

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 371 A5

4(51) A 01 N 43/40

A 01 N 43/54

A 01 N 37/06

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 301 897 6  
(31) 8609454  
8630825

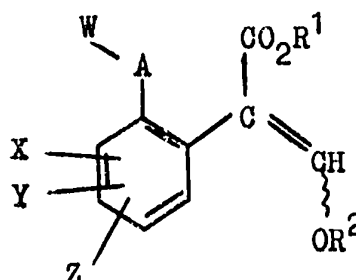
(22) 16.04.87  
(32) 17.04.86  
23.12.86

(44) 01.02.89  
(33) GB

(71) siehe (73)  
(72) Anthony, Vivienne M.; Clough, John M.; DeFraine, Paul; Godfrey, Christopher R. A.; Crowley, Patrick J.; Ferguson, Ian; Hutchings, Michael G GB  
(73) Imperial Chemical Industries PLC, Hertfordshire, GB  
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Fungizide Mittel

(55) landwirtschaftlich nützlich, Anwendung als Fungizide, Insektizide, Nematozide, Pflanzenwuchsregulatoren  
(57) Erfindungsgemäß werden in den neuartigen fungiziden Mitteln Zusammensetzungen als Wirkstoff Verbindungen der Formel angewandt, worin beispielsweise bedeuten: W eine substituierte Pyridinyl- oder substituierte Pyrimidinylgruppe, die durch ein beliebiges ihrer Ringkohlenstoffatome an A gebunden ist; A entweder ein Sauerstoffatom der  $S(O)_n$ , worin n 0, 1 oder 2 ist; X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sind, Wasserstoff- oder Halogenatome oder Hydroxy-, wahlweise substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Alkoxy-, Alkylthiogruppen u. a.;  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder unterschiedlich sind, wahlweise substituierte Alkylgruppen sind u. a. sowie die Stereoisomeren und Metallsalzkomplexe dieser Verbindungen. Formel

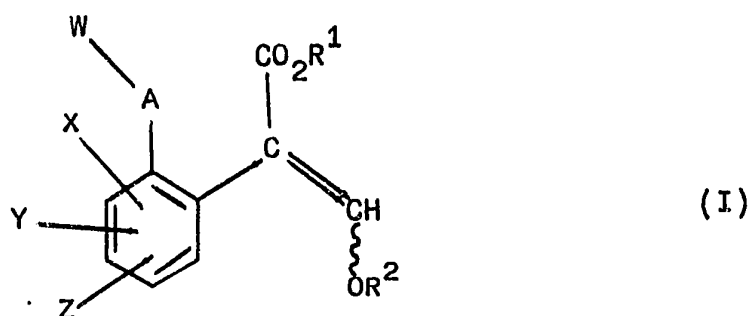


Berlin, den 30. 8. 1988

68 591/18

Patentansprüche

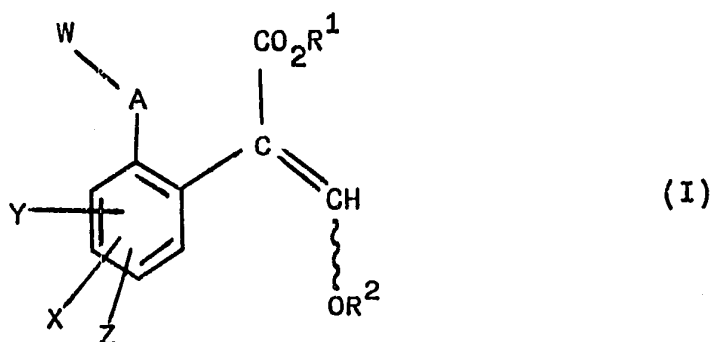
1. Fungizide, insektizide, nematozide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als aktiven Bestandteil eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung mit der Formel (I)



worin W eine substituierte Pyridinyl- oder substituierte Pyrimidinylgruppe ist, die durch ein beliebiges ihrer Ringkohlenstoffatome an A gebunden ist; A entweder ein Sauerstoffatom oder  $S(O)_n$  ist, worin n 0, 1 oder 2 ist; X, Y und Z, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff- oder Halogenatome oder Hydroxy-, wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, wahlweise substituierte Alkoxy-, wahlweise substituierte Alkylthio-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Acylamino-, Nitro-, Cyan-,  $-CO_2R^3$ ,  $-CONR^4R^5$ ,  $-COR^6$  oder  $-S(O)_mR^7$ -Gruppen (worin m 0, 1 oder 2 ist) sind oder beliebige zwei der Gruppen X, Y und Z, wenn sie sich in Nachbarstellungen am Phenylring befinden, sich unter Bildung eines kondensierten Rings, entweder

