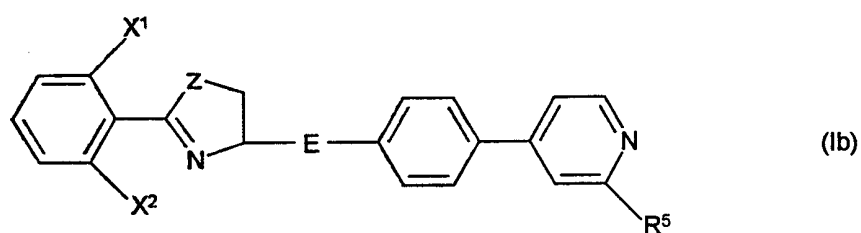
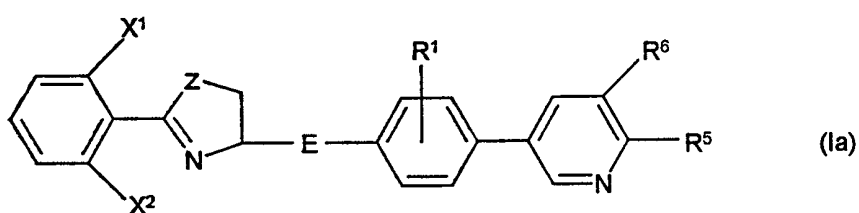
Die oben angegebene Erläuterung gilt entsprechend für Homologe bzw. deren abgeleitete Reste.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbindungen der Formel (I) in Form der freien Base oder eines Säureadditionssalzes. Säuren, die zur Salzbildung herangezogen werden können, sind anorganische Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure.

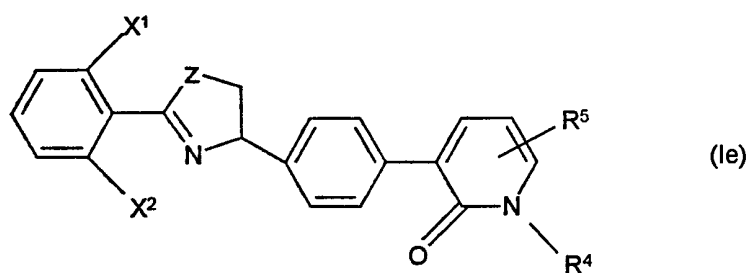
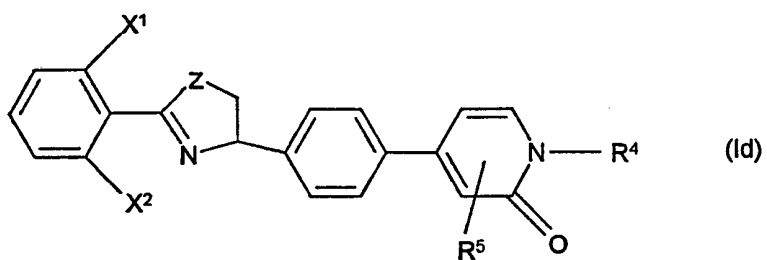
Die Verbindungen der Formel (I) weisen zum Teil ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome oder Stereoisomere an Doppelbindungen auf. Es können daher Enantiomere oder Diastereomere auftreten. Die Erfindung umfaßt sowohl die reinen Isomeren als auch deren Gemische. Die Gemische von Diastereomeren können nach gebräuchlichen Methoden, z.B. durch selektive Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln oder durch Chromatographie in die Komponenten aufgetrennt

werden. Racemate können nach üblichen Methoden in die Enantiomeren aufgetrennt werden, so z.B. durch Salzbildung mit einer chiralen, enantiomerenreinen Säure, Trennung der diastereomeren Salze und Freisetzung der reinen Enantiomeren mittels einer Base.

Ganz besonders bevorzugt sind folgende Gruppen von Verbindungen der Formel (Ia) bis (Ie):

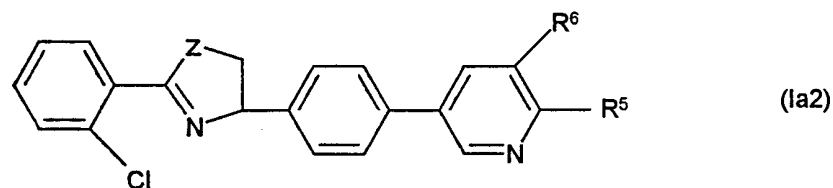
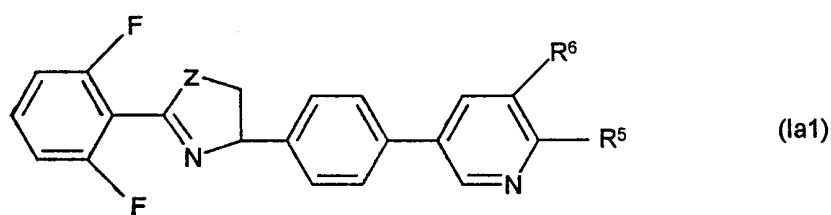


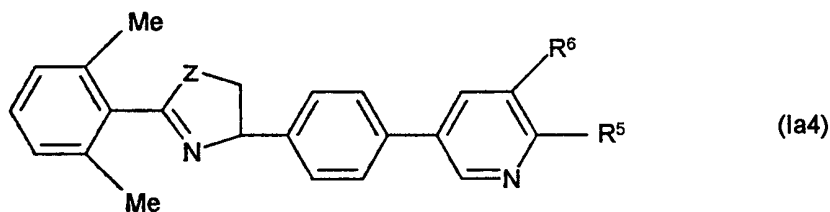
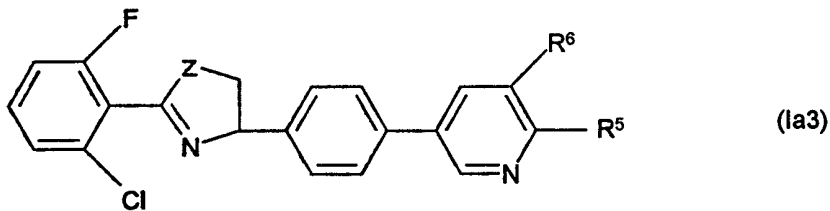
15



Dabei haben X^1 , X^2 , Z , R^4 , R^5 und R^6 jeweils die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen (X^1 , $X^2 \cong X$).

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ia1) bis (Ia4):





Dabei haben Z, R⁵ und R⁶ jeweils die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen.

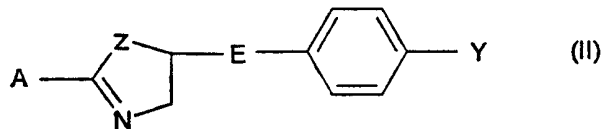
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben sind.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, und zwar derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

Die allgemeine Chemie der 1,3-Oxazoline ist beispielsweise beschrieben in Tetrahedron, 1994, 50, 2297-2360 sowie in Nachr. Chem. Tech. Lab. 1996, 44, 744-750 .

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) durch die Umsetzung von bekannten 1,3-Oxazolinen und 1,3-Thiazolinen der Formel (II) (siehe z.B. EP-A-0 345 775) (geeignet substituiert mit R^1 , R^2 , R^3) mit Metalloid-Pyridin-Verbindungen der Formel (III) (geeignet substituiert mit R^4 , R^5 , R^6), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Halogen- und Perfluoralkylsulfonat-Verbindung der Formel (II),



worin

Y Cl, Br, I oder Perfluoralkylsulfonat bedeutet und

A, Z und **E** die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

unter Palladiumkatalyse mit einer metallorganische Verbindung der Formel (III),

G-M (III),

worin

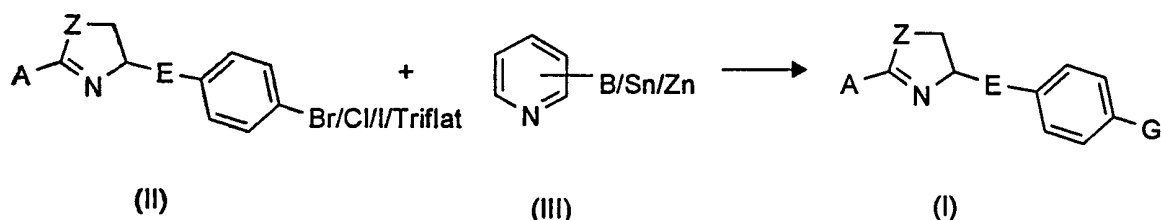
M eine B, Sn oder Zn-haltige Abgangsgruppe bedeutet und

G die in der Formel (I) angegebenen Bedeutung hat,

umsetzt.

Beispielhaft seien die Methoden A bis H zur Synthese verschiedener Untergruppen von Verbindungen der Formel (I) aufgeführt:

Methode A

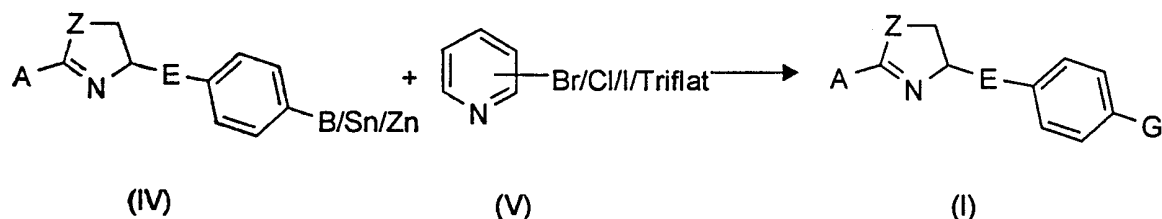


G = 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Pyridon-5-yl, 2-Pyridon-3-yl (vergleiche Formel (I)).

Die Verknüpfung des Phenylringes mit einem Pyridinring erfolgt beispielsweise durch Palladium-Katalyse unter Anwendung der Suzuki-Kupplung, Stille-Kupplung oder Negishi-Kupplung (siehe z.B. P. Knochel, Chem. Review 1993, 93, 2117-2188 oder Jiro Tsuji, Palladium Reagents and Catalysts, John Wiley & Sons, 1996).

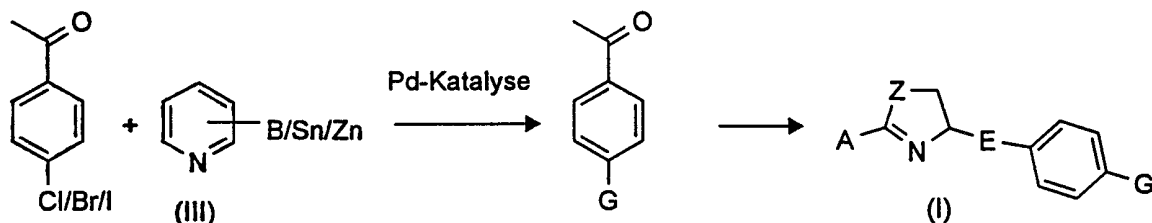
Die für die Verknüpfung notwendigen Funktionen können auch zwischen (II) und (III) ausgetauscht sein:

Methode B



Es ist auch möglich, eine Pyridyl-Phenylstruktureinheit zuerst aufzubauen und diese Vorprodukte in 1,3-Oxazoline und 1,3-Thiazoline der Formel (I) umzuwandeln.

Methode C

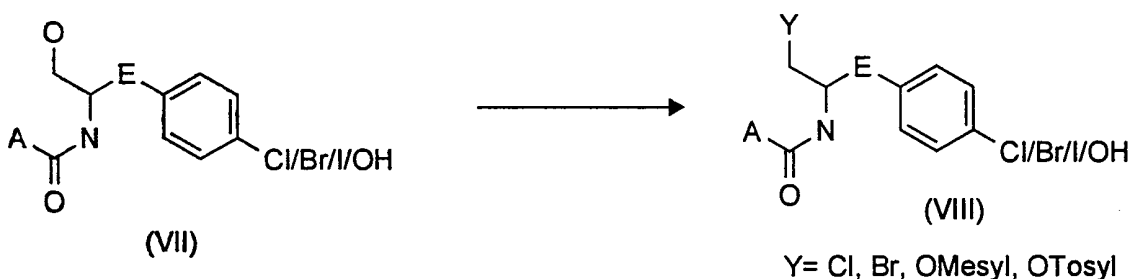


Die Oxazolin-Vorprodukte der Formel (II) werden beispielsweise auf folgenden, zum Teil bekannten Wegen hergestellt (EP-A-0 432 661; G. Helmchen, Tetrahedron 1996, 52, 7547-7583):

Aktive Carbonsäurederivate werden mit Aminoalkoholen (VI) (geeignet substituiert mit R^1 , R^2 , R^3) (Synthese K. Drauz, J. Org. Chem. 1993, 58, 3568-3571) zu den Amidalkoholen (VII) umgesetzt:

Methode D

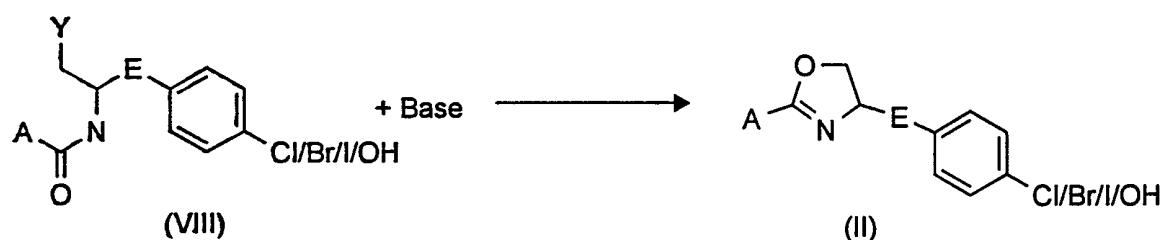
(Bsp. VP3)



Aus den Amidalkoholen (VII) werden beispielsweise mit Thionylchlorid die Chloride (VIII) ($\text{Y}=\text{Cl}$) erhalten, mit Sulfonylhalogeniden entstehen die Sulfonate (VIII) ($\text{Y} = \text{z.B. Mesylat, Tosylat}$).

