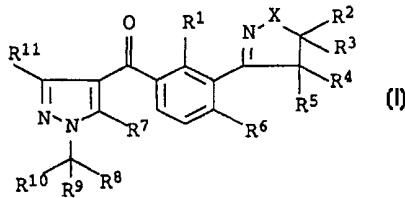




(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07D 413/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34273 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09413		Gunterstrasse 28, D-67069 Ludwigshafen (DE). WEST-PHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Zum Pfauturm 17, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283 Obriegheim (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)		
(30) Prioritätsdaten: 198 55 850.3 4. Dezember 1998 (04.12.98) DE 199 36 514.8 6. August 1999 (06.08.99) DE		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, 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).
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): NEIDLEIN, Ulf [DE/DE]; Brahmssstrasse 3, D-68165 Mannheim (DE). GÖTZ, Norbert [DE/DE]; Schöfferstrasse 25, D-67547 Worms (DE). BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstrasse 6a, D-67373 Dudenhofen (DE). VON DEYN, Wolfgang [DE/DE]; An der Bleiche 24, D-67435 Neustadt (DE). KUDIS, Steffen [DE/DE]; Spelzenstrasse 10, D-68167 Mannheim (DE). LANGEMANN, Klaus [DE/DE]; Goldbergstrasse 18, D-67551 Worms (DE). MAYER, Guido [DE/DE]; Gutleuthausstrasse 8, D-67433 Neustadt (DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Mandelring 74, D-67433 Neustadt (DE). WITSCHEL, Matthias [DE/DE]; Wittelsbachstrasse 81, D-67061 Ludwigshafen (DE). OTTEN, Martina [DE/DE];	<i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	

(54) Title: 3-(HETEROCYCLYL)-SUBSTITUTED BENZOYL PYRAZOLS

(54) Bezeichnung: 3-(HETEROCYCLYL)-SUBSTITUIERTE BENZOYL PYRAZOLE



(57) Abstract

The invention relates to 3-(heterocyclyl)-substituted benzoylpyrazols of formula (I), wherein the variables have the following meanings: X is O, NH or N-alkyl; R¹ is alkyl; R², R³, R⁴, R⁵ are hydrogen, alkyl or alkyl halide; R⁶ is halogen, nitro, alkyl halide, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, halogenalkylthio, alkylsulfonyl or halogenalkylsulfonyl; R⁷ is hydroxy, alkoxy, alkenyloxy, alkylsulfonyloxy, alkylcarbonyloxy, alkylthiocarbonyloxy, phenylsulfonyloxy or phenylcarbonyloxy, and the phenyl radical can be substituted; R⁸, R⁹ are alkyl; R¹⁰ is hydrogen or alkyl; and R¹¹ is hydrogen or alkyl; and to their agriculturally useable salts. The invention also relates to intermediate products and methods for producing the inventive compounds and to the use of these compounds or products containing them for combating undesirable plants.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft 3-(Heterocyclyl)-substituierte Benzoylpyrazole der Formel (I), in der die Variablen folgende Bedeutung haben: X O, NH oder N-Alkyl; R¹ Alkyl; R², R³, R⁴, R⁵ Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl; R⁶ Halogen, Nitro, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl; R⁷ Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylcarbonyloxy, Alkylthiocarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest substituiert sein kann; R⁸, R⁹ Alkyl; R¹⁰ Wasserstoff oder Alkyl; R¹¹ Wasserstoff oder Alkyl; sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze. Zwischenprodukte und Verfahren zu ihrer Herstellung; sowie die Verwendung dieser Verbindungen oder diese enthaltende Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

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	Aserbaidschan	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						

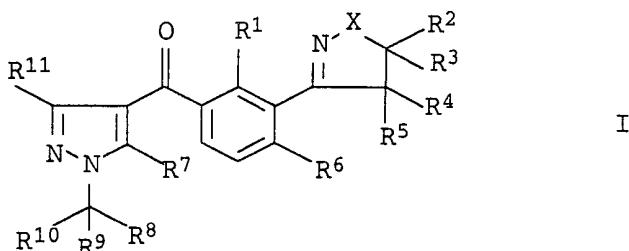
3 - (Heterocyclyl) - substituierte Benzoylpyrazole

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 3 - (Heterocyclyl) - substituierte Benzoylpyrazole der Formel I

10



15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X O, NH oder N(C₁-C₆-Alkyl);

20 R¹

C₁-C₆-Alkyl;

R², R³, R⁴, R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R⁶

Halogen, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl;

R⁷

30 Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-(Alkylthio)carbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substuenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen

35

kann:

Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

R⁸, R⁹

C₁-C₄-Alkyl;

40

R¹⁰

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome der Reste R⁸, R⁹ und R¹⁰ zusammen maximal 7 beträgt,

45 R¹¹

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

Außerdem betrifft die Erfindung Zwischenprodukte und Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, Mittel welche 5 diese enthalten sowie die Verwendung dieser Derivate oder diese enthaltende Mittel zur Schadpflanzenbekämpfung.

Aus der Literatur, beispielsweise aus WO 96/26206 und WO 98/31681 sind Pyrazol-4-yl-benzoylderivate bekannt.

10

Die herbiziden Eigenschaften der bisher bekannten Verbindungen sowie die Verträglichkeiten gegenüber Kulturpflanzen können jedoch nur bedingt befriedigen. Es lag daher dieser Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue, insbesondere herbizid wirksame, Ver-15 bindungen mit verbesserten Eigenschaften zu finden.

Demgemäß wurden die 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyra-
zole der Formel I sowie deren herbizide Wirkung gefunden.

20 Ferner wurden herbizide Mittel gefunden, die die Verbindungen I enthalten und eine sehr gute herbizide Wirkung besitzen. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit den Verbindungen I gefunden.

25

Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und liegen dann als Enantiomeren oder Diastereomerengemische vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren 30 als auch deren Gemische.

Die Verbindungen der Formel I können auch in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im allgemeinen kommen die 35 Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen, beziehungsweise Anionen, die herbizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.

40 Es kommen als Kationen, insbesondere Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium und Magnesium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, sowie Ammonium, wo- bei hier gewünschtenfalls ein bis vier Wasserstoffatome durch 45 C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Hydro-
xy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sein kön-
nen, vorzugsweise Ammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammo-

nium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-ylammonium, Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Trimethylbenzylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium und Sulfoxoniumionen,
5 vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionsalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat,
10 Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen von C₁-C₄-Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat.

Die für die Substituenten R¹-R¹¹ oder als Reste an Phenylringen
15 genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenwasserstoffketten, also alle Alkyl-, Alkylcarbo-nyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylcarbonyloxy-, (Alkylthio)carbonyloxy-, Alkylsulfonyloxy-, Alkylthio-, Halogen-
20 alkylthio-, Alkylsulfonyl-, Halogenalkylsulfonyl-, Alkenyl- und Alkenyloxy-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Sofern nicht anders angegeben tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.
25

Ferner bedeuten beispielsweise:

- C₁-C₄-Alkyl, sowie die Alkylteile von C₁-C₄-Alkylcarbonyl und C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy: z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethyl-ethyl;
- C₁-C₆-Alkyl, sowie die Alkylteile von C₁-C₆-Alkylcarbonyl und C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy: C₁-C₄-Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-3-methylpropyl;
- C₁-C₄-Halogenalkyl: einen C₁-C₄-Alkylrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl,

Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-difuormethyl, Brommethyl, Iodmethyl, 1-Fluorethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Iodethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluoroethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl und Nonafluorbutyl;

15 - C₁-C₄-Alkoxy: z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy;

- C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy;

- C₁-C₄-Halogenalkoxy: einen C₁-C₄-Alkoxyrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Bromdifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Brommethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropoxy, Heptafluorpropoxy, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethoxy, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethoxy, 1-(Brommethyl)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy und Nonafluorbutoxy;

- C₁-C₄-Alkylthio, sowie die Alkylthioeteile von C₁-C₄-(Alkylthio)carbonyloxy: z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;
- 5 - C₁-C₄-Halogenalkylthio: einen C₁-C₄-Alkylthiorest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Bromdifluormethylthio, 2-Fluorethylthio, 2-Chlorethylthio, 2-Bromethylthio, 2-Iodethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, Pentafluorethylthio, 15 2-Fluorpropylthio, 3-Fluorpropylthio, 2-Chlorpropylthio, 3-Chlorpropylthio, 2-Brompropylthio, 3-Brompropylthio, 2,2-Difluorpropylthio, 2,3-Difluorpropylthio, 2,3-Dichlorpropylthio, 3,3,3-Trifluorpropylthio, 3,3,3-Trichlorpropylthio, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylthio, Heptafluorpropylthio, 20 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylthio, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylthio, 1-(Brommethyl)-2-bromethylthio, 4-Fluorbutylthio, 4-Chlorbutylthio, 4-Brombutylthio und Nonafluorbutylthio;
- C₁-C₄-Alkylsulfonyl (C₁-C₄-Alkyl-S(=O)₂-), sowie die Alkylsulfonylteile von C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy: z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl und 1,1-Dimethylethylsulfonyl;
- 30 - C₁-C₆-Alkylsulfonyl, sowie die Alkylsulfonylteile von C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy: einen C₁-C₄-Alkylsulfonylrest wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentylsulfonyl, 1-Methylbutylsulfonyl, 2-Methylbutylsulfonyl, 3-Methylbutylsulfonyl, 1,1-Dimethylpropylsulfonyl, 1,2-Dimethylpropylsulfonyl, 35 2,2-Dimethylpropylsulfonyl, 1-Ethylpropylsulfonyl, Hexylsulfonyl, 1-Methylpentylsulfonyl, 2-Methylpentylsulfonyl, 3-Methylpentylsulfonyl, 4-Methylpentylsulfonyl, 1,1-Dimethylbutylsulfonyl, 1,2-Dimethylbutylsulfonyl, 1,3-Dimethylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylbutylsulfonyl, 2,3-Dimethylbutylsulfonyl, 40 3,3-Dimethylbutylsulfonyl, 1-Ethylbutylsulfonyl, 2-Ethylbutylsulfonyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfonyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfonyl;
- 45 - C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl: einen C₁-C₄-Alkylsulfonylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B.

Fluormethylsulfonyl, Difluormethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Chlordifluormethylsulfonyl, Bromdifluormethylsulfonyl, 2-Fluorethylsulfonyl, 2-Chlorethylsulfonyl, 2-Bromethylsulfonyl, 2-Iodethylsulfonyl, 2,2-Difluorethylsulfonyl,
5 2,2,2-Trifluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfonyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfonyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfonyl, Pentafluorethylsulfonyl, 2-Fluorpropylsulfonyl, 3-Fluorpropylsulfonyl, 2-Chlorpropylsulfonyl, 3-Chlorpropylsulfonyl, 2-Brompropylsulfonyl,
10 3-Brompropylsulfonyl, 2,2-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Dichlorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfonyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfonyl, Heptafluorpropylsulfonyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfonyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfonyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfonyl, 4-Fluorbutylsulfonyl, 4-Chlorbutylsulfonyl, 4-Brombutylsulfonyl und Nonafluorbutylsulfonyl;
15 - C₃-C₆-Alkenyloxy: z.B. Prop-1-en-1-yloxy, Prop-2-en-1-yloxy,
20 1-Methylethenyloxy, Buten-1-yloxy, Buten-2-yloxy, Buten-3-yloxy, 1-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, Penten-1-yloxy, Penten-2-yloxy, Penten-3-yloxy, Penten-4-yloxy, 1-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yloxy, 1,2-Dime-
25 thyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yloxy, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yloxy, Hex-1-en-1-yloxy, Hex-2-en-1-yloxy, Hex-3-en-1-yloxy, Hex-4-en-1-yloxy, Hex-5-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 3-Methyl-
30 pent-4-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy,
35 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy,
40 45

Betont seien diejenigen 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei

R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

bedeutet.

- Bevorzugt sind die 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X O;

R¹ C₁-C₄-Alkyl;
besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl;
insbesondere bevorzugt Methyl;

R², R³, R⁴, R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl,
Propyl, 1-Methylethyl, Fluormethyl oder Chlormethyl;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl
oder Chlormethyl;

R⁶ C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl;
besonders bevorzugt Methylthio, Ethylthio oder
1-Methyl-1-ethylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
1-Methylethylsulfonyl oder Propylsulfonyl;
insbesondere bevorzugt Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
1-Methylethylsulfonyl oder Propylsulfonyl;

R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-(Alkylthio)carbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

- besonders bevorzugt Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy,
 C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₄-Al-
 kylcarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcar-
 bonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztge-
 nannten Substituenten partiell oder vollständig
 5 halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der
 folgenden Gruppen tragen kann:
 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
 C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 10 R⁸, R⁹ C₁-C₄-Alkyl;
 besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Me-
 thyl-1-ethyl, Butyl, 1-Methyl-1-propyl und 2-Me-
 thyl-1-propyl;
- 15 R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
 besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl;
 insbesondere bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl;
- 20 R¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
 besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl;
- Insbesondere bevorzugt sind die 3-(Heterocyclyl)-substituierte
 25 Benzoylpyrazole der Formel I, wobei
- X O;
- R¹ C₁-C₄-Alkyl;
 besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl;
- 30 R⁶ C₁-C₄-Alkylsulfonyl;
 besonders bevorzugt Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
 1-Methyl-1-ethylsulfonyl oder Propylsulfonyl;
- 35 R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbo-
 nyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy,
 wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten
 40 Substituenten partiell oder vollständig haloge-
 niert sein kann und/oder eine bis drei der folgen-
 den Gruppen tragen kann:
 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
 C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
 besonders bevorzugt Hydroxy;
- 45 R⁸, R⁹ C₁-C₄-Alkyl;

10

R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

bedeuten.

5 Außerordentlich bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei

R⁸ C₂-C₄-Alkyl, z.B. Ethyl, 1-Methyl-1-ethyl, Propyl oder Butyl;

10

R⁹ C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl;

R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl;

15

bedeuten.

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei

20

R⁸ Methyl;

R⁹ C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl;

25

R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl;

bedeuten.

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-

30

substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei

R⁸, R⁹ Methyl;

R¹⁰ Wasserstoff;

35

bedeuten.

•

Ebenso bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X O;

R¹ C₁-C₄-Alkyl;

45

besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl;
insbesondere bevorzugt Methyl;

- R², R³, R⁴, R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl,
Propyl, 1-Methyl-1-ethyl, Chlormethyl oder Fluor-
methyl;
- 5 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl
oder Chlormethyl;
- R⁶ Halogen, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy
oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 10 besonders bevorzugt Halogen, wie Chlor oder Brom,
Nitro, C₁-C₂-Halogenalkyl, wie Difluormethyl oder
Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalk-
oxy, wie Difluormethoxy, Chlordifluormethoxy oder
Trifluormethoxy;
- 15 R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Al-
kylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-(Al-
kylthio)carbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phe-
nylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden
letztgenannten Substituenten partiell oder voll-
ständig halogeniert sein kann und/oder eine bis
drei der folgenden Gruppen tragen kann:
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 20 besonders bevorzugt Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy,
C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₄-Al-
kylcarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcar-
bonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztge-
nannten Substituenten partiell oder vollständig
halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der
folgenden Gruppen tragen kann:
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 25 R⁸, R⁹ C₁-C₄-Alkyl;
besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Me-
thyl-1-ethyl, Butyl, 1-Methyl-1-propyl und 2-Me-
thyl-1-propyl;
- 30 R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl;
insbesondere bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl;
- 35 R¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl;
- 40
- 45

Insbesondere bevorzugt sind die 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei

- X O;
5 R¹ C₁-C₄-Alkyl;
besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl;
insbesondere bevorzugt Methyl;
- 10 R⁶ Halogen, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy
oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
besonders bevorzugt Halogen, wie Chlor oder Brom,
Nitro, C₁-C₂-Halogenalkyl, wie Difluormethyl oder
Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalk-
oxy, wie Difluormethoxy;
- 15 R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbo-
nyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy,
wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten
20 Substituenten partiell oder vollständig haloge-
niert sein kann und/oder eine bis drei der folgen-
den Gruppen tragen kann:
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
25 besonders bevorzugt Hydroxy;
- R⁸, R⁹ C₁-C₄-Alkyl;
- 30 R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
bedeuten.
- Außerordentlich bevorzugt sind die 3-(Heterocyclyl)-substi-
tuierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei
- 35 R⁸ C₂-C₄-Alkyl, z.B. Ethyl, 1-Methyl-1-ethyl, Propyl
oder Butyl;
- R⁹ C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl;
- 40 R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder
Ethyl;
- bedeuten.
- 45

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-substituierte Benzoylpyrazole der Formel I, wobei

- 5 R⁸ Methyl;
- 10 R⁹ C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl;
- 15 R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl;
- 20 bedeuten.

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei

- 15 R⁸, R⁹ Methyl;
- 20 R¹⁰ Wasserstoff;
- 25 bedeuten.

- 20 • Ebenso bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 25 X N(C₁-C₆-Alkyl);
 besonders bevorzugt N-Methyl, N-Ethyl, N-(1-Methyl-1-ethyl) oder N-Propyl;
- 30 R¹ C₁-C₆-Alkyl;
 besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl;
 insbesondere bevorzugt Methyl;
- 35 R², R³, R⁴, R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
 besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methyl-1-ethyl, Fluormethyl oder Chlor-methyl;
 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Chlormethyl;
- 40 R⁶ Halogen, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl;
 besonders bevorzugt Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl, wie Difluormethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy oder Ethoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy,

14

- Chlordifluormethoxy oder Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio oder Ethylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wie Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, 1-Methyl-1-ethylsulfonyl oder Propylsulfonyl;
- 5
- R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-(Alkylthio)carbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:
- 10 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy; besonders bevorzugt Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:
- 15 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 20 25
- R⁸, R⁹ C₁-C₄-Alkyl; besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methyl-1-ethyl, Butyl, 1-Methyl-1-propyl und 2-Methyl-1-propyl;
- 30 R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl; insbesondere bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl;
- 35 R¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl;
- 40 Insbesondere bevorzugt sind die 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, wobei
- R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:
- 45 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,

C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
besonders bevorzugt Hydroxy;

- Ebenso bevorzugt sind die 3-(Heterocycl)-substituierten
 5 Benzoylpyrazole der Formel I, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X O;

10 R¹ C₁-C₄-Alkyl;
besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl;

R², R³, R⁴, R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
 15 besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R⁶ C₁-C₄-Alkylsulfonyl;
besonders bevorzugt Methylsulfonyl;

20 R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy,
C₁-C₄-(Alkylthio)carbonyloxy, Phenylsulfonyloxy
oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der
beiden letztgenannten Substituenten partiell oder
 25 vollständig halogeniert sein kann und/oder eine
bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
besonders bevorzugt Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest oder voll-
 30 ständig halogeniert sein kann und/oder ein bis
drei C₁-C₄-Halogenalkyl-Reste tragen kann;

R⁸, R⁹ C₁-C₄-Alkyl;

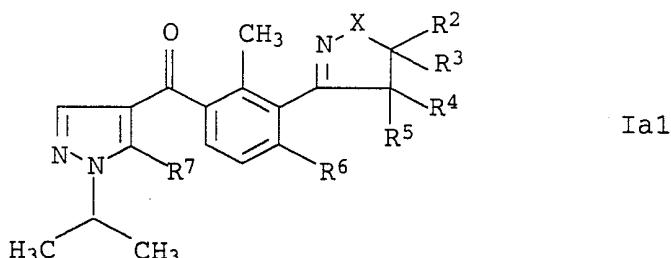
35 R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

Außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia1 (≡I mit R¹, R⁸, R⁹ = CH₃; R¹⁰, R¹¹ = H), insbesondere die Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 der Tabelle 1, wobei die Restdefinitionen X und R¹ bis R¹¹ nicht nur in Kombination miteinander, sondern auch jeweils für sich allein betrachtet für die erfindungsgemäßen Verbindungen eine besondere Bedeutung haben.