Aus (VIII) entstehen durch Baseneinwirkung die Oxazoline (II).

Methode E (Bsp. VP4)



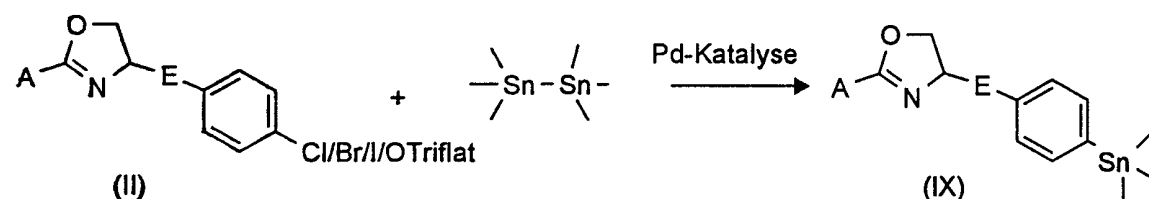
Y = Cl, Br, OMesyl, OTosyl

Als Basen geeignet sind beispielsweise basische Salze, wie Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Hydride, Alkoholate und Amine.

Aus den 4-Hydroxyphenylderivaten von (II) können durch Sulfonierung mit beispielsweise Trifluormethansulfochlorid die Triflate erhalten werden.

Die Oxazolin-Vorprodukte der Formel (IV) mit einer Zinngruppe sind zugänglich durch eine Stille-Kupplung mit Distannan:

Methode F (Bsp. VP5)

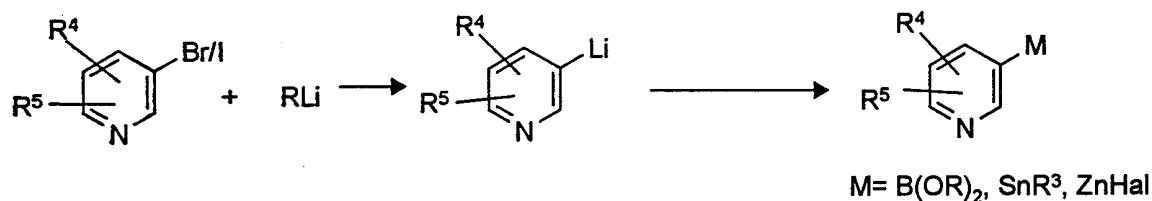


Die Pyridin-Vorprodukte der Formel (III) entstehen z.B. durch Erzeugung von metallierten Pyridinderivaten mit den geeigneten Substituenten R^4 , R^5 , R^6 gemäß Formel (I) und deren Umsetzungen mit beispielsweise Borsäureestern, Zinnhalogeniden oder Zinkhalogeniden.

21

Methode G

(Bsp. VP7, VP8)

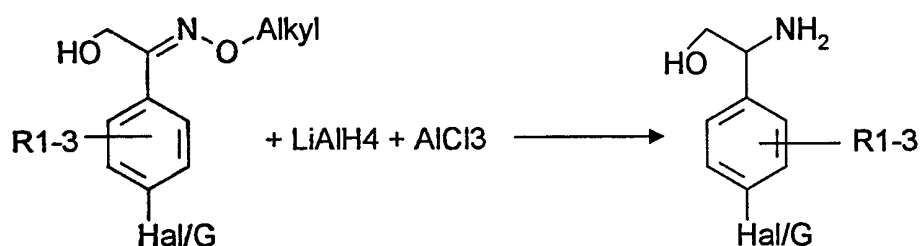


R= Alkyl, Alkylen

Die Aminoalkohol-Vorprodukte (VI) können durch Hydridreduktion von bekannten 2-Hydroxyacetophenon-oximen hergestellt werden.

Methode H

(Bsp. VP2)



Kollektionen aus Verbindungen der Formel (I), die nach oben genannten Schema synthetisiert werden können, können auch in parallelisierter Weise hergestellt werden, wobei dies in manueller, teilweise automatisierter oder vollständig automatisierter Weise geschehen kann. Dabei ist es beispielsweise möglich, die Reaktionsdurchführung, die Aufarbeitung oder die Reinigung der Produkte bzw. Zwischenstufen zu automatisieren. Insgesamt wird hierunter eine Vorgehensweise verstanden, wie sie beispielsweise durch S.H. DeWitt in "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated synthesis", Band 1, Verlag Escom 1997, Seite 69 bis 77 beschrieben ist.

Zur parallelisierten Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung können eine Reihe von im Handel erhältlichen Geräten verwendet werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Stem Corporation, Woodrolfe road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, England oder H+P Labortechnik GmbH, Bruckmannring 28, 85764 Oberschleißheim, Deutschland angeboten werden. Für die parallelisierte Aufreinigung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beziehungsweise von bei der Herstellung anfallenden Zwischenprodukten stehen unter anderem Chromatographieapparaturen zur Verfügung, beispielsweise der Firma ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA.

Die aufgeführten Apparaturen führen zu einer modularen Vorgehensweise, bei der die einzelnen Arbeitsschritte automatisiert sind, zwischen den Arbeitsschritten jedoch manuelle Operationen durchgeführt werden müssen. Dies kann durch den Einsatz von teilweise oder vollständige integrierten Automationssystemen umgangen werden, bei denen die jeweiligen Automationsmodule beispielsweise durch Roboter bedient werden. Derartige Automationssysteme können zum Beispiel von der Firma Zymark Corporation, Zymark Center, Hopkinton, MA 01748, USA bezogen werden.

Neben dem hier beschriebenen kann die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vollständig oder partiell durch Festphasen unterstützte Methoden erfolgen. Zu diesem Zweck werden einzelne Zwischenstufen oder alle Zwischenstufen der Synthese oder einer für die entsprechende Vorgehensweise angepaßten Synthese an ein Syntheseharz gebunden. Festphasen unterstützte Synthesemethoden sind in der Fachliteratur hinreichend beschrieben, z.B. Barry A. Bunin in "The Combinatorial Index", Verlag Academic Press, 1998.

Die Verwendung von Festphasen unterstützten Synthesemethoden erlaubt eine Reihe von literaturbekannten Protokollen, die wiederum manuell oder automatisierten ausgeführt werden können. Zum Beispiel kann die "Teebeutelmethode" (Houghten, US 4,631,211; Houghten et al., Proc. Natl. Acad.

Sci, 1985, 82, 5131-5135) mit Produkten der Firma IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA teilweise automatisiert werden. Die Automatisierung von Festphasen unterstützten Parallelsynthesen gelingt beispielsweise durch Apparaturen der Firmen Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, USA oder MultiSynTech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Deutschland.

Die Herstellung gemäß der hier beschriebenen Verfahren liefert Verbindungen der Formel (I) in Form von Substanzkollektionen, die Bibliotheken genannt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bibliotheken, die mindestens zwei Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, Helminthen und Mollusken, ganz besonders bevorzugt zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, bei der Tierzucht, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Eotetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Eutetranychus* spp..

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus aselus*, *Armadium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigereilla immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
Leucophaea maderae, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa* spp.,
Locusta migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* pp., *Damalinea* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*,
Piesma quadrata, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *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., *Euscelus bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*,
Saissetia oleae, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*,
Aspidiotus hederae, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*,
Cheimatobia brumata, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*,
Malacosoma neustria, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,
Bucculatrix thurberiella, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,
Earias insulana, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*,
Prodenia litura, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*,
Pieris spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*,
Cacoecia podana, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*,
Homona magnanima, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylloides chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma*, *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hypobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopsis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Aus der Klasse der Helminthen z.B. *Haemonchus*, *Trichostrongylus*, *Ostertagia*, *Cooperia*, *Chabertia*, *Strongyloides*, *Oesophagostomum*, *Hyostromylus*, *Ancylostoma*, *Ascaris* und *Heterakis* sowie *Fasciola*.

Aus der Klasse der Gastropoda z.B. *Deroceras* spp., *Arion* spp., *Lymnaea* spp., *Galba* spp., *Succinea* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Oncomelania* spp..

Aus der Klasse der Bivalva z.B. *Dreissena* spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden, die erfindungsgemäß bekämpft werden können, gehören beispielsweise die wurzelparasitären Bodennematoden wie z.B.

solche der Gattungen Meloidogyne (Wurzelgallennematoden, wie Meloidogyne incognita, Meloidogyne hapla und Meloidogyne javanica), Heterodera und Globodera (zystenbildende Nematoden, wie Globodera rostochiensis, Globodera pallida, Heterodera trifolii) sowie der Gattungen Radopholus wie Radopholus similis, Pratylenchus wie Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans und Pratylenchus curvatus;

Tylenchulus wie Tylenchulus semipenetrans, Tylenchorhynchus, wie Tylenchorhynchus dubius und Tylenchorhynchus claytoni, Rotylenchus wie Rotylenchus robustus, Heliocotylenchus wie Haliocotylenchus multicinctus, Belonoaimus wie Belonoaimus longicaudatus, Longidorus wie Longidorus elongatus, Trichodorus wie Trichodorus primitivus und Xiphinema wie Xiphinema index.

Ferner lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen die Nematodengattungen Ditylenchus (Stengelparasiten, wie Ditylenchus dipsaci und Ditylenchus destructor), Aphelenchoides (Blattnematoden, wie Aphelenchoides ritzemabosi) und Anguina (Blüthenematoden, wie Anguina tritici) bekämpfen.

Die Erfindung betrifft auch Mittel, beispielsweise Pflanzenschutzmittel, vorzugsweise insektizide, akarizide, ixodizide, nematizide, molluskizide oder fungizide, besonders bevorzugt insektizide und akarizide Mittel, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel (I) im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel gibt man den Wirkstoff und die weiteren Zusätze zusammen und bringt sie in eine geeignete Anwendungsform.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage:

Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SE), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapselformulierungen, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel, wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe, sind ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in:

Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1967; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Cadodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man beispielsweise durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum oder natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebmitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial hergestellt werden. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,0005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,001 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen (siehe die oben angegebenen Mittel) in Mischungen mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden,

Nematiziden, Fungiziden, Molluskiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Zu den Schädlingsbekämpfungsmitteln zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen und durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe.