16

5



10

Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.1	O	H	H	H	H	SCH ₃	OH
Ia1.2	O	H	H	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.3	O	H	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.4	O	H	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.5	O	H	H	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.6	O	H	H	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.7	O	H	H	H	H	Cl	OH
Ia1.8	O	H	H	H	H	Br	OH
Ia1.9	O	H	H	H	H	NO ₂	OH
Ia1.10	O	H	H	H	H	CHF ₂	OH
Ia1.11	O	H	H	H	H	CF ₃	OH
Ia1.12	O	H	H	H	H	OCH ₃	OH
Ia1.13	O	H	H	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.14	O	H	H	H	H	OCHF ₂	OH
Ia1.15	O	H	H	H	H	OCF ₃	OH
Ia1.16	O	CH ₃	H	H	H	SCH ₃	OH
Ia1.17	O	CH ₃	H	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.18	O	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.19	O	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.20	O	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.21	O	CH ₃	H	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.22	O	CH ₃	H	H	H	Cl	OH
Ia1.23	O	CH ₃	H	H	H	Br	OH
Ia1.24	O	CH ₃	H	H	H	NO ₂	OH
Ia1.25	O	CH ₃	H	H	H	CHF ₂	OH
Ia1.26	O	CH ₃	H	H	H	CF ₃	OH
Ia1.27	O	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OH
Ia1.28	O	CH ₃	H	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.29	O	CH ₃	H	H	H	OCHF ₂	OH
Ia1.30	O	CH ₃	H	H	H	OCF ₃	OH
Ia1.31	O	H	H	CH ₃	H	SCH ₃	OH

Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.32	O	H	H	CH ₃	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.33	O	H	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.34	O	H	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.35	O	H	H	CH ₃	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.36	O	H	H	CH ₃	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.37	O	H	H	CH ₃	H	C1	OH
Ia1.38	O	H	H	CH ₃	H	Br	OH
Ia1.39	O	H	H	CH ₃	H	NO ₂	OH
Ia1.40	O	H	H	CH ₃	H	CHF ₂	OH
Ia1.41	O	H	H	CH ₃	H	CF ₃	OH
Ia1.42	O	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	OH
Ia1.43	O	H	H	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.44	O	H	H	CH ₃	H	OCHF ₂	OH
Ia1.45	O	H	H	CH ₃	H	OCF ₃	OH
Ia1.46	O	CH ₃	CH ₃	H	H	SCH ₃	OH
Ia1.47	O	CH ₃	CH ₃	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.48	O	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.49	O	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.50	O	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.51	O	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.52	O	CH ₃	CH ₃	H	H	C1	OH
Ia1.53	O	CH ₃	CH ₃	H	H	Br	OH
Ia1.54	O	CH ₃	CH ₃	H	H	NO ₂	OH
Ia1.55	O	CH ₃	CH ₃	H	H	CHF ₂	OH
Ia1.56	O	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	OH
Ia1.57	O	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OH
Ia1.58	O	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.59	O	CH ₃	CH ₃	H	H	OCHF ₂	OH
Ia1.60	O	CH ₃	CH ₃	H	H	OCF ₃	OH
Ia1.61	O	CH ₃	H	CH ₃	H	SCH ₃	OH
Ia1.62	O	CH ₃	H	CH ₃	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.63	O	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.64	O	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.65	O	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.66	O	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.67	O	CH ₃	H	CH ₃	H	C1	OH
Ia1.68	O	CH ₃	H	CH ₃	H	Br	OH
Ia1.69	O	CH ₃	H	CH ₃	H	NO ₂	OH
Ia1.70	O	CH ₃	H	CH ₃	H	CHF ₂	OH

Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.71	O	CH ₃	H	CH ₃	H	CF ₃	OH
Ia1.72	O	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	OH
5 Ia1.73	O	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.74	O	CH ₃	H	CH ₃	H	OCHF ₂	OH
Ia1.75	O	CH ₃	H	CH ₃	H	OCF ₃	OH
10 Ia1.76	O	H	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	OH
Ia1.77	O	H	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.78	O	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.79	O	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
15 Ia1.80	O	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.81	O	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
20 Ia1.82	O	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	OH
Ia1.83	O	H	H	CH ₃	CH ₃	Br	OH
Ia1.84	O	H	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OH
Ia1.85	O	H	H	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	OH
25 Ia1.86	O	H	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	OH
Ia1.87	O	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OH
Ia1.88	O	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.89	O	H	H	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	OH
30 Ia1.90	O	H	H	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	OH
Ia1.91	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SCH ₃	OH
Ia1.92	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.93	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OH
35 Ia1.94	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.95	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.96	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.97	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl	OH
40 Ia1.98	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Br	OH
Ia1.99	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	NO ₂	OH
Ia1.100	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CHF ₂	OH
Ia1.101	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CF ₃	OH
Ia1.102	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OH
45 Ia1.103	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.104	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCHF ₂	OH
Ia1.105	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCF ₃	OH
Ia1.106	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	OH
Ia1.107	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.108	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.109	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH

Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.110	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.111	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
5 Ia1.112	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	OH
Ia1.113	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Br	OH
Ia1.114	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OH
10 Ia1.115	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	OH
Ia1.116	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	OH
15 Ia1.117	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OH
Ia1.118	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.119	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	OH
20 Ia1.120	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	OH
Ia1.121	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	OH
Ia1.122	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.123	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.124	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
25 Ia1.125	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.126	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.127	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	OH
Ia1.128	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	OH
30 Ia1.129	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OH
Ia1.130	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	OH
Ia1.131	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃	OH
Ia1.132	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OH
35 Ia1.133	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.134	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	OH
Ia1.135	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	OH
Ia1.136	O	CH ₂ Cl	H	H	H	SCH ₃	OH
40 Ia1.137	O	CH ₂ Cl	H	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.138	O	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.139	O	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.140	O	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.141	O	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
45 Ia1.142	O	CH ₂ Cl	H	H	H	Cl	OH
Ia1.143	O	CH ₂ Cl	H	H	H	Br	OH
Ia1.144	O	CH ₂ Cl	H	H	H	NO ₂	OH
Ia1.145	O	CH ₂ Cl	H	H	H	CHF ₂	OH
Ia1.146	O	CH ₂ Cl	H	H	H	CF ₃	OH
50 Ia1.147	O	CH ₂ Cl	H	H	H	OCH ₃	OH
Ia1.148	O	CH ₂ Cl	H	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH

Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.149	O	CH ₂ Cl	H	H	H	OCHF ₂	OH
Ia1.150	O	CH ₂ Cl	H	H	H	OCF ₃	OH
5 Ia1.151	NCH ₃	H	H	H	H	SCH ₃	OH
Ia1.152	NCH ₃	H	H	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.153	NCH ₃	H	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.154	NCH ₃	H	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
10 Ia1.155	NCH ₃	H	H	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.156	NCH ₃	H	H	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.157	NCH ₃	H	H	H	H	Cl	OH
Ia1.158	NCH ₃	H	H	H	H	Br	OH
15 Ia1.159	NCH ₃	H	H	H	H	NO ₂	OH
Ia1.160	NCH ₃	H	H	H	H	CHF ₂	OH
Ia1.161	NCH ₃	H	H	H	H	CF ₃	OH
Ia1.162	NCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OH
Ia1.163	NCH ₃	H	H	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH
20 Ia1.164	NCH ₃	H	H	H	H	OCHF ₂	OH
Ia1.165	NCH ₃	H	H	H	H	OCF ₃	OH
Ia1.166	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	SCH ₃	OH
Ia1.167	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
25 Ia1.168	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.169	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.170	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.171	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
30 Ia1.172	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl	OH
Ia1.173	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	Br	OH
Ia1.174	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	NO ₂	OH
Ia1.175	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	CHF ₂	OH
35 Ia1.176	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	CF ₃	OH
Ia1.177	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OH
Ia1.178	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.179	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	OCHF ₂	OH
Ia1.180	NCH ₃	CH ₃	H	H	H	OCF ₃	OH
40 Ia1.181	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	SCH ₃	OH
Ia1.182	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.183	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.184	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
45 Ia1.185	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.186	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.187	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	Cl	OH

Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.188	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	Br	OH
Ia1.189	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	NO ₂	OH
5 Ia1.190	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	CHF ₂	OH
Ia1.191	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	CF ₃	OH
10 Ia1.192	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	OH
Ia1.193	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	OH
15 Ia1.194	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	OCHF ₂	OH
Ia1.195	NCH ₃	H	H	CH ₃	H	OCF ₃	OH
20 Ia1.196	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SCH ₃	OH
Ia1.197	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
25 Ia1.198	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.199	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.200	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.201	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
30 Ia1.202	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	OH
Ia1.203	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Br	OH
Ia1.204	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	NO ₂	OH
Ia1.205	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CHF ₂	OH
35 Ia1.206	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	OH
Ia1.207	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OH
Ia1.208	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.209	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OCHF ₂	OH
40 Ia1.210	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OCF ₃	OH
Ia1.211	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	SCH ₃	OH
Ia1.212	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.213	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.214	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
45 Ia1.215	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.216	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.217	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Cl	OH
Ia1.218	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Br	OH
Ia1.219	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	NO ₂	OH
Ia1.220	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CHF ₂	OH
Ia1.221	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CF ₃	OH
Ia1.222	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	OH
Ia1.223	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.224	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	OCHF ₂	OH
45 Ia1.225	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	OCF ₃	OH
Ia1.226	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	OH

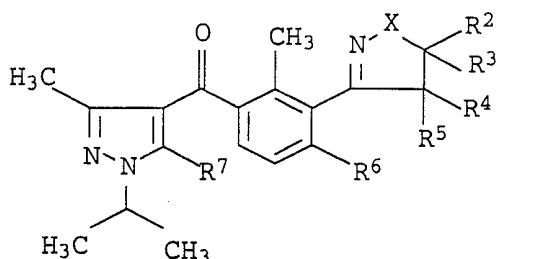
Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.227	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.228	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.229	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.230	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.231	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.232	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	C1	OH
Ia1.233	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	Br	OH
Ia1.234	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OH
Ia1.235	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	OH
Ia1.236	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	OH
Ia1.237	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OH
Ia1.238	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.239	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	OH
Ia1.240	NCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	OH
Ia1.241	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SCH ₃	OH
Ia1.242	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.243	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.244	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.245	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.246	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.247	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C1	OH
Ia1.248	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Br	OH
Ia1.249	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	NO ₂	OH
Ia1.250	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CHF ₂	OH
Ia1.251	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CF ₃	OH
Ia1.252	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OH
Ia1.253	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.254	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCHF ₂	OH
Ia1.255	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCF ₃	OH
Ia1.256	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	OH
Ia1.257	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.258	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.259	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.260	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.261	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.262	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C1	OH
Ia1.263	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Br	OH
Ia1.264	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OH
Ia1.265	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	OH

Nr.	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Ia1.266	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	OH
Ia1.267	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OH
5 Ia1.268	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.269	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	OH
Ia1.270	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	OH
Ia1.271	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	OH
10 Ia1.272	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.273	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.274	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
Ia1.275	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.276	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
15 Ia1.277	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	OH
Ia1.278	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	OH
Ia1.279	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OH
Ia1.280	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	OH
20 Ia1.281	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃	OH
Ia1.282	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OH
Ia1.283	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.284	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	OH
25 Ia1.285	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	OH
Ia1.286	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	SCH ₃	OH
Ia1.287	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	SCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.288	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH
Ia1.289	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OH
30 Ia1.290	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
Ia1.291	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	OH
Ia1.292	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	Cl	OH
Ia1.293	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	Br	OH
35 Ia1.294	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	NO ₂	OH
Ia1.295	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	CHF ₂	OH
Ia1.296	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	CF ₃	OH
Ia1.297	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	OCH ₃	OH
40 Ia1.298	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	OCH ₂ CH ₃	OH
Ia1.299	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	OCHF ₂	OH
Ia1.300	NCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H	OCF ₃	OH

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia2, insbesondere die Verbindungen Ia2.1 bis Ia2.300, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R¹¹ für Methyl steht.

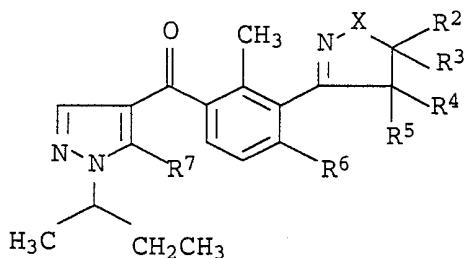
24

5



Ia2

15



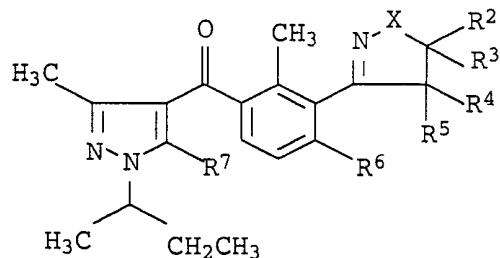
Ia3

20

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia3, insbesondere die Verbindungen Ia3.1 bis Ia3.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R⁸ für Ethyl steht.

25

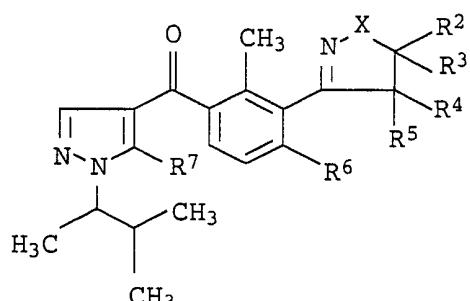
30



Ia4

40

45



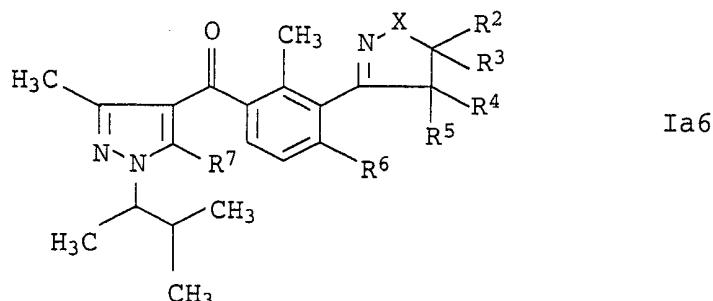
Ia5

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia5, insbesondere die Verbindungen Ia5.1 bis Ia5.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R⁸ für 1-Methyl-1-ethyl steht.

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia6, insbesondere die Verbindungen Ia6.1 bis Ia6.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R⁸ für 1-Methyl-1-ethyl und R¹¹ für Methyl stehen.

5

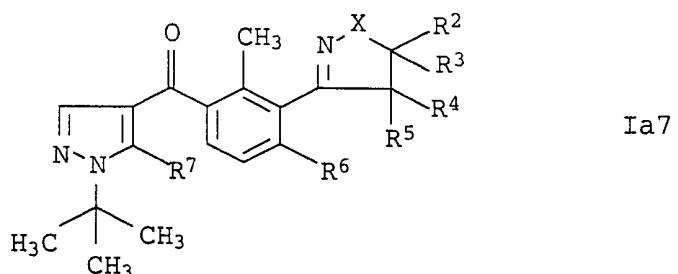
10



Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia7, insbesondere die Verbindungen Ia7.1 bis Ia7.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R¹⁰ für Methyl steht.

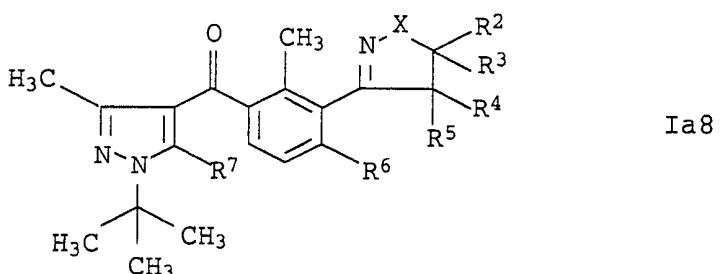
20

25



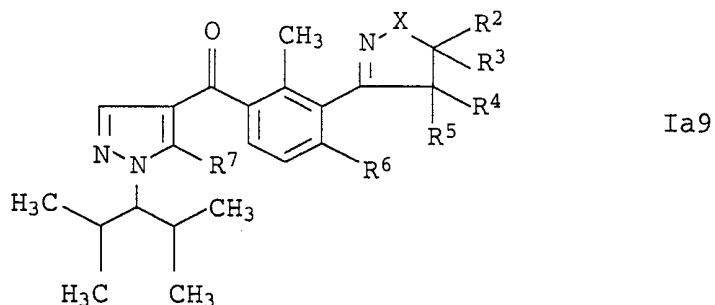
30

35



Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia9, insbesondere die Verbindungen Ia9.1 bis Ia9.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R⁸ und R⁹ für 1-Methyl-1-ethyl stehen.

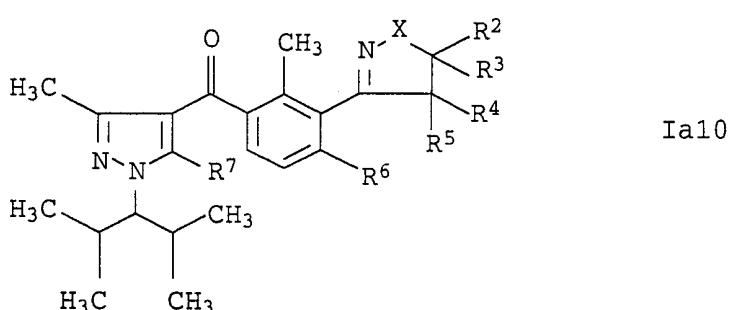
5



Ia9

10 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia10, insbesondere die Verbindungen Ia10.1 bis Ia10.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R⁸ und R⁹ für 1-Methyl-1-ethyl und R¹¹ für Methyl stehen.

15

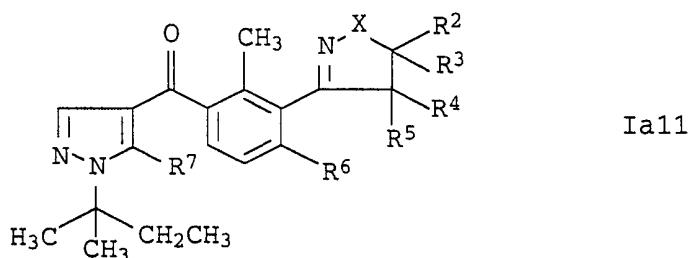


Ia10

20

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia11, insbesondere die Verbindungen Ia11.1 bis Ia11.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R⁸ für Ethyl und R¹⁰ für Methyl stehen.

30

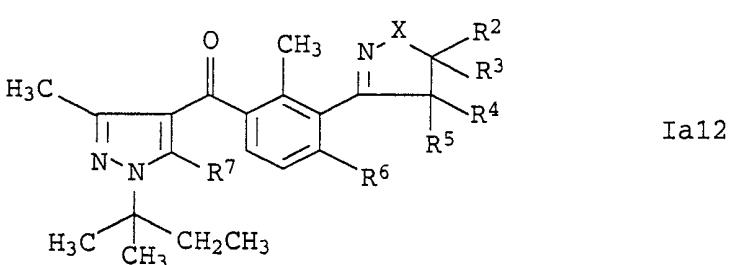


Ia11

35

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia12, insbesondere die Verbindungen Ia12.1 bis Ia12.300, die sich von den Verbindungen Ia1.1 bis Ia1.300 dadurch unterscheiden, daß R⁸ für Ethyl und R¹⁰ und R¹¹ für Methyl stehen.

40



Ia12

45

Die 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I, sind auf verschiedene Art und Weise erhältlich, beispielsweise nach folgenden Verfahren.

5 Verfahren A:

Durch Umsetzung von Pyrazolen der Formel II mit einer aktivierten Benzoësäure III α oder einer Benzoësäure III β , die vorzugsweise in situ aktiviert wird, zu dem entsprechenden Acylierungsprodukt IV 10 und anschließende Umlagerung erhält man Verbindungen der Formel I mit R⁷ = OH.

15

20

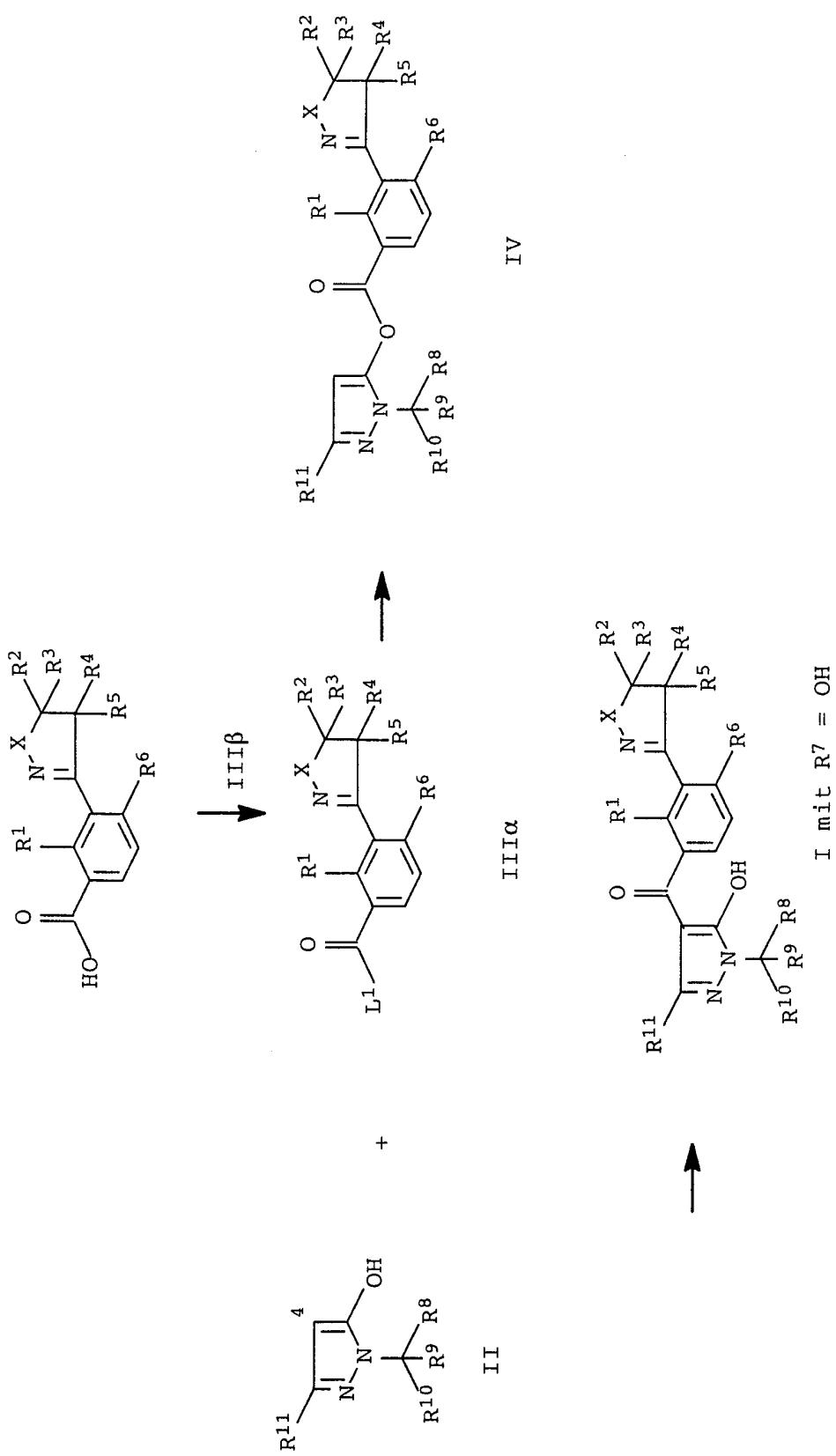
25

30

35

40

45



L¹ steht für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe, wie Halogen z.B. Brom, Chlor, Hetaryl, z.B. Imidazolyl, Pyridyl, Carboxylat, z.B. Acetat, Trifluoracetat etc.