Bevorzugte Mischungspartner sind:

1. aus der Gruppe der Phosphorverbindungen

Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Bromophos, Bromophos-ethyl, Cadusafos (F-67825), Chlorethoxyphos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Demeton, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methyl sulfon, Dialifos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitriothion, Fensulfothion, Fenthion, Fonofos, Formothion, Fosthiazate (ASC-66824) Heptenophos, Isazophos, Isothioate, Isoxathion, Malathion, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Salithion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosfolan, Phosphocarb (BAS-301), Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridapenthion, Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tebupirimfos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion;

2. aus der Gruppe der Carbamate

Alanycarb (OK-135), Aldicarb, 2-sec.-Butylphenylmethylcarbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, HCN-801, Isoprocab, Methomyl, 5-Methyl-m-cumenylbutyryl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb,

Thiofanox, 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717), Triazamate;

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester

Acrinathrin, Allethrin, Alphamethrin, 5-Benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bioallethrin, Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer), Bioresmethrin, Bifenthrin, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl-(1RS)-trans-3-(4-tert.butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cythithrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerate, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate (D-Isomer), Imiprothrin (S-41311), Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Phenothrin ((R)-Isomer), Prallethrin, Pyrethrine (natürliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin, Tetramethrin, Theta-Cypermethrin (TD-2344), Tralomethrin, Transfluthrin, Zeta-Cypermethrin (F-56701);

4. aus der Gruppe der Amidine

Amitraz, Chlordimeform;

5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen

Cyhexatin, Fenbutatinoxide;

6. Sonstige

Abamectin, ABG-9008, Acetamiprid, Anagrapha falcitera, AKD-1022, AKD-3059, ANS-118, Bacillus thuringiensis, Beauveria bassiana, Bensultap, Bifenazate (D-2341), Binapacryl, BJL-932, Bromopropylate, BTG-504, BTG-505, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate, Chlorfenapyr, Chlorfluazuron, 2-(4-Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlorfentezine, Chromafenozide (ANS-118), CG-216, CG-217, CG-234, A-184699, Cyclopropanecarbonsäure-(2-

naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, Diacloden (Thiamethoxam), Diafenthiuron, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-propyloxy)phenyl)carbamoylester-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester, DDT, Dicofof, Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylylidine, Dinobuton, Dinocap, Diofenolan, DPX-062, Emamectin-Benzoate (MK-244), Endosulfan, Ethiprole (Sulfethiprole), Ethofenprox, Etoxazole (YI-5301), Fenazaquin, Fenoxycarb, Fipronil, Fluazuron, Flumite (Flufenzine, SZI-121), 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenpyroximate, Fenthio carb, Flubenzimine, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Flufenprox (ICI-A5683), Fluproxyfen, Gamma-HCH, Halofenozide (RH-0345), Halofenprox (MTI-732), Hexaflumuron (DE_473), Hexythiazox, HOI-9004, Hydramethylnon (AC 217300), Lufenuron, Imidacloprid, Indoxacarb (DPX-MP062), Kanemite (AKD-2023), M-020, MTI-446, Ivermectin, M-020, Methoxyfenozide (Intrepid, RH-2485), Milbemectin, NC-196, Neemgard, Nitenpyram (TI-304), 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (DS 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbomaldehyde (WL 108477), Pyriproxyfen (S-71639), NC-196, NC-1111, NNI-9768, Novaluron (MCW-275), OK-9701, OK-9601, OK-9602, Propargite, Pymethroline, Pyridaben, Pyrimidifen (SU-8801), RH-0345, RH-2485, RYI-210, S-1283, S-1833, SB7242, SI-8601, Silafluofen, Silomadine (CG-177), Spinosad, SU-9118, Tebufenozide, Tebufenpyrad (MK-239), Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiacloprid, Thiocyclam, TI-435, Tolfenpyrad (OMI-88), Triazamate (RH-7988), Triflumuron, Verbutin, Vertalec (Mykotal), YI-5301,

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann von 0,00000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-% liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und/oder Nematoden, bei welchem man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung oder eines erfindungsgemäßen Mittels aufbringt.

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung oder eines erfindungsgemäßen Mittels zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und/oder Nematoden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch auf dem veterinärmedizinischen Gebiet, vorzugsweise zur Bekämpfung von Endo- und Ektoparasiten, und auf dem Gebiet der Tierhaltung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann in bekannter Weise geschehen, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken oder Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießen (pour-on and spot-on) und des Einpuderns, sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daneben auch für den Einsatz in technischen Bereichen, beispielsweise als Holzschutzmittel, als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlschmiermittel für die Metallbearbeitung oder als Konservierungsmittel in Bohr- und Schneidölen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können demgemäß auch besonders vorteilhaft in der Viehhaltung (z.B. Rinder, Schafe, Schweine und Geflügel wie Hühner, Gänse usw.) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden den Tieren die neuen Verbindungen,

gegebenenfalls in geeigneten Formulierungen (vgl. oben) und gegebenenfalls mit dem Trinkwasser oder Futter oral verabreicht. Da eine Ausscheidung im Kot in wirksamer Weise erfolgt, läßt sich auf diese Weise sehr einfach die Entwicklung von Insekten im Kot der Tiere verhindern. Die jeweils geeigneten Dosierungen und Formulierungen sind insbesondere von der Art und dem Entwicklungsstadium der Nutztiere und auch vom Befallsdruck abhängig und lassen sich nach den üblichen Methoden leicht ermitteln und festlegen. Die Verbindungen können bei Rindern z.B. in Dosierungen von 0,01 bis 1 mg/kg Körpergewicht eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich auch durch eine hervorragende fungizide Wirkung aus. Bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger lassen sich erfolgreich kurativ bekämpfen. Dies ist besonders wichtig und vorteilhaft bei solchen Pilzkrankheiten, die nach eingetretener Infektion mit den sonst üblichen Fungiziden nicht mehr wirksam bekämpft werden können. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt verschiedene wirtschaftlich bedeutende, phytopathogener Pilze, wie z.B. *Plasmopara viticola*, *Phytophthora infestans*, *Erysiphe graminis*, *Pyricularia oryzae*, *Pyrenophora teres*, *Leptosphaeria nodorum* und *Pellicularia sasakii* und *Puccinia recondita*.

Solche aber auch überwiegend insektizid, akarizid, molluskizid oder nematodizid wirkende Verbindungen der Formel (I) können in ihren handelsüblichen Formulierungen entweder allein oder in Kombination mit weiteren literaturbekannten Fungiziden angewendet werden.

Als literaturbekannte Fungizide, die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Produkte zu nennen: Aldimorph, Andoprim, Anilazine, BAS 480F, BAS 450F, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Bitertanol, Bromuconazol, Buthiobate, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, CGA 173506, Cyprofuram, Dichlofluanid, Dichlomezin,

Diclobutrazol, Diethofencarb, Difenconazol (CGA 169374), Difluconazole, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazole, Dinocap, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Edifenfos, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenfuram, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxide, Ferimzone (TF164), Fluazinam, Fluobenzimine, Fluquinconazole, Fluorimide, Flusilazole, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetylaluminium, Fuberidazole, Fulsulfamide (MT-F 651), Furalaxyl, Furconazol, Furmecycloz, Guazatine, Hexaconazole, ICI A5504, Imazalil, Imibenconazole, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, KNF 317, Kupferverbindungen wie Cu-oxychlorid, Oxine-Cu, Cu-oxide, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim (KIF 3535), Metconazol, Mepronil, Metalaxyl, Methasulfocarb, Methfuroxam, MON 24000, Myclobutanil, Nabam, Nitrothalidopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penconazol, Pencycuron, PP 969, Probenazole, Propineb, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazol, Prothiocarb, Pyracarbolid, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon, Rabenzazole, RH7592, Schwefel, Tebuconazole, TF 167, Thiabendazole, Thicyofen, Thiofanatemethyl, Thiram, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Tricyclazole, Tridemorph, Triflumizol, Triforine, Validamycin, Vinchlozolin, XRD 563, Zineb, Natriumdodecylsulfonat, Natrium-dodecyl-sulfat, Natrium-C13/C15-alkohol-ethersulfonat, Natrium-cetostearyl-phosphatester, Dioctyl-natrium-sulfosuccinat, Natrium-isopropyl-naphthalenesulfonat, Natrium-methylenebisnaphthalene-sulfonat, Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Salze von langkettigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, Alkyl-propyleneamine, Lauryl-pyrimidiniumbromid, ethoxylierte quarternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid und 1-Hydroxyethyl-2-alkyl-imidazolin.

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in C.D.S. Tomlin, S.B. Walker, The Pesticide Manual, 11. Auflage, British Crop Protection Council, Farnham 1997 beschrieben sind.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren, die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise, beispielsweise dadurch, daß man zur Bekämpfung pathogener Pilze auf diese, oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate oder auf Saatgut eine fungizid wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung oder eines erfindungsgemäßen Mittels appliziert.

Gegenstand der Erfindung ist auch Saatgut, behandelt oder beschichtet mit einer wirksamen Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung oder eines erfindungsgemäßen Mittels.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch zur Bekämpfung von Schadorganismen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pflanzenschutzmitteln, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

Bei der Anwendung in transgenen Kulturen, insbesondere mit Insektenresistenzen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadorganismen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Spektrum an Schädlingen, die bekämpft werden können, oder veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung von Schadorganismen in transgenen Kulturpflanzen.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Verbindungen der Formel (I) bzw. diese enthaltenden Mitteln, beispielsweise als Insektizid, Akarizid, Molluskizid, Nematizid oder Fungizid, schließt auch den Fall ein, bei dem die Verbindung der Formel (I) oder deren Salz erst nach dem Ausbringen, beispielsweise im Insekt, einer Pflanze oder im Boden, aus einer Vorläufersubstanz gebildet wird.

Auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldung 198 15 026.1, deren Priorität die vorliegende Anmeldung beansprucht, sowie auf den Inhalt der beiliegenden Zusammenfassung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil dieser Beschreibung.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne daß diese darauf beschränkt wäre.

A. Herstellungsbeispiele**Vorprodukt VP1: 4'-Brom-2-hydroxy-acetophenon-O-methyl-oxim**

Natriumformiat (244.6 g, 3597 mmol) wurde in Ethanol-Wasser 7:3 (1 L) vorgelegt. Bei ca. 60°C wurde 2,4'-Dibromacetophenon (200 g, 719 mmol) portionsweise zugegeben und danach die Mischung 7 h am Rückfluß erhitzt. Danach wurde Wasser (1 L) zugemischt. Beim Abkühlen kristallisierte das Hydroxyketon und wurde durch Absaugen isoliert. Man erhielt das Hydroxyketon-Intermediat (143.6 g, = 93% Ausbeute) in reinem Zustand. Es wurde in Dioxan-Wasser 9:1 (700 mL) mit O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid (59.0 g, 706 mmol) und Natriumacetat (57.9 g, 706 mmol) vermischt und 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Verrühren mit Wasser (1.3 L) und der Extraktion mit Heptan-Ethylacetat 1:1 erhielt man 4'-Brom-2-hydroxy-acetophenon-O-methyl-oxim, 174.3 g, Öl, Gehalt ca. 90%, 2 Isomere .

Vorprodukt VP2: 2-Amino-2-(4-bromphenyl)ethanol (Aminoalkohol der Formel VI)

4'-Brom-2-hydroxy-acetophenon-O-methyl-oxim (54.8 g, 224 mmol) wurden bei 20°C als THF-Lösung zu einer Mischung aus Lithium-aluminiumhydrid (20 g, 505 mmol) und Aluminiumchlorid (15.3 g, 112 mmol) in THF (350 ml) unter Stickstoff getropft. Nach 4 h wurde hydrolysiert (40 mL Methanol; 200 mL 2N NaOH) und mit Heptan-Ethylacetat extrahiert. Das Rohprodukt (42 g) wurde mit Heptan-Ethylacetat 2:1 umkristallisiert. Man erhielt 2-Amino-2-(4-bromphenyl)ethanol, 29.3 g, farblose Kristalle, Smp. 95°C .

Vorprodukt VP3: N-[1-(4'-Bromphenyl)-2-hydroxy-ethyl]-2,6-difluorbenzamid
(Formel VII)

2-Amino-2-(4-bromphenyl)ethanol (25.0 g, 116 mmol) und Triethylamin (19.5 mL, 139 mmol) wurden in THF (150 mL) vorgelegt und 2,6-Difluorbenzoylchlorid (13.8 mL, 110 mmol) wurde bei 20°C zugetropft. Nach 15 h wurde mit Wasser verrührt und mit Heptan-Ethylacetat extrahiert. Man erhielt das Amid-alkohol-Produkt, 38.6 g, hellgelber Feststoff, Smp. 141°C .

Vorprodukt VP4: 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (Formel III)

Synthese mit der Thionylchlorid-Alkalihydroxid-Methode

Der Amidalkohol VP3 (38.5 g, 108 mmol) wurde in Dichlormethan mit Thionylchlorid (9.7 mL, 130 mmol) vermischt und 5h auf 40°C erhitzt. Die Mischung wurde eingeeengt und der Rückstand (=Amidchlorid, 36.5 g) mit 6N NaOH (32.5 mL) in Dioxan (180 mL) am Rückfluß erhitzt (6 h). Die Mischung wurde mit Wasser verrührt und mit Ethylacetat extrahiert. Das Rohprodukt (Öl, 31.8 g) wurde mit Heptan-Ethylacetat 9:1 umkristallisiert. Man erhielt 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin, 17.8 g, farblose Kristalle, Smp. 98°C ; Kp. 365°C (GC) .

Synthese mit der Tosylchlorid-Amin-Methode

Der Amidalkohol VP3 (5.0 g, 14.0 mmol) wurde in Dichlormethan (40 mL) mit Triethylamin (5.67 g, 56 mmol) und Tosylchlorid (2.94 g, 15.5 mmol) vermischt und 5 h am Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde eingeeengt, der Rückstand mit Wasser verrührt und mit Ethylacetat extrahiert. Das Rohprodukt (4.6 g) wurde mit Ethanol-Wasser 8:2 umkristallisiert. Man erhielt 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin, 3.4 g, farblose Kristalle, Smp. 97°C ; ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 4.24, 4.81, 5.43, Oxazolin; 7.00, 7.43, F₂C₆H₃; 7.23, 7.51, BrC₆H₄ .