5

Die aktivierte Benzoësäure kann direkt eingesetzt werden, wie im Fall der Benzoylhalogenide oder in situ erzeugt werden, z.B. mit Dicyclohexylcarbodiimid, Triphenylphosphin/Azodicarbonsäureester, 2-Pyridindisulfid/Triphenylphosphin, Carbonyldiimidazol etc.

10

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Acylierungsreaktion in Gegenwart einer Base auszuführen. Die Reaktanden und die Hilfsbase werden dabei zweckmäßigerweise in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein geringer Überschuß der Hilfsbase z.B. 1,2 bis 15 1,5 Moläquivalente, bezogen auf II, kann unter Umständen vorteilhaft sein.

Als Hilfsbasen eignen sich tertiäre Alkylamine, Pyridin oder Alkalimetallcarbonate. Als Lösungsmittel können z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxan, polare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Ester wie 25 Essigsäureethylester oder Gemische hiervon verwendet werden.

Werden Benzoylhalogenide als aktivierte Carbonsäurekomponente eingesetzt, so kann es zweckmäßig sein, bei Zugabe dieses Reaktionspartners die Reaktionsmischung auf 0 - 10°C abzukühlen. Anschließend röhrt man bei 20 - 100°C, vorzugsweise bei 25 - 50°C, bis die Umsetzung vollständig ist. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen, das Wertprodukt extrahiert. Als Lösungsmittel eignen sich hierfür besonders Methylenchlorid, Diethylether, Dimethoxyethan und Essigsäureethylester. Nach Trocknen der organischen Phase und Entfernen des Lösungsmittels kann der rohe Ester ohne weitere Reinigung zur Umlagerung eingesetzt werden.

Die Umlagerung der Ester zu den Verbindungen der Formel I erfolgt 40 zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 40°C in einem Lösungsmittel und in Gegenwart einer Base sowie gegebenenfalls mit Hilfe einer Cyanoverbindung als Katalysator.

Als Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Dioxan, Essigsäureethylester, Dimethoxyethan, Toluol oder Gemische hiervon verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Acetonitril und Dioxan.

5

Geeignete Basen sind tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin oder Alkalicarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, die vorzugsweise in äquimolarer Menge oder bis zu einem vierfachen Überschuß, bezogen auf den Ester, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Triethylamin oder Alkalicarbonate verwendet, vorzugsweise in doppelt äquimolaren Verhältnis in Bezug auf den Ester.

10 Als Cyanoverbindungen kommen anorganische Cyanide, wie Natriumcyanid, Kaliumcyanid und organische Cyanoverbindungen, wie 15 Acetoncyanhydrin, Trimethylsilylcyanid in Betracht. Sie werden in einer Menge von 1 bis 50 Molprozent, bezogen auf den Ester, eingesetzt. Vorzugsweise werden Acetoncyanhydrin oder Trimethylsilylcyanid, z.B. in einer Menge von 5 bis 15, vorzugsweise 10 Molprozent, bezogen auf den Ester, eingesetzt.

20

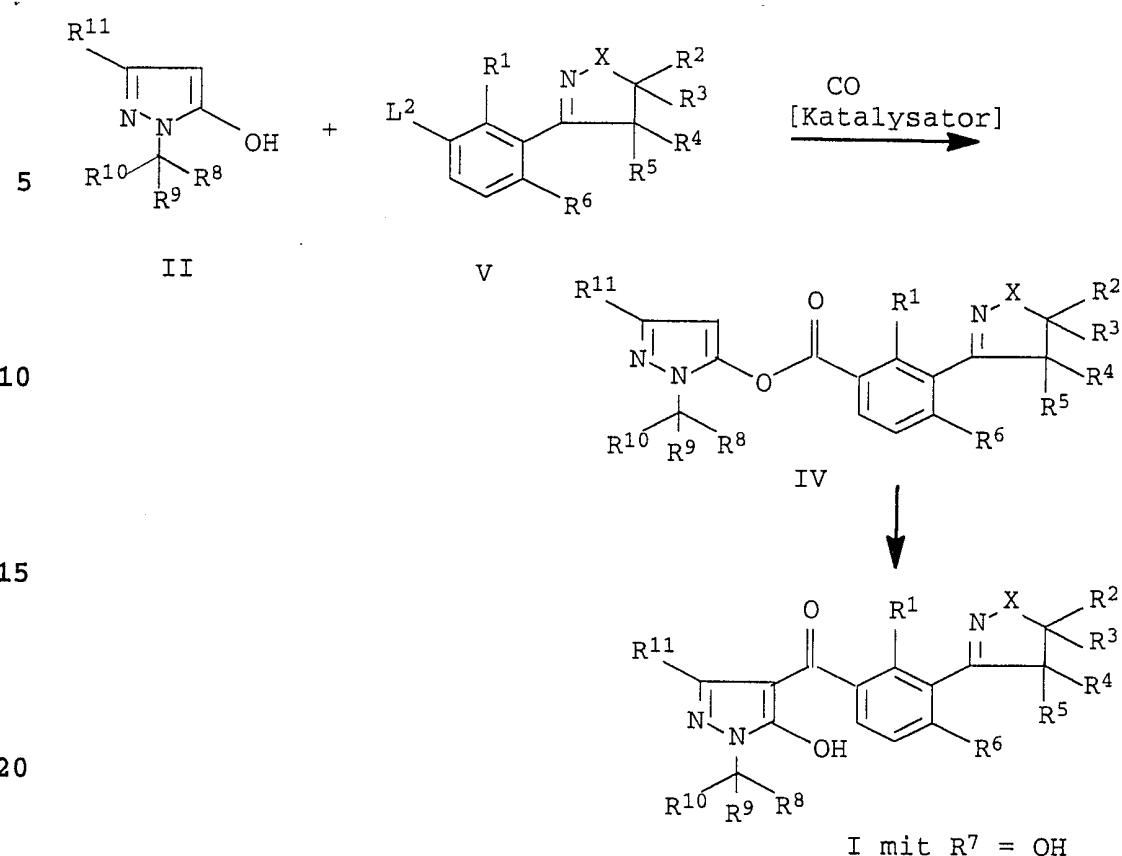
Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Das Reaktionsgemisch wird z.B. mit verdünnter Mineralsäure, wie 5 %ige Salzsäure oder Schwefelsäure, angesäuert, mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid, Essigsäureethyl-25 ester extrahiert. Der organische Extrakt kann mit 5-10%iger Alkalicarbonatlösung, z.B. Natriumcarbonat-, Kaliumcarbonatlösung extrahiert werden. Die wäßrige Phase wird angesäuert und der sich bildende Niederschlag abgesaugt und/oder mit Methylenchlorid oder Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet und eingeengt. 30 (Beispiele für die Darstellung von Estern von Hydroxypyrazolen und für die Umlagerung der Ester sind z.B. in EP-A 282 944 und US 4 643 757 genannt).

Es ist aber auch möglich, das "Acylierungsprodukt" IV in situ zu 35 erzeugen, indem man ein Pyrazol der Formel II, oder ein Alkali-salz hiervon, mit einem 3-(Heterocyclyl)-benzol-Derivat der Formel V in Gegenwart von Kohlenmonoxid, eines Katalysators sowie einer Base, umsetzt.

40

45

31



L² steht für eine Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Chlor, Brom oder
25 Iod, oder Sulfonat wie Mesylat oder Triflat; bevorzugt sind Brom
oder Triflat.

Das "Acylierungsprodukt" IV reagiert ggf. direkt zu dem
30 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazol der Formel I ab.

Als Katalysatoren eignen sich Palladiumligandkomplexe, in denen
das Palladium in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, metallisches
Palladium, das gegebenenfalls auf einen Träger aufgezogen wurde,
und vorzugsweise Palladium(II)salze. Die Umsetzung mit Palla-
35 dium(II)salzen und metallischem Palladium wird vorzugsweise in
Gegenwart von Komplexliganden durchgeführt.

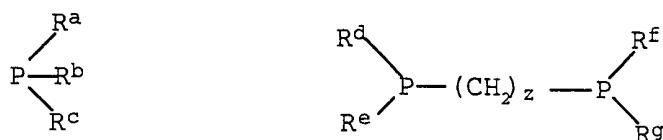
Als Palladium(0)ligandkomplex kommt beispielsweise Tetrakis(tri-
40 phenylphosphan)palladium in Frage.

Metallisches Palladium ist vorzugsweise auf einen inerten Träger
wie beispielsweise Aktivkohle, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid,
Bariumsulfat oder Calciumcarbonat aufgezogen. Die Reaktion wird
vorzugsweise in Gegenwart von Komplexliganden wie beispielsweise
45 Triphenylphosphan durchgeführt.

Als Palladium(II)salze eignen sich beispielsweise Palladiumacetat und Palladiumchlorid. Bevorzugt wird in Gegenwart von Komplexliganden wie beispielsweise Triphenylphosphan gearbeitet.

- 5 Geeignete Komplexliganden für die Palladiumligandkomplexe, bzw. in deren Gegenwart die Umsetzung mit metallischem Palladium oder Palladium(II)salzen vorzugsweise ausgeführt wird, sind tertiäre Phosphane, deren Struktur durch folgende Formeln wiedergegeben wird:

10



- 15 wobei z die Zahlen 1 bis 4 bedeutet und die Reste Ra bis Rg für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Aryl-C₁-C₂-alkyl oder vorzugsweise Aryl stehen. Aryl steht beispielsweise für Naphthyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl wie beispielsweise 2-Tolyl und insbesondere für unsubstituiertes Phenyl.

20

- Die Herstellung der komplexen Palladiumsalze kann in an sich bekannter Weise ausgehend von kommerziell erhältlichen Palladiumsalzen wie Palladiumchlorid oder Palladiumacetat und den entsprechenden Phosphanen wie z.B. Triphenylphosphan oder 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan erfolgen. Ein Großteil der komplexierten Palladiumsalze ist auch kommerziell erhältlich. Bevorzugte Palladiumsalze sind [(R)(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphano)-1,1'-binaphthyl]palladium(II)chlorid, Bis(triphenylphosphan)palladium(II)acetat und insbesondere Bis(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid.

Der Palladiumkatalysator wird in der Regel in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Mol%, bevorzugt 1-3 Mol%, eingesetzt.

- 35 Als Basen kommen tertiäre Amine wie beispielsweise N-Methylpiperidin, Ethyldiisopropylamin, 1,8-Bisdimethylaminonaphthalin oder insbesondere Triethylamin in Betracht. Ebenso eignen sich Alkalicarbonat, wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat. Aber auch Gemische von Kaliumcarbonat und Triethylamin sind geeignet.

40

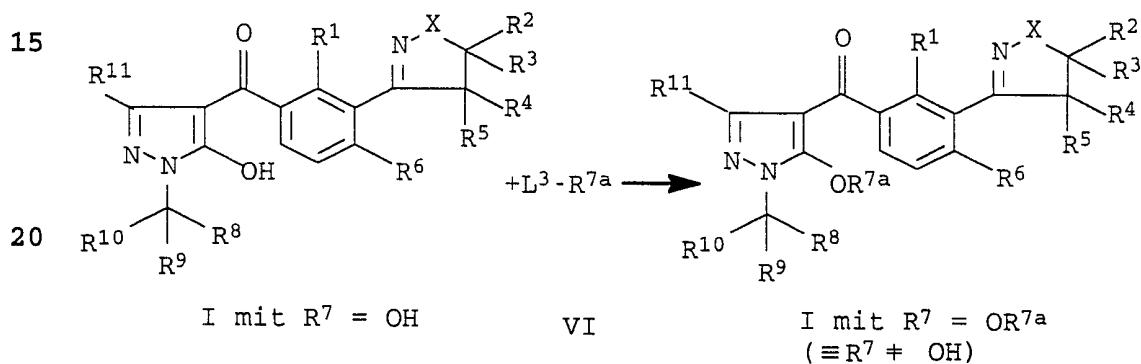
- In der Regel werden 2 bis 4 Moläquivalente, insbesondere 2 Moläquivalente, des Alkalicarbonats, sowie 1 bis 4 Moläquivalente, insbesondere 2 Moläquivalente des tertiären Amins bezogen auf das 3-(Heterocylyl)-benzol-Derivate der Formel V eingesetzt.

45

Als Lösungsmittel können Nitrile wie Benzonitril und Acetonitril, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Tetra-C₁-C₄-alkyl-harnstoffe oder N-Methylpyrrolidon und vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Methyl-tert.-butylether dienen. Insbesondere werden Ether wie 1,4-Dioxan und Dimethoxyethan als Lösungsmittel bevorzugt.

Verfahren B:

- 10 Verbindungen der Formel I mit $R^7 \neq$ Hydroxy werden durch Umsetzung von Verbindungen der Formel I mit $R^7 =$ Hydroxy mit Alkylierungsmitteln, Sulfonylierungsmittel bzw. Acylierungsmitteln $L^3\text{-}R^{7a}$ (VI) erhalten.



- 25 L³ steht für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe, wie Halogen, z.B. Brom oder Chlor, Acyloxy z.B. Acetyloxy, Ethylcarbonyloxy, oder Alkylsulfonyloxy, z.B. Methylsulfonyloxy oder Trifluormethylsulfonyloxy;

30 R^{7a} steht für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-(Alkylthio)carbonyl, Phenylsulfonyl oder Phenylcarbonyl, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:

35 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

Die Verbindungen der Formel VI können direkt eingesetzt werden, wie z.B. im Fall der Sulfonsäurehalogenide, Sulfonsäureanhydride oder in situ erzeugt werden, z.B. aktivierte Sulfonsäuren (mittels Sulfonsäure und Dicyclohexylcarbonyldiimid, Carbonyldiimidazol etc.).

Die Ausgangsverbindungen werden in der Regel im äquimolaren
45 Verhältnis eingesetzt. Es kann aber auch von Vorteil sein, die
eine oder andere Komponente im Überschuß einzusetzen.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchzuführen. Die Reaktanden und die Hilfsbase werden dabei zweckmäßigerweise in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der Hilfsbase z.B. 1,5 bis 3 Moläquivalente, bezogen auf I, kann unter Umständen vorteilhaft sein.

Als Hilfsbasen eignen sich tertiäre Alkylamine, wie Triethylamin, Pyridin, Alkalimetallcarbonate, z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Alkalimetallhydride, z.B. Natriumhydrid. Bevorzugt verwendet werden Triethylamin und Pyridin.

Als Lösungsmittel kommen z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, polare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Ester, wie Essigsäureethylester, oder Gemische hiervon in Betracht.

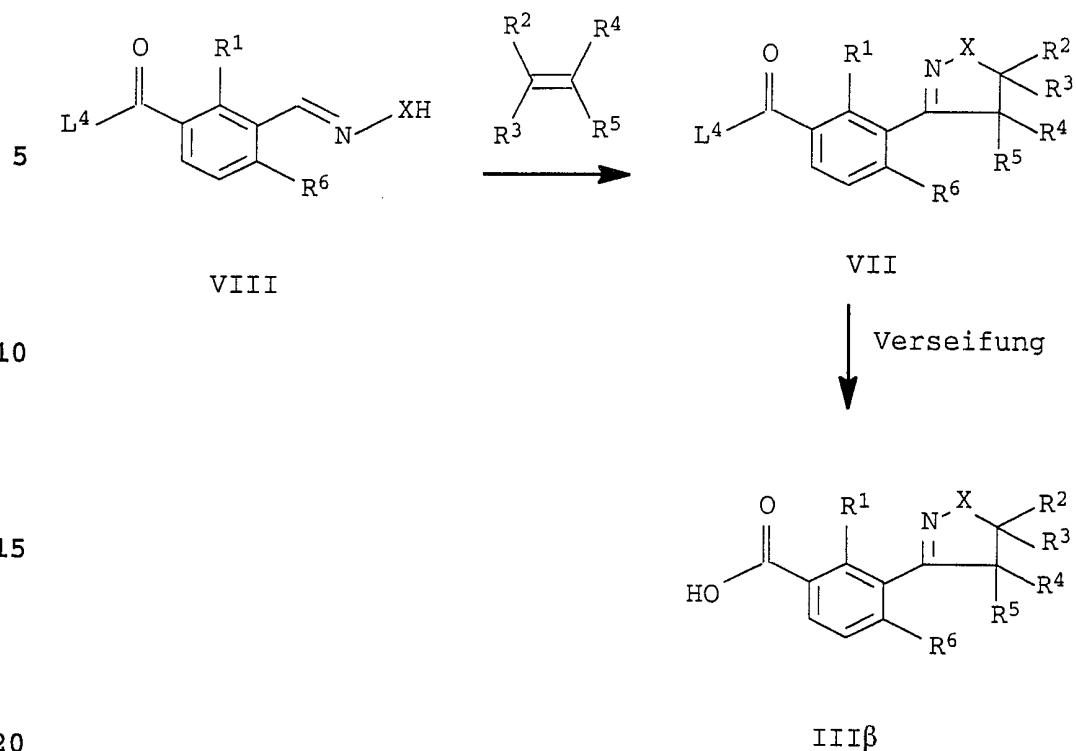
In der Regel liegt die Reaktionstemperatur im Bereich von 0°C bis zur Höhe des Siedepunktes des Reaktionsgemisches.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin erfolgen.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Pyrazole der Formel II sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (z.B. EP-A 240 001 und J. Prakt. Chem. 315, 383 (1973)).

Die aktivierten Benzoesäuren III α können auf an sich bekannte Art und Weise aus den Benzoesäuren III β erhalten werden. Letztere werden wiederum durch Verseifung aus den entsprechenden Estern VII erhalten. Diese können dargestellt werden, indem man ein Oxim bzw. Hydrazon der Formel VIII in das entsprechende Hydroxamsäurehalogenid, insbesondere Hydroxamsäurechlorid, bzw. Carbonsäurehydrazidhalogenid, insbesondere Carbonsäurehydrazidchlorid, überführt; in situ ein Nitriloxid bzw. Nitritimin erzeugt und dieses mit einem Alken umsetzt (vgl. z.B. Chem. Ber. 106, 3258-3274 (1973)).

35



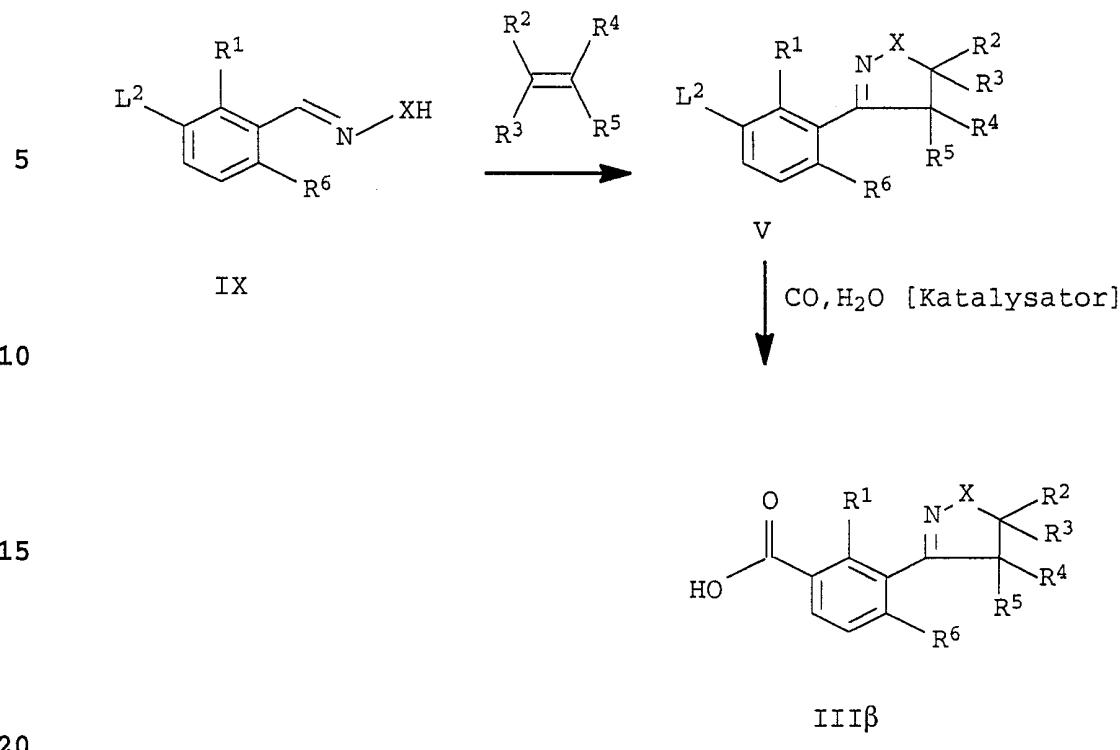
L^4 steht für einen C₁-C₆-Alkoxyrest.