Vorprodukt VP5: 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-trimethylstannylphenyl)oxazolin
(Formel IX)

VP3 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (16.4 g, 48.8 mmol) wurde in Dioxan unter Stickstoff vorgelegt, Hexamethyl-distannan (20 g, 61.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.4 g, 1.2 mmol) und Lithiumchlorid (0.38 g, 4.4 mmol) wurden zugegeben und die Mischung 7 h lang am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verrührt und mit Heptan-Ethylacetat extrahiert. Das Rohprodukt (19.6 g, Öl) bestand zu etwa 70% aus dem Sn-Produkt. Die Chromatographie-Trennung (Eluent: Heptan-Ethylacetat 2:1) lieferte 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-trimethylstannylphenyl)oxazolin, 13.4 g, Öl, wurde kristallin, DC Rf 0.59 (VP4 Rf 0.49).

Vorprodukt VP6: 5-Brom-2-trifluorethoxy-pyridin

In DMF (500 mL) wurde Natriumhydrid (18.6 g, 60%, 464 mmol) unter Stickstoff vorgelegt. Bei 10°C wurde Trifluorethanol (32.2 mL, 443 mmol) zugetropft. Nach 1 h wurde 2,5-Dibrompyridin (100 g, 422 mmol) portionsweise zugegeben und die Mischung in einem Wasserbad 24 h lang bei 20°C gerührt. Danach wurde mit Wasser verrührt und mit Heptan-Ethylacetat 9:1 extrahiert. Die Destillation des Rohproduktes (105 g) lieferte 5-Brom-2-trifluorethoxy-pyridin, 82.1 g (Gehalt 93%), farblose Flüssigkeit, Kp. 97-104°C/18 mbar .

Analog wurden andere Alkoxy-pyridine und Alkylthiopyridine hergestellt.

Vorprodukt VP7: 5,5-Dimethyl-2-(2-trifluorethoxypyridin-5-yl)-1,3,2-dioxaborinan

5-Brom-2-trifluorethoxy-pyridin (30.0 g, 117 mmol) wurde in THF-Diethylether 2:1 (250 mL) vorgelegt unter Stickstoff und abgekühlt. Bei ca. -85°C wurde mit der Spritze eine n-Butyllithium-Lösung (2.5 M, 53.9 mL, 135 mmol) zugegeben. Nach

10 min. wurde bei ca. -80°C Borsäure-isopropylester (33.1 mL, 141 mmol) zugetropft. Man ließ auf -10°C kommen, dann wurden Essigsäure (10.1 mL, 176 mmol) und 2,2-Dimethylpropandiol (15.9 g, 152 mmol) zugegeben. Nach 15 h bei 20°C wurde mit Wasser verrührt und mit Heptan-Ethylacetat extrahiert. Das Rohprodukt (31.5 g) wurde mit Heptan-Ethylacetat 95:5 umkristallisiert. Man erhielt 5,5-Dimethyl-2-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)-1,3,2-dioxaborinan, 20.3 g, weißer Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.02, Me; 3.75, OCH_2 ; 4.77, PyOCH_2 ; 6.82, 7.97, 8.50, PyH.

Analog wurden andere 2-Pyridyl-1,3,2-dioxaborinane hergestellt.

Vorprodukt VP8: 2-Ethoxy-5-trimethylstannyl-pyridin

5-Brom-2-ethoxypyridin (14.9 g, 68 mmol) wurden in THF-Diethylether 2:1 (120 mL) unter Stickstoff vorgelegt. Bei -80°C wurde n-Butyllithium-Hexan-Lösung (2.5 M, 33 mL, 82 mmol) zugegeben. Nach 15 min. wurde Chlortrimethylzinn (16.4 g, 82 mmol), gelöst in THF, zugetropft. Man ließ auf 0°C kommen, verrührte mit Wasser und extrahierte mit Heptan-Ethylacetat. Das Rohprodukt (15.7 g) wurde im Vakuum destilliert. Man erhielt 2-Ethoxy-5-trimethylstannyl-pyridin, 11.2 g, Kp. $66-75^{\circ}\text{C}/1.2$ mbar.

Analog wurden andere Stannylpyridine hergestellt.

Vorprodukt VP9: 5-[4-1-Amino-2-hydroxy-ethyl]-2-trifluorethoxy-pyridin

2-Amino-2-(4-bromphenyl)ethanol VP2 (3.8 g, 17.1 mmol) und 5,5-dimethyl-2-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)-1,3,2-dioxaborinan VP7 (6.55 g, 20.4 mmol) wurden mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.63 g, 3 mol%), Natriumcarbonat (3.7 g, 35.4 mmol) in Toluol-Ethanol-Wasser (8:2:1, 50 mL) 7 h auf Rückfluss erhitzt. Nach extraktiver Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie erhielt man 5-[4-(1-Amino-2-hydroxy-ethyl)phenyl]-2-trifluorethoxy-pyridin, 2.2 g, Smp. 129°C .

Oxazolin-Produkte:

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-ethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp.Nr. 2)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (VP4) (5.00 g, 14.8 mmol) wurde mit 2-Ethoxy-5-trimethylstannyl-pyridin (VP8) (5.06 g, 17.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.68 g, 0.59 mmol) und Lithiumchlorid (0.12 g, 2.9 mmol) in Dioxan (40 mL) vermischt und unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt (7 h). Nach Extraktion und Chromatographie erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-ethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin, 3.86 g, Smp. 119°C ; ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.42, 4.35, OCH₂CH₃; 4.40, 4.84, 5.51, Oxazolin; 6.79, 7.77, 8.36, Pyridin; 7.00, 7.41, 7.54, Phenyl .

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp.Nr. 3)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (VP4) (2.0 g, 5.9 mmol) wurde mit 2-Trifluorethoxy-5-trimethylstannyl-pyridin (2.61 g, 7.7 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.22 g, 0.18 mmol) und Lithiumchlorid (0.38 g, 8.9 mmol) in Dioxan (30 mL) vermischt und 9 h am Rückfluß erhitzt. Nach extraktiver Aufarbeitung und Säulenchromatographie erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin, 1.37 g, farblose Kristalle.

¹⁹F-NMR (CDCl₃): -75.05 (CF₃), -110.45 (ArF) .

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-n-propyloxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp.Nr. 4)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (VP4) (2.0 g, 2.9 mmol) wurde mit 2-nPropyloxy-5-trimethylstannyl-pyridin (4.6 g, 50%, 7.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.35 g,

0.3 mmol) und Lithiumchlorid (50 mg) in Dioxan vermischt und unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt (7 h). Nach Chromatographie und Umkristallisation in Heptan-Ethylacetat 95:5 erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-n-propyloxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin, 1.21 g, farblose Kristalle;

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.05, 1.82, 4.29, OC₃H₇; 4.32, 4.86, 5.51, Oxazolin; 6.80, 7.78, 8.37, Pyridin; 7.02, 7.42, 7.54, Phenyl .

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-isobutyloxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp.Nr. 8)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (1.00 g, 2.96 mmol) wurde mit 5,5-Dimethyl-2-(2-isobutyloxy-pyridin-5-yl)-1,3,2-dioxaborinan (1.4 g, 80%ig, 4.3 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.17 g, 0.15 mmol) und Natriumcarbonat (0.62 g, 5.9 mmol) in Toluol-Ethanol-Wasser 8:2:1 (15 mL) vermischt und unter Stickstoff 8 h lang am Rückfluß erhitzt. Nach Extraktion und Chromatographie erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-isobutyloxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin, 1.14 g, farbloses Öl .

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.04, 2.11, 4.10, O-Isobutyl; 4.33, 4.84, 5.51, Oxazolin; 7.00, 7.42, 7.55, Phenyl; 6.81, 7.77, 8.37, Pyridin.

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-thiazolin
(Bsp. Nr. 19)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)thiazolin (0.90 g, 2.5 mmol, erhalten aus Vorprodukt VP3 und Lawesson's Reagenz in Toluol) wurde mit 2-Trifluorethoxy-5-trimethylstannyl-pyridin (1.21 g, 3.6 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.15 g) und Lithiumchlorid (0.16 g) in Dioxan (10 mL) vermischt und 8 h auf Rückfluß erhitzt. Nach Extraktion und Chromatographie erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-thiazolin, 0.46 g, beiger Feststoff ; MS: M⁺ 450 .

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 3.45, 3.94, 5.83, Thiazolin; 4.82, OCH₂CF₃; 6.95, 7.87, 8.36, Pyridin; 7.00, 7.40, 7.53, Phenyl .

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-n-propyl-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp.Nr. 34)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (0.8 g, 2.4 mmol) wurde mit Dimethyl-2-(2-n-propyl-pyridin-5-yl)-1,3,2-dioxaborinan (0.72 g, 3.1 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.14 g, 0.12 mmol) und Natriumcarbonat (0.5 g) in Toluol-Ethanol-Wasser 8:2:1 (11 mL) 8 h auf Rückfluß erhitzt. Nach Extraktion und Chromatographie erhält man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-n-propyl-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin, 0.20 g, heller Feststoff .

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.01, 1.80, 2.81, n-Propyl; 4.34, 4.85, 5.53, Oxazolin; 7.00, 7.44, 7.59, Phenyl; 7.21, 7.79, 8.76, Pyridyl .

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-ethylsulfinyl-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp. Nr. 40)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-ethylthio-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp. Nr. 39; 0.60 g, 1.5 mmol) wurde mit 3-Chlorperbenzoesäure (0.41 g, 1.7 mmol) in Dichlorethan (10 mL) 5 h bei 20°C verrührt. Nach Extraktion und Chromatographie erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-ethylsulfinyl-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin, 0.21 g, farbloses Öl .

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.24, 2.98, 3.21, SO-CH₂CH₃; 4.33, 4.87, 5.56, Oxazolin; 7.01, 7.48, 7.64, Phenyl; 8.03, 8.11, 8.84, Pyridin .

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-(N-acetyl-ethylamino)pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp.Nr. 51)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-trimethylstannylphenyl)oxazolin (0.84 g, 2.0 mmol) wurde mit 2-(N-Acetyl-ethylamino)-5-iodpyridin (0.93 g, 3.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.12 g) und Lithiumchlorid (0.15 g) in Dioxan (10 mL) vermischt und 8 h am Rückfluß erhitzt. Nach chromatographischer Trennung (Eluent Ethylacetat) erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(2-(N-acetyl-ethylamino)pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin, 0.31 g, helles Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.19, 3.94, NC₂H₅; 2.08, COCH₃; 4.33, 4.87, 5.54, Oxazolin; 7.00, 7.43, 7.48, 7.61, Phenyl; 7.32, 7.96, 8.75, Pyridin .

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(1-n-propyl-2-pyridon-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp.Nr. 152)

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-(4-trimethylstannylphenyl)oxazolin (0.5 g, 1.2 mmol) wurde mit 1-n-Propyl-5-brom-2-pyridon (0.51 g, 2.4 mmol), Pd(PPh₃)₄ (70 mg) und Lithiumchlorid (0.20 g) in Dioxan (10 mL) vermischt und unter Stickstoff 8 h lang am Rückfluß erhitzt. Nach extraktiver Aufarbeitung und Chromatographie (Eluent Ethylacetat) erhielt man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[4-(1-n-propyl-2-pyridon-5-yl)phenyl]-oxazolin, 0.20 g, Öl .

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.00, 1.81, 3.96 NC₃H₇; 4.30, 4.83, 5.49, Oxazolin; 6.64, Pyridon; 7.00, 7.4-7.7, Phenyl und Pyridon .

2-(2-Chlorphenyl)-4-[4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp. Nr. 25)

2-(2-Chlorphenyl)-4-(4-bromphenyl)oxazolin (hergestellt analog VP4) (0.80 g, 2.4 mmol) und 5,5-Dimethyl-2-(2-trifluorethoxypyridin-5-yl)-1,3,2-dioxaborinan VP7 (1.03 g, 3.6 mmol) wurden mit Pd(PPh₃)₄ (0.1 g) und Natriumcarbonat (0.5 g) in Toluol-Ethanol-Wasser (8:2:1, 11 mL) am Rückfluss erhitzt (8 h). Nach Extraktion und Säulenchromatographie erhielt man 2-(2-Chlorphenyl)-4-[4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin als helles Öl, 0.86 g; ¹H-NMR (CDCl₃): 4.31, 4.80, 5.50, Oxazolin; 4.80 OCH₂CF₃; 6.93, 7.3 - 7.5, 7.84, 8.35, Pyridin und Phenyl.