25 Die Benzoesäuren $\text{III}\beta$ können aber auch erhalten werden, indem man ein Oxim bzw. Hydrazin der Formel IX in die entsprechende Nitriloxide bzw. Nitrilimine überführt und diese mit Alkenen zu den entsprechenden Cycloadditionsprodukten umsetzt (vgl. z.B. Chem. Ber. 106, 3258-3274 (1973)). So wird beispielsweise das Oxim der
 30 Formel IX ($\text{X}=0$) mit Natriumhypochlorit oxidiert und mit einem geeigneten Alken in einem inerten Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Acetonitril, umgesetzt. Dieses wird dann in Gegenwart eines Katalysators sowie einer Base mit Kohlenmonoxid und Wasser in die Benzoesäure $\text{III}\beta$
 35 überführt.

40

45

36

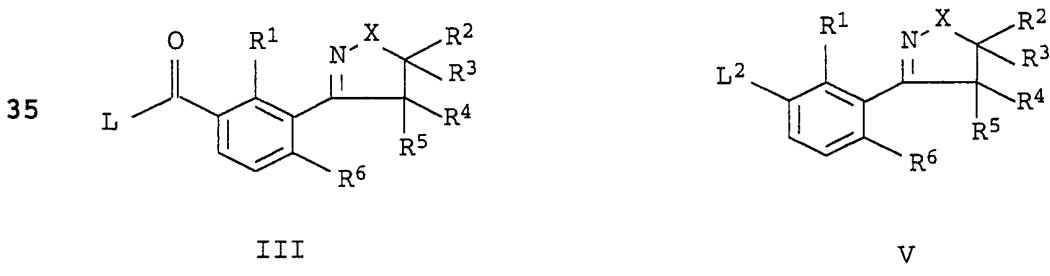


L^2 steht für eine Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Chlor, Brom oder Iod, oder Sulfonat wie Mesylat oder Triflat, bevorzugt sien Brom oder Triflat.

25

Im Hinblick auf die Carbonylierungsreaktion gelten die voranstehenden Ausführungen in Analogie.

Die Verbindungen der Formel **III** bzw. **V** sind als solche jeweils
30 neu,



40

wobei jeweils die Variablen R^1 , R^3 bis R^6 und X die bei den Verbindungen der Formel **I** angegebene Bedeutung haben und

R^2 für $C_1\text{-}C_4$ -Halogenalkyl;

45 L für Hydroxy oder einen abhydrolysierbaren Rest steht;

bzw.

L² für eine nukleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht.

- 5 Beispiele für abhydrolysierbare Reste sind Alkoxy-, Phenoxy-, Alkylthio-, Phenylthio-Reste, die ggf. substituiert sein können, Halogenide, Hetarylreste, die über Stickstoff gebunden sind, Amino-, Imino-Reste, die ggf. substituiert sein können etc.
- 10 Beispiele für eine nukleophil verdrängbare Abgangsgruppe sind Halogen, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy;
- Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind diejenigen, wobei L für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom bedeutet.
- 15 Ebenso bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel III, wo- bei L für C₁-C₆-Alkoxy steht.
- Ebenso bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel III, wo-
- 20 bei L für Hydroxy steht.

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen der Formel III bzw. V im Hinblick auf die Variablen X, R¹ und R³ bis R⁶ entsprechen denen der Verbindungen der Formel I.

25 Herstellungsbeispiele

4-[2-Methyl-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoyl]-5-hydroxy-1-(1,1-dimethyl-1-ethyl)-1H-pyrazol
30 (Verbindung 2.1)

Variante 1:

Zu einer Lösung von 1,0 g (3,5 mmol) 2-Methyl-3-(4,5-dihydrois-
35 oxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoësäure in Dioxan wurden 0,61 g (3,5 mmol) 1-(1,1-Dimethyl-1-ethyl)-5-hydroxy-1H-pyrazol und 0,79 g (3,9 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid gegeben und bei Raum- temperatur 12 Stunden gerührt. Nach Abtrennen von unlöslichen Be- standteilen wurden 0,58 g (4,2 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben und 40 das 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 5%iger Kaliumcarbo- nat-Lösung aufgenommen, mit Methylenchlorid sowie Toluol gewaschen, mit 10%iger Salzsäure ein pH-Wert von 3 eingestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Diese Methylenchloridlösung 45 wurde getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhielt 0,81 g (57 % der Theorie) 4-[2-Methyl-3-(4,5-dihydroisoxa- zol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoyl]-5-hydroxy-1-(1,1-dime-

thyl-1-ethyl)-1H-pyrazol]

Fp. 195-198°C.

Variante 2

5

Zu einer Lösung von 6 g (21,2 mmol) 2-Methyl-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoësäure in Toluol wurden 3,78 g (32 mmol) Thionylchlorid gegeben und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in

10 Dimethoxyethan aufgenommen und eine Lösung von 2,97 g (21,2 mmol) 1-(1,1-Dimethyl-1-ethyl)-5-hydroxy-1H-pyrazol in Dimethoxyethan zugetropft. Anschließend wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und 3,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 15 5%iger Kaliumcarbonatlösung aufgenommen und mit Methylchlorid gewaschen. Die resultierende wäßrige Phase wurde mit Salzsäure auf pH = 1 gestellt und der sich bildende Niederschlag abgesaugt. Man erhielt 4,89 g (52 %) 4-[2-Methyl-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoyl]-5-hydroxy-1-(1,1-di-
20 methyl-1-ethyl)-1H-pyrazol]
Fp. 195-198°C.

In Tabelle 2 sind neben der voranstehenden Verbindung noch weitere 3-(Heterocyclyl)-substituierte Benzoylpyrazole der Formel I
25 aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt wurden oder herstellbar sind.

30

35

40

45

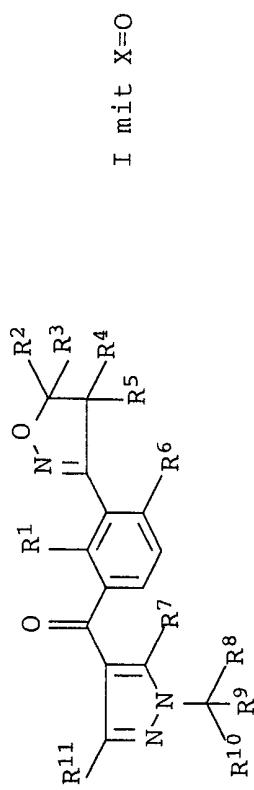


Tabelle 2:

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	physikalische Daten 1H-NMR [δ in ppm]
2.1	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		195 - 198
2.2	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		Ö1
2.3	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OOC[3 - F - C ₆ H ₄]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		210 - 211
2.4	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OOC[3 , 5 - (CF ₃) ₂ - C ₆ H ₃]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		Ö1
2.5	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OOC[2 , 4 - F ₂ - C ₆ H ₃]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		145 - 148
2.6	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OOC[3 , 5 - F ₂ - C ₆ H ₃]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		100 - 105
2.7	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OOC[3 - (CF ₃) - C ₆ H ₄]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		90 - 93
2.8	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		198 - 200
2.9	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		203 - 205
2.10	CH ₂ - CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		75 - 80
2.11	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H		90 - 95

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	physikalische Daten Fp [°C] 1H-NMR [δ in ppm]
2.12	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCOC ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	95-100
2.13	CH ₃	CH ₂ Cl	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	80-81
2.14	CH ₃	CH ₂ Cl	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	H	H	H	75-84
2.15	CH ₃	CH ₂ Cl	H	H	SO ₂ CH ₃	OCO[3-F-C ₆ H ₄]	CH ₃	CH ₃	H	H	H	77-83
2.16	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	120-125
2.17	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	H	H	H	73-79
2.18	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	H	SO ₂ CH ₃	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	73-78
2.19	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	Ö1
2.20	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	165-170
2.21	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	Ö1
2.22	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCOC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	H	110-115
2.23	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCO[3-F-C ₆ H ₄]	CH ₃	CH ₃	H	H	H	80-85
2.24	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	95-100
2.25	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OSO ₂ [4-CH ₃ -C ₆ H ₄]	CH ₃	CH ₃	H	H	H	143-145
2.26	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCOSCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	228-230
2.27	CH ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	OCOC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	

Die 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - 5 als Herbizide. Die Verbindungen der Formel I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. 10 Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die Verbindungen der Formel I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel 15 noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoinensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), 25 Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, 30 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera und Zea mays.

40 Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

Die Verbindungen der Formel I bzw. die sie enthaltenden 45 herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wässrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wässrigen, ölichen oder sonstigen Suspensionen oder

Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie
5 sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die herbiziden Mittel enthalten eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.
10

Als inerte Hilfsstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht: Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie
15 Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol
20 und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.
25

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierten Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz,
30 Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkalien, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether,
35 Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkyl-
40 arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat,

Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder
5 gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe her-
10 gestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerde wie Kiesel- säuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat,
15 Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der Verbindungen der Formel I in den
20 anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Im allgemeinen enthalten die Formulierungen etwa von 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, mindestens eines Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100%
25 (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die folgenden Formulierungsbeispiele verdeutlichen die Herstellung solcher Zubereitungen:

- 30 I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure
35 und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
40 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.9 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichts-

teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.3 werden in einer
5 Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt
210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungs-
produktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl
besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung
10 in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige
Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.3 werden mit
15 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphtha-
linsulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer
Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichts-
teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in
einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der
Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine
20 Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.9 werden mit
25 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält
auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirk-
stoffs enthält.
- VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.8 werden mit
30 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure,
8 Gewichtsteilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gewichts-
teilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-
Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen
Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige
Dispersion.
- 35 VII. 1 Gewichtsteil des Wirkstoffs Nr. 2.3 wird in einer
Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und
10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man
erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 40 VIII. 1 Gewichtsteil des Wirkstoffs Nr. 2.9 wird in einer
Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und
45 20 Gewichtsteilen Wettol® EM 31 (= nichtionischer Emulgator
auf der Basis von ethoxyliertem Rizinusöl) besteht. Man
erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

- Die Applikation der Verbindungen der Formel I bzw. der herbiziden Mittel kann im Vorauflauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei
- 5 welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).
- 10 Die Aufwandmengen an Verbindung der Formel I betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).
- 15 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt
- 20 und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoësäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-(Hetaryl/Aroyl)-1,3-
- 25 cyclohexandione, Heteroaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF₃-Phenylderivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexenonoximetherderivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole,
- 30 Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydraphthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenylessigsäure und deren Derivate, 2-Phenylpropionsäure und
- 35 deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridin-carbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazol-carboxamide und Uracile in Betracht.
- 40 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner
- 45 die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von

Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Anwendungsbeispiele

5

Die herbizide Wirkung der 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoypyrazole der Formel I ließ sich durch die folgenden Gewächshausversuche zeigen:

- 10 Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder
15 emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein ver-
teilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet,
um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durch-
sichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen
waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Test-
20 pflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt
wurde.