2-(2,6-Difluorphenyl)-4-[2-ethoxy-4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp. Nr. 106)

Bsp. 106 wurde analog Bsp. Nr. 25 hergestellt.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.45, 4.15 OEt; 4.45, 4.92, 5.73, Oxazolin, 4.81 OCH₂CF₃; 6.94, 7.84, 8.35, Pyridin; 6.98, 7.12, 7.41, 7.53, Phenyl.

2-(2-Fluorphenyl)-4-[4-(2-trifluorethoxy-pyridin-5-yl)phenyl]-oxazolin (Bsp. Nr. 402)

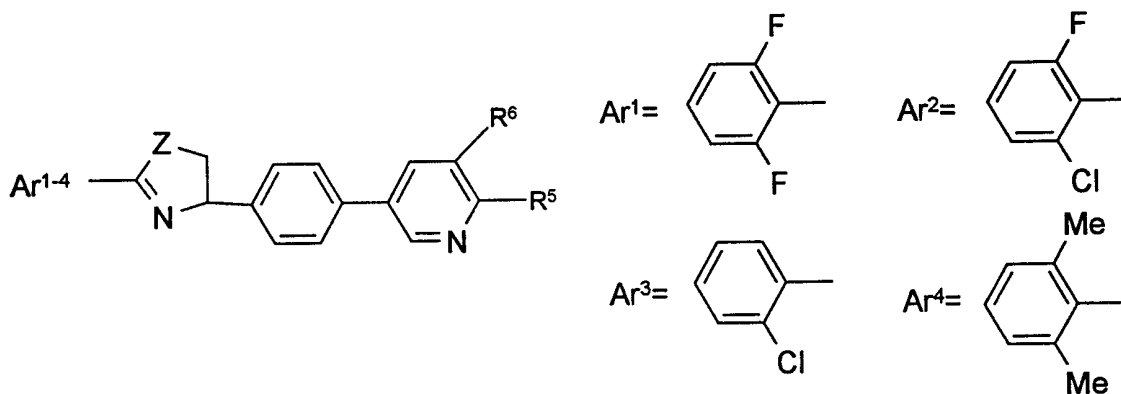
Bsp. Nr. 402 wurde analog Bsp. Nr. 25 hergestellt.

¹H-NMR (CDCl₃): 4.31, 4.82, 5.48, Oxazolin; 4.80, OCH₂CF₃; 6.92, 7.84, 8.35, Pyridin; 7.20, 7.40, 7.50, 8.00, Phenyl.

A. Chemische Beispiele (Tabellen 1 - 8)

Tabelle 1

Oxazoline und Thiazoline der Formel (I), G= 3-Pyridyl



Bsp.Nr.	Ar	Z	R ⁵	R ⁶	phys. Daten (Smp. , MS)
1	Ar ¹	O	OCH ₃	H	Smp. 120°C
2	Ar ¹	O	OC ₂ H ₅	H	Smp. 118°C, NMR
3	Ar ¹	O	OCH ₂ CF ₃	H	NMR
4	Ar ¹	O	OnC ₃ H ₇	H	NMR
5	Ar ¹	O	OiC ₃ H ₇	H	
6	Ar ¹	O	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	H	
7	Ar ¹	O	OnC ₄ H ₉	H	
8	Ar ¹	O	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NMR
9	Ar ¹	O	OsecButyl	H	
10	Ar ¹	O	OnC ₅ H ₁₁	H	
11	Ar ¹	O	OCH(CH ₃)C ₃ H ₇	H	
12	Ar ¹	O	OnC ₆ H ₁₃	H	
13	Ar ¹	O	OnC ₈ H ₁₇	H	
14	Ar ¹	O	OC ₂ H ₅	Cl	

48

15	Ar ¹	O	OCH ₂ CF ₃	Cl
16	Ar ¹	O	OC ₂ H ₅	CH ₃
17	Ar ¹	O	OCH ₂ CF ₃	CH ₃
18	Ar ¹	S	OC ₂ H ₅	H
19	Ar ¹	S	OCH ₂ CF ₃	H
20	Ar ¹	S	OnC ₃ H ₇	H
21	Ar ²	O	OC ₂ H ₅	H
22	Ar ²	O	OCH ₂ CF ₃	H
23	Ar ²	O	OnC ₃ H ₇	H
24	Ar ³	O	OC ₂ H ₅	H
25	Ar ³	O	OCH ₂ CF ₃	H
26	Ar ³	O	OnC ₃ H ₇	H
27	Ar ⁴	O	OC ₂ H ₅	H
28	Ar ⁴	O	OCH ₂ CF ₃	H

MS 450, NMR

Smp.: 136-137°C

¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ =2.46 (s, 6H, CH₃); 4.33, 4.88,

5.57 (jedes dd, 1H, Oxazolin);

4.85 8q, 2H, CH₂CF₃); 6.97,

7.90, 8.39 (jedes dd, 1H, PyH);

7.59, 7.51 (jedes m, 2H, C₆H₄),7.08-7.28 (m, 3H, C₆H₃).¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃):

δ = -74.3

29	Ar ⁴	O	OnC ₃ H ₇	H
30	Ar ¹	O	OCH(CF ₃)CH ₂ OCH ₃ H	
31	Ar ¹	O	CH ₃	H
32	Ar ¹	O	CF ₃	H
33	Ar ¹	O	C ₂ H ₅	H
34	Ar ¹	O	nC ₃ H ₇	H
35	Ar ¹	O	nC ₄ H ₉	H

Smp. 117°C

36	Ar ¹	O	nC ₅ H ₁₁	H	
37	Ar ¹	O	nC ₆ H ₁₃	H	
38	Ar ¹	O	SCF ₃	H	
39	Ar ¹	O	SC ₂ H ₅	H	Smp. 100°C
40	Ar ¹	O	SO-C ₂ H ₅	H	
41	Ar ¹	O	SO ₂ -C ₂ H ₅	H	
42	Ar ¹	O	SCH ₂ CF ₃	H	
43	Ar ¹	O	S-nC ₃ H ₇	H	Smp. 90°C
44	Ar ¹	O	SO-nC ₃ H ₇	H	
45	Ar ¹	O	SO ₂ -nC ₃ H ₇	H	
46	Ar ¹	O	S-nC ₄ H ₉	H	
47	Ar ¹	O	Br	H	MS 414, 416
48	Ar ¹	O	Cl	Cl	
49	Ar ¹	O	NH-COCH ₃	H	
50	Ar ¹	O	NH-COC ₂ H ₅	H	
51	Ar ¹	O	N(C ₂ H ₅)COCH ₃	H	NMR
52	Ar ¹	O	1-Morpholinyl	H	Smp. 170°C
53	Ar ¹	O	CH ₂ OCH ₃	H	
54	Ar ¹	O	CH ₂ OC ₂ H ₅	H	
55	Ar ¹	O	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	
56	Ar ¹	O	OCH ₂ C ₆ H ₅	H	Smp. 120°C
57	Ar ¹	O	OCH ₂ CON(CH ₃) ₂	H	
58	Ar ¹	O	OC ₂ H ₄ CH(CH ₃) ₂	H	
59	Ar ¹	O	OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)CH ₃	H	
60	Ar ¹	O	OCH ₂ -COOCH ₃	H	
61	Ar ¹	O	OCHF ₂	H	¹⁹ F-NMR: -90.1, d; -110.5, ArF
62	Ar ¹	O	OCH ₂ CHF ₂	H	
63	Ar ¹	O	OCH(CH ₃)CF ₃	H	
64	Ar ¹	O	OC ₃ H ₆ CF ₃	H	

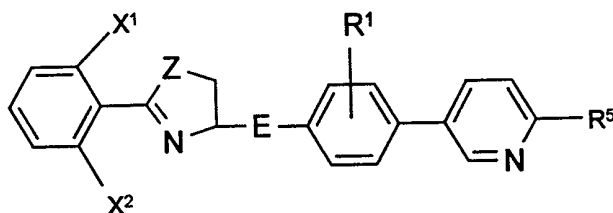
65	Ar ¹	O	OCH ₂ C ₂ F ₅	H
66	Ar ¹	O	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H
67	Ar ¹	O	N(CH ₃)C ₂ H ₅	H
68	Ar ¹	O	N(CH ₃) _n C ₃ H ₇ H	
69	Ar ¹	O	NHnC ₃ H ₇	H
70	Ar ¹	O	NHnC ₄ H ₉	H
71	Ar ¹	O	N(C ₂ H ₅) ₂	H
72	Ar ¹	O	1-Piperidiny	H
73	Ar ¹	O	SO-CF ₃	H
74	Ar ¹	O	SCHF ₂	H
75	Ar ¹	O	SO-CHF ₂	H
76	Ar ¹	O	SO-CH ₂ CF ₃	H
77	Ar ¹	O	SO ₂ -CH ₂ CF ₃	H
78	Ar ¹	O	SO ₂ -CF ₃	H
79	Ar ¹	O	SO ₂ -CHF ₂	H
80	Ar ¹	O	SCH ₃	H
81	Ar ¹	O	SO-CH ₃	H
82	Ar ¹	O	SO ₂ -CH ₃	H
83	Ar ¹	O	C ₂ H ₄ CF ₃	H
84	Ar ¹	O	CH ₂ CF ₃	H
85	Ar ¹	O	cC ₃ H ₉	H
86	Ar ¹	O	CH ₂ cC ₆ H ₁₁	H
87	Ar ¹	O	CN	H
88	Ar ¹	O	OC ₆ H ₅	H
89	Ar ¹	O	CH ₂ C ₆ H ₅	H
90	Ar ¹	O	4(OCF ₃)-C ₆ H ₄	H
91	Ar ¹	O	OCH ₂ CF ₃	CN
92	Ar ¹	O	OCH ₂ CF ₃	SCH ₃
93	Ar ¹	O	R ⁵ +R ⁶ = -C ³ H ₆ O-	
94	Ar ¹	O	R ⁵ +R ⁶ = -OC ₂ H ₄ O-	

51

95	Ar ³	O	SCF ₃	H
96	Ar ³	O	OCHF ₂	H
97	Ar ³	O	OCF ₂ CF ₂ H	H

Tabelle 2

Oxazoline der Formel (I), G= 3-Pyridyl

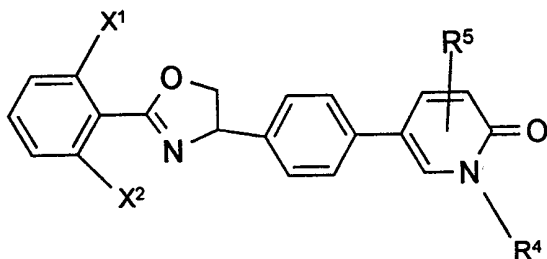


Bsp.Nr	X ¹	X ²	Z	E	R ¹	R ⁵	phys.Daten
100	F	F	O	CH ₂	H	OC ₂ H ₅	Smp. 105°C
101	F	F	O	CH ₂	H	OCH ₂ CF ₃	
102	F	F	O	CH ₂	H	OnC ₃ H ₇	
103	F	F	O	-	2-F	OC ₂ H ₅	
104	F	F	O	-	2-Cl	OCH ₂ CF ₃	
105	F	F	O	-	2-OCH ₃	OC ₂ H ₅	
106	F	F	O	-	2-OC ₂ H ₅	OCH ₂ CF ₃	NMR
107	F	F	O	-	3-Cl	OnC ₃ H ₇	
108	F	F	O	-	2-F	OCH ₂ CF ₃	
109	F	F	O	-	2-Cl	OC ₂ H ₅	
110	F	F	O	-	2-OCH ₃	OCH ₂ CF ₃	
111	F	F	O	-	2-OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
112	F	F	O	-	2-OCH ₃	OnC ₃ H ₇	
113	F	F	O	-	2-OC ₂ H ₅	OnC ₃ H ₇	
114	F	F	O	-	3-F	OC ₂ H ₅	
115	F	Cl	O	-	2-OCH ₃	OC ₂ H ₅	
116	Br	H	O	-	H	OC ₂ H ₅	
117	Br	H	O	-	H	OCH ₂ CF ₃	
118	I	H	O	-	H	OnC ₃ H ₇	