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen
je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm
25 angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder
emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür
entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen
oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und
einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäß verpflanzt.
30 Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung betrug 0,5, 0,25,
0,125 bzw. 0,0625 kg/ha a.S. (aktive Substanz).

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis
25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte
35 sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen
gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde
ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100
40 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zum mindesten der
oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler
Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
5	<i>Abutilon theophrasti</i>	Chinesischer Hanf	velvet leaf
	<i>Amaranthus retroflexus</i>	Fuchsschwanz	pig weed
	<i>Avena fatua</i>	Flughafer	wild oat
	<i>Chenopodium album</i>	Weißen Gänsefuß	lambsquarters
10	<i>Echinochloa crus galli</i>	Hühnerhirse	barnyardgrass
	<i>Polygonum persicaria</i>	Flohknöterich	ladysthumb
	<i>Setaria faberi</i>	Große Borstenhirse	giant foxtail
	<i>Setaria viridis</i>	Grüne Borstenhirse	green foxtail
15	<i>Sinapis alba</i>	Weißen Senf	white mustard
	<i>Solanum nigrum</i>	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade

Bei Aufwandmengen von 0,125 bzw. 0,0625 kg/ha zeigte die Verbindung 2.3 (Tabelle 2) im Nachauflauf eine sehr gute Wirkung gegen die unerwünschten Pflanzen Hühnerhirse, Fuchsschwanz, weißer Gänsefuß, Flohknöterich und schwarzer Nachtschatten.

Weiterhin bekämpfte Verbindung 2.8 (Tabelle 2) im Nachauflauf bei Aufwandmengen von 0,5 bzw. 0,25 kg/ha die Schadpflanzen Hühnerhirse, grüne Borstenhirse, weißer Gänsefuß und schwarzer Nachtschatten sehr gut.

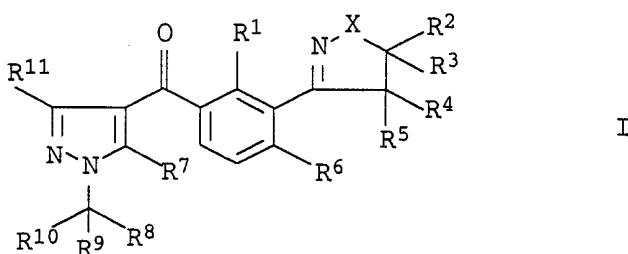
Die Wirkung von Verbindung 2.9 (Tabelle 2) im Nachauflauf bei Aufwandmengen von 0,25 bzw. 0,125 kg/ha auf die Gräser Flughafer und grüne Borstenhirse sowie auf die Unkräuter Fuchsschwanz, Flohknöterich und weißer Senf ist sehr gut.

Ebenso bekämpft die Verbindung 2.10 (Tabelle 2) bei Aufwandsmengen von 0,25 bzw. 0,125 kg/ha im Nachauflauf die unerwünschten Pflanzen Hühnerhirse, weißer Gänsefuß, weißer Senf und schwarzer Nachtschatten sehr gut.

Patentansprüche

1. 3-(Heterocyclyl)-substituierte Benzoylpyrazole der Formel I

5



10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15 X O, NH oder N(C₁-C₆-Alkyl);R¹ C₁-C₆-Alkyl;R², R³, R⁴, R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

20

R⁶ Halogen, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl;

25

R⁷ Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-(Alkylthio)carbonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Phenylcarbonyloxy, wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

35

R⁸, R⁹ C₁-C₄-Alkyl;R¹⁰ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome der Reste R⁸, R⁹ und R¹⁰ zusammen maximal 7 beträgt,R¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

45

2. 3-(Heterocyclyl)-substituierte Benzoylpyrazole der Formel I nach Anspruch 1, wobei

X O;

5

R¹ C₁-C₄-Alkyl;

R⁶ C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl;

10 bedeuten.

3. 3-(Heterocyclyl)-substituierte Benzoylpyrazole der Formel I nach Anspruch 1, wobei

15 X O;

R¹ C₁-C₄-Alkyl;

20 R⁶ Halogen, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

bedeuten.

4. 3-(Heterocyclyl)-substituierte Benzoylpyrazole der Formel I nach Anspruch 1, wobei

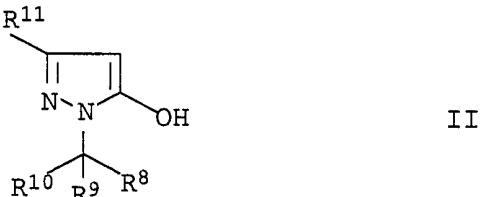
25 X N(C₁-C₆-Alkyl);

30 bedeutet.

30

5. Verfahren zur Darstellung von 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazolen der Formel I mit R⁷=Hydroxy, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Pyrazol der Formel II

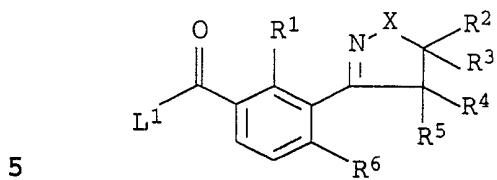
35



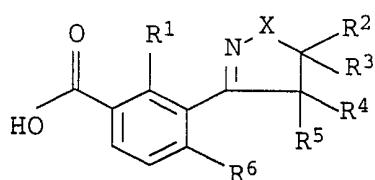
40

mit einer aktivierten Benzoesäure IIIα oder einer Benzoësäure IIIβ,

50



IIIa

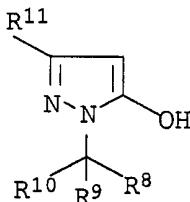


IIIβ

wobei die Variablen X, R¹ bis R⁶ und R⁸ bis R¹¹ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und L¹ für eine nucleophile verdrängbare Abgangsgruppe steht, acyliert und Acylierungsprodukt ggf. in Gegenwart eines Katalysators zu den Verbindungen der Formel I mit R⁷ = Hydroxy umlagert.

6. Verfahren zur Herstellung von 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazolen der Formel I mit R⁷ = OH, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Pyrazol der Formel II,

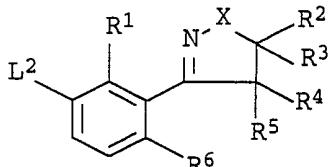
20



II

in der die Variablen R⁸ bis R¹¹ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, oder ein Alkalialz hiervon, mit einem 3-(Heterocyclyl)-benzol-Derivat der Formel V,

30



V

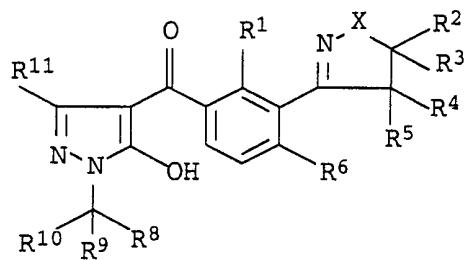
35

wobei die Variablen X und R¹ bis R⁶ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und L² für eine Abgangsgruppe steht in Gegenwart von Kohlenmonoxid, eines Katalysators sowie einer Base umgesetzt.

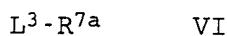
7. Verfahren zur Herstellung von 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazolen der Formel I mit R⁷ = Hydroxy, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 3-(Heterocyclyl)-substituiertes Benzoylpyrazol I mit R⁷ = Hydroxy,

40

45

I mit R⁷ = OH

mit einer Verbindung der Formel VI



5 umsetzt, wobei

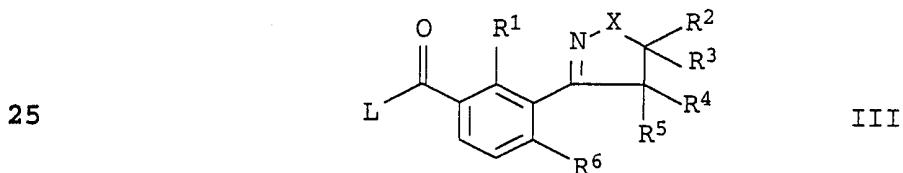
L^3 eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe;

10 R^{7a} $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylsulfonyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylcarbonyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-}(Alkylthio)carbonyloxy$, Phenylsulfonyl oder Phenylcarbonyl , wobei der Phenylrest der beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann:

15 Nitro, Cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkoxy}$;

bedeuten.

20 8. Benzoësäureester der Formel III,



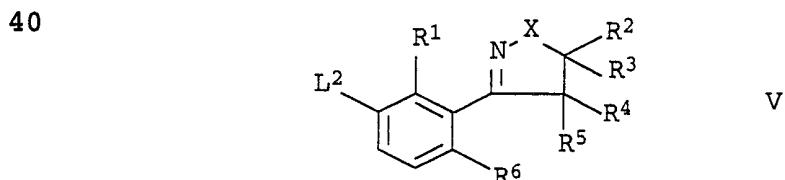
30 wobei die Variablen X, R^1 und R^3 bis R^6 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und

R^2 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$; und

L Hydroxy oder abhydrolysierbarer Rest;

35 bedeutet.

9. 3-(Heterocyclyl)-benzol-Derivate der Formel V,



45 wobei die Variablen X, R^1 und R^3 bis R^6 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und

52

R² C₁-C₄-Halogenalkyl; undL² nukleophil verdrängbare Abgangsgruppe;

5 bedeuten.

10. Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens eines 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazols der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.
11. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazols der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel mischt.
- 20 12. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazols der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, auf Pflanzen, deren Lebensraum und/oder auf Samen einwirken läßt.
- 25 13. Verwendung der 3-(Heterocyclyl)-substituierten Benzoylpyrazole der Formel I und/oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Herbizide.

35

40

45