119	F	H	O	-	H	OCH ₂ CF ₃
120	CF ₃	H	O	-	H	OC ₂ H ₅
121	OCH ₃	H	O	-	H	OnC ₃ H ₇
122	CN	H	O	-	H	OC ₂ H ₅
123	OCHF ₂	H	O	-	H	OC ₂ H ₅
124	C ₂ H ₅	H	O	-	H	OC ₂ H ₅
125	OCH ₃	F	O	-	H	OC ₂ H ₅
126	F	H	O	-	H	OC ₂ H ₅
127	OCH ₃	F	O	-	H	OCH ₂ CF ₃
128	CF ₃	H	O	-	H	OCH ₂ CF ₃
129	CH ₃	H	O	-	H	OC ₂ H ₅
130	CH ₃	H	O	-	H	OCH ₂ CF ₃
131	F	F	O	-	CH ₃	OC ₂ H ₅
132	F	F	O	-	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
133	F	F	O	-	OCHF ₂	OC ₂ H ₅
134	F	F	O	CH ₂ O	H	OC ₂ H ₅

Tabelle 3

Oxazoline der Formel (I), G= 2-Pyridon-5-yl

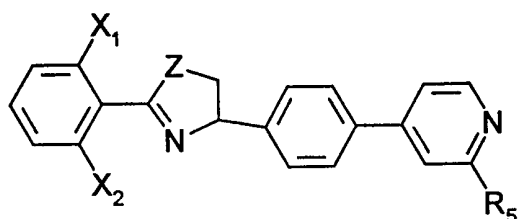


Bsp.Nr.	X ¹	X ²	R ⁴	R ⁵	phys. Daten
150	F	F	H	H	Smp. 197°C
151	F	F	C ₂ H ₅	H	
152	F	F	nC ₃ H ₇	H	NMR
153	F	F	CH ₂ -CH=CH ₂	H	
154	F	F	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	H	
155	F	F	CH ₂ CON(CH ₃) ₂	H	
156	F	F	CHF ₂	H	
157	F	F	CH ₂ CF ₃	H	
158	F	F	CH ₂ C ₆ H ₅	H	
159	F	F	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	
160	F	F	CH ₂ -CCH	H	
161	F	F	CH ₂ -CC-CH ₃	H	
162	F	F	cC ₆ H ₁₁	H	
162	F	F	cC ₅ H ₉	H	
163	F	F	CH ₂ cC ₆ H ₁₁	H	
164	F	F	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	
165	F	F	CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	H	
166	F	F	C ₂ H ₅	3-Cl	
167	F	F	nC ₃ H ₇	3-Cl	

168	F	F	C ₂ H ₅	3-CH ₃
169	F	F	nC ₃ H ₇	3-CH ₃

Tabelle 4

Oxazoline der Formel (I), G= 4-Pyridyl



Bsp.Nr.	X ¹	X ²	Z	R ⁵	phys. Daten
170	F	F	O	H	Smp. 137°C
171	F	F	O	OC ₂ H ₅	
172	F	F	O	Cl	
173	F	Cl	O	OC ₂ H ₅	
174	F	F	O	C ₂ H ₅	
175	F	F	O	nC ₄ H ₉	
176	F	F	O	OCH ₂ CF ₃	
177	F	F	O	CF ₃	
178	F	F	O	OnC ₃ H ₇	
179	F	F	O	SC ₂ H ₅	
180	F	F	O	SO-C ₂ H ₅	
181	F	F	O	SO ₂ -C ₂ H ₅	
182	F	F	S	OC ₂ H ₅	
183	F	F	S	OnC ₃ H ₇	
184	F	F	O	OCH ₂ -3-Pyridyl	
185	F	F	O	1-Pyrrolyl	

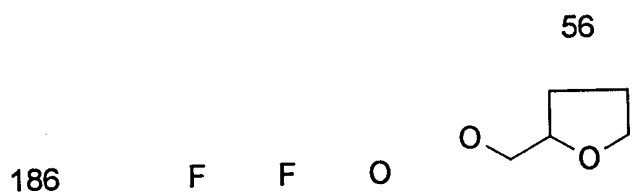
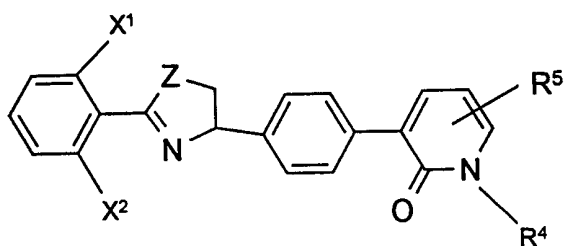


Tabelle 5

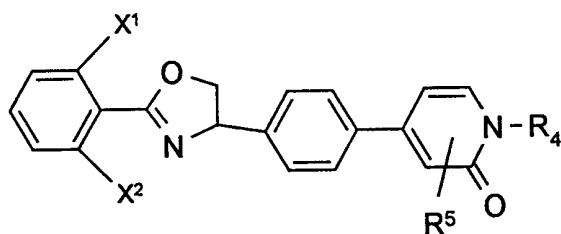
Oxazoline der Formel (I), G= 2-Pyridon-3-yl



Bsp.Nr.	X ¹	X ²	Z	R ⁴	R ⁵	phys. Daten
200	F	F	O	C ₂ H ₅	H	
201	F	F	O	C ₂ H ₅	6-OC ₂ H ₅	
202	F	F	O	C ₂ H ₅	6-OCH ₂ CF ₃	
203	F	F	O	C ₂ H ₅	6-OnC ₃ H ₇	
204	F	F	O	CH ₃	H	
205	F	F	O	CH ₃	6-OC ₂ H ₅	
206	F	F	O	CH ₃	6-OCH ₂ CF ₃	
207	F	F	O	CH ₃	6-OnC ₃ H ₇	
208	F	F	O	CH ₃	5-Cl	
209	F	F	O	CH ₃	5-Br	
210	F	F	O	CH ₂ CF ₃	H	
211	F	F	O	CH ₂ CF ₃	6-OC ₂ H ₅	

Tabelle 6

Oxazoline der Formel (I), G= 2-Pyridon-4-yl

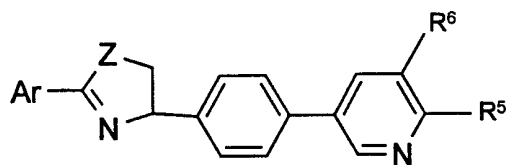


Bsp.Nr.	X ¹	X ²	R ⁴	R ⁵	phys. Daten
250	F	F	CH ₃	H	
251	F	F	C ₂ H ₅	H	
252	F	F	CH ₂ CF ₃	H	
253	F	F	nC ₃ H ₇	H	
254	F	F	iC ₃ H ₇	H	
255	F	F	nC ₄ H ₉	H	
256	F	F	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	
257	F	F	CH ₂ C ₆ H ₅	H	
258	F	F	CH ₂ C ₆ H ₁₁	H	
259	F	F	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	
260	F	F	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	
261	F	F	C ₂ H ₅	5-Cl	

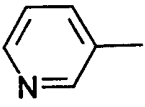
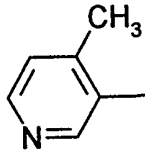
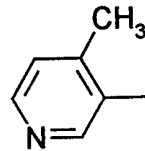
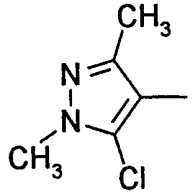
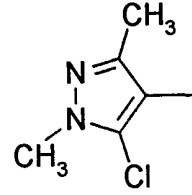
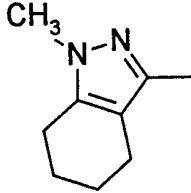
Tabelle 7

Oxazoline der Formel (I), G= 3-Pyridinyl,

Ar= Heteroaryl



Bsp.Nr.	Ar	Z	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
300		O	OC ₂ H ₅	H	
301		O	OCH ₂ CF ₃	H	
302		O	OC ₂ H ₅	H	
303		O	OCH ₂ CF ₃	H	
304		O	OC ₂ H ₅	H	

305		O	OC ₂ H ₅	H
306		O	OC ₂ H ₅	H
307		O	OCH ₂ CF ₃	H
308		O	OC ₂ H ₅	H
309		O	OCH ₂ CF ₃	H
310		O	OC ₂ H ₅	H

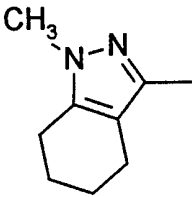
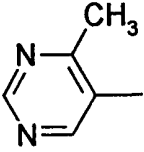
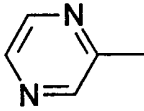
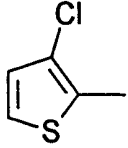
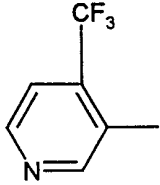
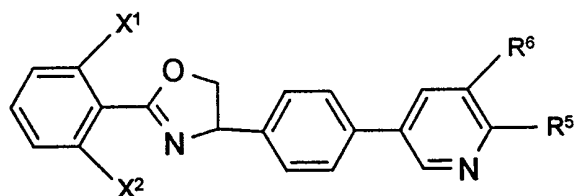
311		O	OCH ₂ CF ₃	H	
312		O	OCH ₂ CF ₃	H	
313		O	OC ₂ H ₅	H	
314		O	OC ₂ H ₅	H	
315		O	OCH ₂ CF ₃	H	¹⁹ F-NMR: -62.3, s, -74.3, tr

Tabelle 8

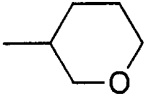
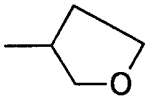
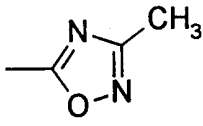
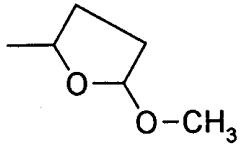
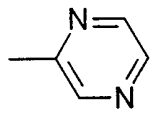
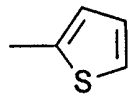
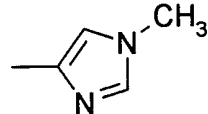
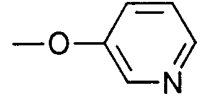
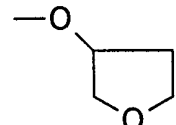
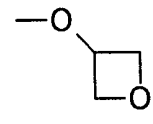
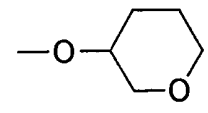
Oxazoline der Formel (I), G= 3-Pyridinyl



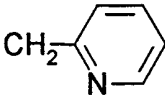
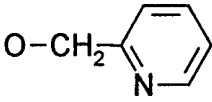
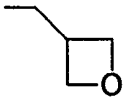
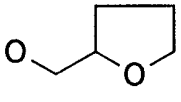
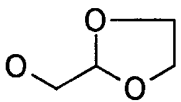
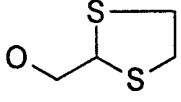
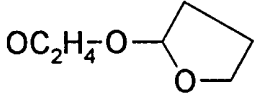
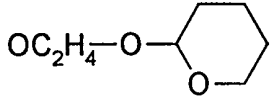
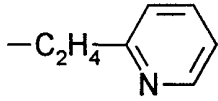
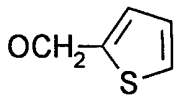
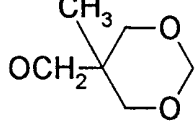
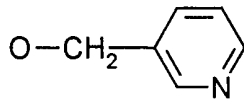
R⁵ = Heterocyclyl,
Heterocyclyloxy,
Heterocyclylalkyl,
Heterocyclylalkoxy

Bsp.Nr.	X ¹	X ²	R ⁶	R ⁵	phys. Daten
350	F	F	H		
351	F	F	H		
352	F	F	H		
353	F	F	H		
354	F	F	H		
355	F	F	H		
356	F	F	H		

62

357	F	F	H	
358	F	F	H	
359	F	F	H	
360	F	F	H	
361	F	F	H	
362	F	F	H	
363	F	F	H	
364	F	F	H	
365	F	F	H	
366	F	F	H	
367	F	F	H	

63

369	F	F	H	
370	F	F	H	
371	F	F	H	
372	F	F	H	
373	F	F	H	
374	F	F	H	
375	F	F	H	
376	F	F	H	
377	F	F	H	
378	F	F	H	
379	F	F	H	
380	F	F	H	

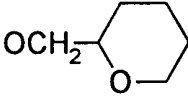
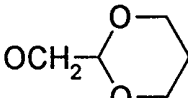
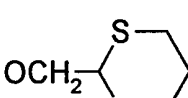
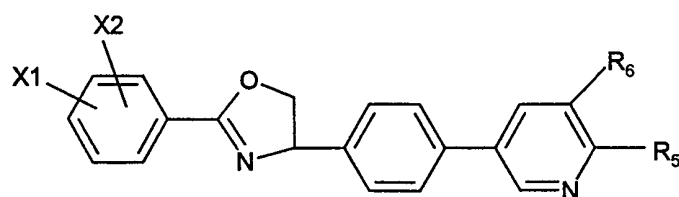
				64
381	F	F	H	
382	F	F	H	
383	F	F	H	

Tabelle 9

Oxazoline der Formel (I), G = 3-Pyridinyl



Bsp. Nr.	X ¹	X ²	R ⁶	R ⁵	phys. Daten
400	2-F	4-F	H	OCH ₂ CF ₃	¹⁹ F-NMR: -75,1, tr, CF ₃ , -105.4, m, ArF
401	2-F	5-F	H	OCH ₂ CF ₃	¹⁹ F-NMR: -74.3, CF ₃ ; -115.1, -118.7, ArF
402	2-F	H	H	OCH ₂ CF ₃	NMR, Smp. 101°C
403	2-CH ₃	H	H	OCH ₂ CF ₃	Öl, ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 2.67 (s, 3H, CH ₃); 4.24, 4.78, 5.48 (jedes dd, 1H, Oxazolin), 4.81 (q, 2H,

CH₂CF₃), 6.93, 8.35
(jedes d, 1H, PyH), 7.84
(dd, 1H, PyH); 7.52,
7.42 (jedes m, 2H,
C₆H₄); 7.91 (d, 1H,
MeC₆H₄), 7.2 - 7.4 (m,
3H, MeC₆H₄).
¹⁹F-NMR (CDCl₃,
CFCl₃): δ = -74.3

404	2-CH ₃	H	H	OCH ₂ CF ₃	
405	2-CH ₃	H	H	OnC ₃ H ₇	
406	2-Et	H	H	OCH ₂ CF ₃	
407	2-CH ₃	4-CH ₃	H	OCH ₂ CF ₃	
408	2-F	4-CH ₃	H	OCH ₂ CF ₃	
409	2-F	4-Cl	H	OCH ₂ CF ₃	
410	2-SCH ₃	H	H	OCH ₂ CF ₃	
411	2-OC ₂ H ₅	H	H	OCH ₂ CF ₃	
412	2-OCH ₃	H	H	OCH ₂ CF ₃	Öl, ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 3.97 (s, 3H, OCH ₃); 4.30, 4.80, 5.50 (jedes dd, 1H, Oxazolin); 4.84 (q, 2H, CH ₂ CF ₃); 6.95, 7.90, 8.37 (jedes dd, 1H, PyH); 7.46, 7.54 (jedes m, 2H, C ₆ H ₄); 7.0 - 7.08 (m, 2H, MeOC ₆ H ₄), 7.43 - 7.58 (m, 1H,

MeOC₆H₄), 7.87 (dd, 1H,
MeOC₆H₄).

¹⁹F-NMR (CDCl₃,
CFCl₃): δ = -74.3

B. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat lässt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexan als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 EO) als Emulgator.
- e) Ein Granulat lässt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 % und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 % und der des inerten Trägermaterials ca. 95 % des fertigen Granulats.

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1 : Wirkung auf die Spinnmilben *Tetranychus urticae*

Mit einer Vollpopulation von Spinnmilben (*Tetranychus urticae*) stark befallene Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) wurden mit einer wäßrigen Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates bis zum beginnenden Abtropfen besprüht. Die Mortalität aller Milbenstadien wurde nach 7 Tagen bestimmt. Bei einer Konzentration von 300 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) zeigten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 14, 18, 21, 31, 40, 41, 43, 44, 47, 51, 106, 152, und 153 eine 90-100 %ige Mortalität.

Beispiel 2 : Wirkung auf die Blattlaus *Aphis fabae*

Mit schwarzer Bohnenblattlaus (*Aphis fabae*) stark besetzte Ackerbohnen (*Vicia faba*) wurden mit einer wäßrigen Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates bis zum beginnenden Abtropfen besprüht. Die Mortalität der Blattläuse wurde nach 3 Tagen bestimmt. Bei einer Konzentration von 300 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) zeigten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 7, 8, 152 eine 90-100 %ige Mortalität.

Beispiel 3 : Wirkung auf die Schmetterlingslarve *Spodoptera littoralis*

Zehn L4-Larven des Ägyptischen Baumwollwurms (*Spodoptera littoralis*) wurden in eine Petrischalen gesetzt, deren Boden mit Filterpapier belegt war und ca. 5 ml Nährmedium enthielt. Filterpapier, Nährmedium und eingesetzte Larven wurden dann mit einer wäßrigen Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates besprüht. Anschließend wurde die Petrischale mit einem Deckel verschlossen. Nach 4 Tagen Lagerung bei ca. 23 °C wurde die Wirkung des Präparates auf die Larven

festgestellt. Bei einer Konzentration von 300 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 3, 4, 22, 105, 106 eine 90-100 %ige Mortalität der Larven.

Beispiel 4 : Wirkung auf das Ei-Larven-Stadium von *Heliiothis virescens*

Eine Petrischale, deren Boden mit Filterpapier belegt war und ca. 5 ml Nährmedium enthielt, wurde vorbereitet. Filterpapierstücke mit ca. 30, 24 Stunden alten Eier der Amerikanischen Tabakknospeneule (*Heliiothis virescens*) wurden für 5 Sekunden in einer wäßrigen Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates getaucht und anschließend in der Petrischale ausgelegt. Weitere 200 µl der wäßrigen Lösung wurden über das Nährmedium verteilt. Nach dem Verschließen der Petrischale wurde diese bei ca. 25 °C in einer Klimakammer gelagert. Nach 6 Tagen Lagerung wurde die Mortalität des Präparates auf die Eier und die evtl. hieraus geschlüpften Larven festgestellt. Bei einer Konzentration von 300 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 14, 17, 21, 22, 23, 34, 35, 39, 40, 43, 44, 106, eine 90-100 %ige Mortalität.

Beispiel 5 : Wirkung auf den Maiswurzelwurm *Diabrotica undecimpunctata*

Maissaatgut wurde unter Wasser 6 Stunden vorgekeimt, danach in 10 ml Glasröhrchen gegeben und mit je 2 ml Erde abgedeckt. Nach Zugabe von 1 ml Wasser blieben die Pflanzen bei 21 °C in den Glasröhrchen stehen bis zum Erreichen einer Wuchshöhe von ca. 3 cm. Dann wurden jeweils 10 L2-Larven des Maiswurzelwurms (*Diabrotica undecimpunctata*) in die Gläschen auf die Erde gegeben. Zwei Stunden danach wurde 1 ml einer wäßrigen Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates auf die Erdoberfläche in die Gläschen pipettiert. Nach 5 Tagen Standzeit unter Laborbedingungen bei 21 °C wurden Erde und Wurzelteile auf lebende *Diabrotica*-Larven durchsucht und die Mortalität festgestellt. Bei einer Konzentration von 300 ppm (bezogen auf den Gehalt an

Wirkstoff) zeigten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 2, 3, 5, 9, 19, 39, eine 100 %ige Mortalität bei den eingesetzten Versuchstieren.

Beispiel 6 : Wirkung gegen die Larven der Schafschmeißfliege *Lucilia cuprina*

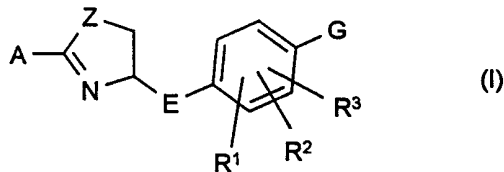
In einem Probengefäß wurden 20 frisch geschlüpfte Larven der Schafschmeißfliege, *Lucilia cuprina*, auf ein Larvennährmedium aus gemahlenem Schaffleisch gesetzt, welches die Prüfsubstanz in einer Konzentration von 100 ppm enthielt. Das Wachstum der Larven auf dem Nährmedium wird über 72 Stunden bis zur Larve 3 verfolgt. Bei einer Konzentration von 100 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) zeigten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 2, 3, 4, 5, 105, 106 eine 100%ige Mortalität bei den eingesetzten Fliegenlarven.

Beispiel 7 : Wirkung gegen Entwicklungsstadien des Katzenflohs, *Ctenocephalides felis*

Dem Larvennährmedium des Katzenflohs, bestehend aus Blutmehl und Quarzsand zu gleichen Teilen, wurde die Prüfsubstanz in einer Konzentration von 1000 ppm zugemischt. Auf das Medium wurden ca. 30 aus einer Zuchtkolonie frisch erhaltene Floheier verbracht. Zur Bewertung des Präparateffektes wurde der Schlupf der Flohlarven und deren Entwicklung zu Puppen und adulten Flöhen beobachtet. Die Prüfsubstanzen gemäß Beispiel Nr. 2, 3, 4 bewirkten eine Mortalität von 100 % .

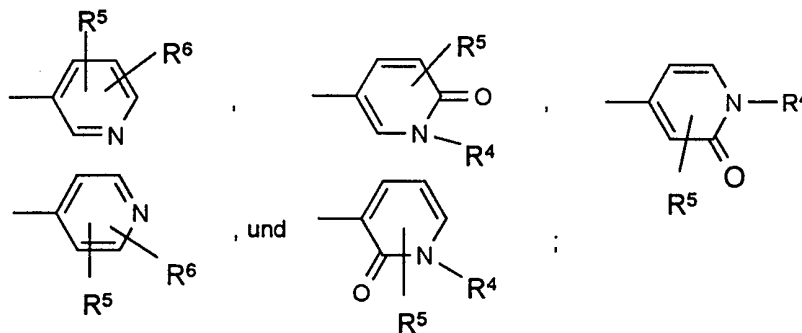
Patentansprüche:

1. 1,3-Oxazolin und 1,3-Thiazolin-Derivate der Formel (I),



worin die Symbole folgende Bedeutungen haben:

- A ist Phenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrazolyl oder Thienyl, wobei jede der genannten Gruppen gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste X substituiert ist;
- X ist gleich oder verschieden
- a) Halogen, Cyano, Nitro;
 - b) (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₄-C₈)-Cycloalkenyl, Phenyl,
- wobei die Reste der Gruppe b gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert sind;
- E ist eine Einfachbindung, (C₁-C₄)-Alkylen, -O-CH₂- oder -CH₂-O-;
- G ist ein Rest aus der Gruppe:



Z ist Sauerstoff oder Schwefel;

R¹, R² und R³ sind gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy oder Cyano;

R⁴ ist Wasserstoff oder eine Gruppe (C₁-C₈)Alkyl, (C₂-C₈)Alkenyl, (C₂-C₈)Alkynyl, (C₃-C₈)Cycloalkyl, (C₃-C₈)Cycloalkenyl, (C₄-C₁₀)Cycloalkyl-alkyl oder (C₇-C₁₂)Phenylalkyl, wobei jede der genannten Gruppen gegebenenfalls durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₃)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₃)Haloalkoxy, (C₁-C₃)Alkylthio, (C₃-C₈)Cycloalkyl, (C₇-C₁₂)Phenylalkoxy, (C₂-C₄)Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, (C₂-C₆)Monoalkyl- und (C₃-C₉)Dialkyl-aminocarbonyl, Cyano und Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist;

R⁵ und R⁶ sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, Halogen, Cyano, Formyl, (C₂-C₅)Alkylcarbonyl, (C₂-C₈)Alkoxycarbonyl, (C₃-C₉)Monoalkyl- und Dialkyl-aminocarbonyl,
- b) (C₁-C₈)Alkyl, (C₃-C₈)Cycloalkyl, (C₄-C₈)Cycloalkenyl, (C₁-C₈)Alkoxyalkyl, (C₁-C₈)Alkylthio, (C₁-C₈)Alkylsulfinyl, (C₁-C₈)Alkylsulfonyl, NR⁷R⁸, Phenyl, Phenoxy, (C₇-C₁₂)Phenylalkyl, (C₇-C₁₂)Phenylalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy-Derivate, Heterocyclyl(C₁-C₄)alkoxy, (C₃-C₁₂)Heterocyclylalkyl, wobei jede der Gruppen b gegebenenfalls durch

einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₃)Haloalkyl, (C₁-C₃)Alkoxy, (C₁-C₃)Haloalkoxy, (C₁-C₃)Alkylthio, NR⁷R⁸, Alkylcarbonyl (C₂-C₅), Alkoxycarbonyl (C₂-C₈), Monoalkyl- und Dialkylaminocarbonyl (C₃-C₉), Cyano und Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist;

- c) (C₁-C₈)Alkoxy, wobei jede der Gruppen c gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₃)Alkylthio, NR⁷R⁸, Alkylcarbonyl (C₂-C₅), Alkoxycarbonyl (C₂-C₈), Monoalkyl- und Dialkylaminocarbonyl (C₃-C₉), Cyano und Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist;
- d) R⁵ und R⁶ zusammen bilden einen Ring, der aus der Verknüpfung zweier unter b) genannten Gruppen hervorgeht, vorzugsweise (C₃-C₅)Alkylen, (C₂-C₄)Alkylenoxy, (C₁-C₃)Alkylendioxy, (C₂-C₄)Alkylenamino oder Alkylenthio(C₂-C₄);

R⁷ und R⁸ sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff;
- b) (C₁-C₈)Alkyl, (C₃-C₈)Cycloalkyl, (C₇-C₁₂)Phenylalkyl, (C₁-C₆)Alkylcarbonyl, (C₁-C₆)Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₃)Haloalkyl (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₃)Haloalkoxy, (C₁-C₃)Alkylthio, (C₁-C₃)Alkylamino, (C₁-C₃)Dialkylamino (C₃-C₈)Cycloalkyl, Cyano und Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert sind; oder
- c) R⁷ und R⁸ zusammen sind Alkylen (C₃-C₇), (C₃-C₇)Oxa-, Aza- oder Thiaalkylen, (C₃-C₇)Alkylencarbonyl oder (C₃-C₇)Alkylensulfonyl;
2. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

A ist Phenyl oder Pyridyl;

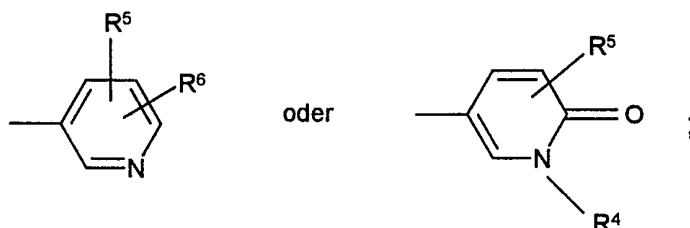
X ist

- a) Halogen, Cyano, Nitro oder
- b) (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkenyl, (C₁-C₄)-Alkynyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₄-C₈)-Cycloalkenyl,

wobei die Reste der Gruppe b gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert sind;

E ist eine Einfachbindung oder -CH₂- ;

G ist



Z ist Sauerstoff;

R¹, R², R³ sind H, Halogen, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy oder Cyano;

R⁴ ist H oder (C₁-C₈)-Alkyl, welches gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Haloalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, Cyano oder Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist;

R⁵, R⁶ sind

- a) H, Halogen, Cyano;

- b) (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₄-C₈)-Cycloalkenyl, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₈)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₈)-Alkylsulfonyl, (C₇-C₁₂)-Phenylkalkyl, (C₇-C₁₂)-Phenylalkoxy, (C₄-C₇)-Oxycycloalkyl oder C₄-C₇-Oxacycloalkenyl,
wobei die Gruppen b gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Haloalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio und Cyano substituiert sind; oder
- c) (C₁-C₈)-Alkoxy, welches gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₃)-Alkylthio und Cyano substituiert ist.

3. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

A ist Phenyl;

X ist Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₃)-Haloalkoxy;

E ist eine Einfachbindung;

G ist 3-Pyridyl;

Z ist Sauerstoff;

R¹, R², R³ sind H, Halogen, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy;

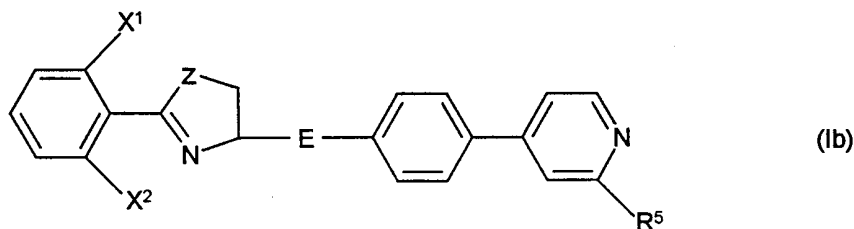
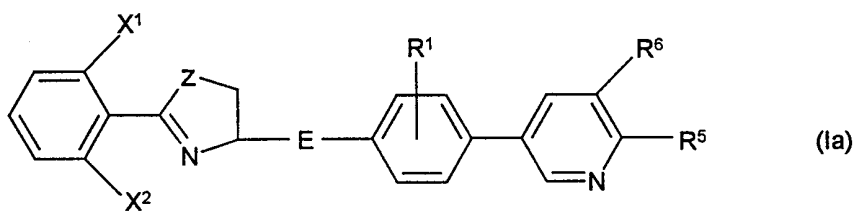
R^4 ist H oder (C₁-C₈)-Alkyl, welches gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Haloalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, Cyano oder Tri(C₁-C₄)alkylsilyl substituiert ist;

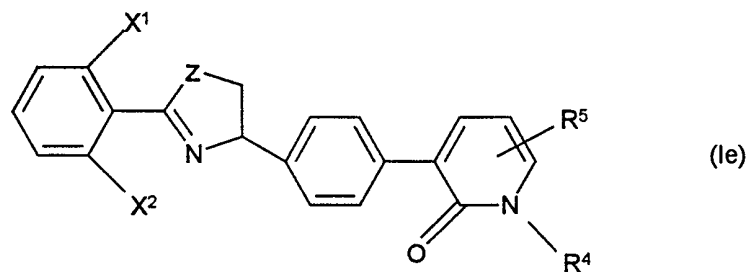
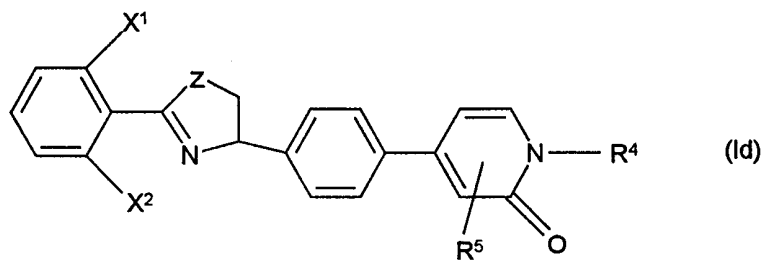
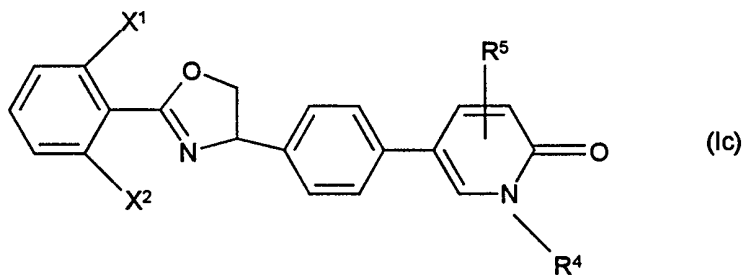
R^5 , R^6 sind

- a) H, Halogen, Cyano,
- b) (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₄-C₈)-Cycloalkenyl, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₈)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₈)-Alkylsulfonyl, (C₇-C₁₂)-Phenylkalkyl oder (C₇-C₁₂)-Phenylalkoxy,

wobei die Gruppen b gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl und Cyano substituiert sind.

4. Verbindungen der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, ausgewählt aus den Gruppen (Ia) bis (Ie):

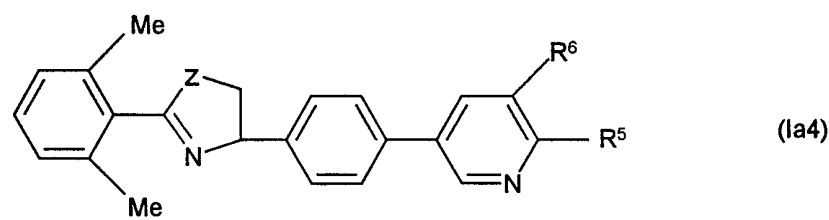
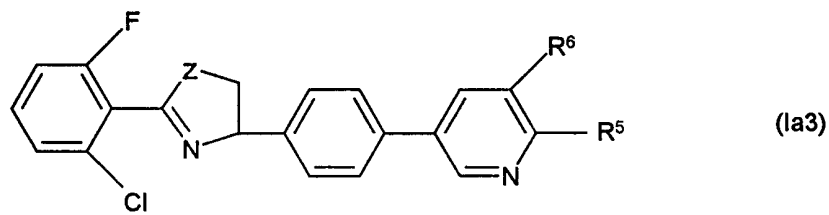
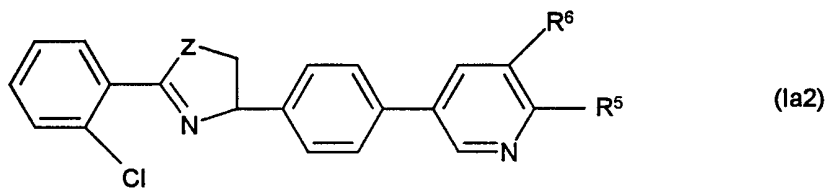
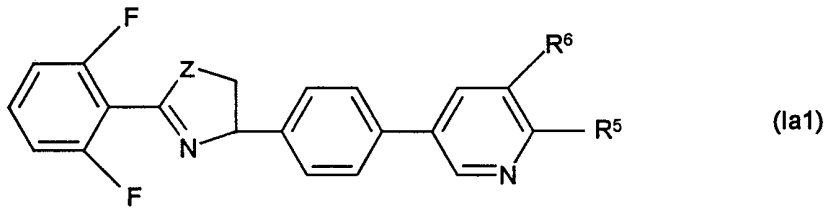




wobei die Symbole die in der Formel (I) in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben.

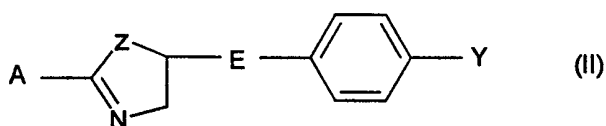
5. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 4, ausgewählt aus der Gruppe (Ia1) bis (Ia4):

78



wobei die Symbole die in der Formel (I) in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Halogen- und Perfluoralkylsulfonat-Verbindung der Formel (II),



worin

Y Cl, Br, I oder Perfluoralkylsulfonat bedeutet und

A, Z und E die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

unter Palladiumkatalyse mit einer metallorganische Verbindung der Formel (III),



worin

M eine B, Sn oder Zn-haltige Abgangsgruppe bedeutet und

G die in der Formel (I) in Anspruch (1) angegebenen Bedeutungen hat, umsetzt.

7. Pflanzenschutzmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens ein Formulierungsmittel.

8. Fungizides Mittel gemäß Anspruch 7, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Zusatz- oder Hilfsstoffen.

9. Insektizides, akarizides oder nematizides Mittel gemäß Anspruch 7, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der

Ansprüche 1 bis 5 zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Zusatz- oder Hilfsstoffen.

10. Pflanzenschutzmittel, enthaltend eine fungizid, insektizid, akarizid oder nematizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens einem weiteren Wirkstoff zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

11. Mittel zur Anwendung im Holzschutz oder als Konservierungsmittel in Dichtmassen, in Anstrichfarben, in Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohr- und Schneidölen, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zusammen mit den für diese Anwendungen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

12. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Mittel gemäß Anspruch 7, 9 oder 10 zur Anwendung als Tierarzneimittel.

13. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wirkstoff und die weiteren Zusätze zusammen gibt und in eine geeignete Anwendungsform bringt.

14. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Mittels gemäß einem der Ansprüche 7, 8, 10 und 11 als Fungizid.

15. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 7, 8 und 11 als Holzschutzmittel oder als Konservierungsmittel in Dichtmitteln, in Anstrichfarben, in Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohr- und Schneideölen.

16. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 7, 9 oder 10 zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und Nematoden.

17. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate oder auf Saatgut eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 7, 8, 10 und 11 appliziert.

18. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und Nematoden, bei welchem man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 7, 9 oder 10 appliziert.

19. Saatgut, behandelt oder beschichtet mit einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 7, 9 oder 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 99/03776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07D413/10 C07D417/10 C07D413/14 A01N43/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 04726 A (DU PONT DE NEMOURS) 16 February 1995 (1995-02-16) cited in the application page 23 -page 34; tables 1-5 -----	1,6-19

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 1999

Date of mailing of the international search report

28/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Francois, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03776

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9504726 A	16-02-1995	AU 675165 B	23-01-1997
		AU 7512894 A	28-02-1995
		BR 9407346 A	08-10-1996
		CN 1131945 A	25-09-1996
		EP 0712394 A	22-05-1996
		JP 9501426 T	10-02-1997
		NZ 271485 A	26-11-1996
		US 5686393 A	11-11-1997
		ZA 9405784 A	05-02-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03776

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D413/10 C07D417/10 C07D413/14 A01N43/74

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 04726 A (DU PONT DE NEMOURS) 16. Februar 1995 (1995-02-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 23 -Seite 34; Tabellen 1-5 -----	1,6-19

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Francois, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03776

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9504726 A	16-02-1995	AU 675165 B	23-01-1997
		AU 7512894 A	28-02-1995
		BR 9407346 A	08-10-1996
		CN 1131945 A	25-09-1996
		EP 0712394 A	22-05-1996
		JP 9501426 T	10-02-1997
		NZ 271485 A	26-11-1996
		US 5686393 A	11-11-1997
		ZA 9405784 A	05-02-1996