eines Benzolrings oder eines aliphatischen Rings, der wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält, zusammen-schließen;  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder verschieden sind, wahlweise substituierte Alkylgruppen sind, vorausgesetzt, daß, wenn W 5-Trifluormethylpyridin-2-yl ist, A Sauerstoff ist, X Wasserstoff ist, und  $R^1$  und  $R^2$  beide Methyl sind, Y und Z nicht beide Wasserstoff sind, Y nicht F, Cl, Methyl-, Nitro-, 5- $\text{CF}_3$ , 5- $\text{SCH}_3$  oder 4- $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  ist, wenn Z Wasserstoff ist und Y und Z zusammen nicht 3-Nitro-5-chlor-, 3,5-Dinitro-, 4,5-Dimethoxy- oder 4,5-Methylen-dioxyrest sind; und  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  und  $R^7$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoffatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Cycloalkyl-, wahlweise substituierte Cycloalkylalkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl- oder wahlweise substituier-te Aralkylgruppen sind und Stereoisomere als auch Metallkomplexe davon neben einem zulässigen Trägerstoff oder Verdünnungsmittel enthält.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I)



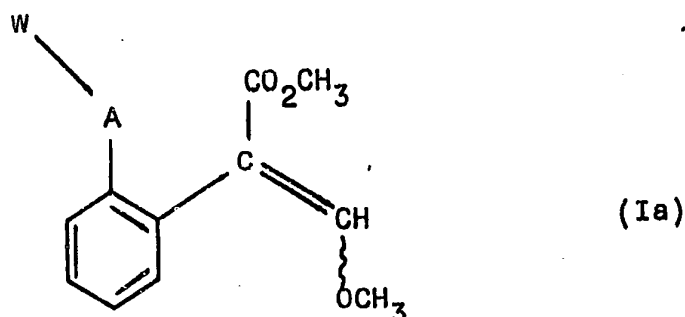
und Stereoisomeren davon, W eine substituierte Pyridinyl-

oder eine substituierte Pyrimidinygruppe ist, die durch ein beliebiges ihrer Kohlenstoffatome an A gebunden ist und Substituenten gemäß der obigen Definition trägt; A entweder ein Sauerstoffatom oder  $S(O)_n$  ist, worin n 0, 1 oder 2 ist; X, Y und Z, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-5}$ -Alkenyl-,  $C_{2-5}$ -Alkynyl-, Phenyl-,  $C_{1-4}$ -Haloalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-, Phenoxy-, Benzyloxy- oder Mono- oder Dialkylaminogruppen sind oder beliebige zwei der Gruppen X, Y und Z, wenn sie sich in Nachbarstellungen am Phenylring befinden, sich unter Bildung eines kondensierten Benzolringes zusammenschließen; und daß die aliphatischen Komponenten einer beliebigen der vorhergehenden Verbindungen wahlweise substituiert sind mit einer oder mehreren  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppen, Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Phenylringen, die selbst wahlweise substituiert sind, heterozyklischen Ringen, die entweder aromatisch oder nichtaromatisch und selbst wahlweise substituiert sind, Nitro-, Amino-, Cyan-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, und daß die Phenylkomponenten einer beliebigen der vorhergehenden Verbindungen wahlweise substituiert sind mit einem oder mehreren Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Phenylringen,  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, Cyan-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen; und  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder verschieden sind,  $C_{1-4}$ -Alkylrest sind, wobei jedes wahlweise mit einem, zwei oder drei Halogenatomen substituiert ist, vorausgesetzt, daß, wenn W 5-Trifluormethylpyridin-2-yl ist, A Sauerstoff ist, X Wasserstoff ist, und  $R^1$  und  $R^2$  beide Methyl sind, Y und Z nicht beide Wasserstoff sind, Y nicht F, Cl, Methyl-, Nitro-,  $5-CF_3$ ,  $5-SCH_3$  oder  $4-(CH_3)_2N$  ist, wenn Z Wasserstoff ist und Y und Z zusammen nicht

-91-

3-Nitro-5-chlor-, 3,5-Dinitro-, 4,5-Dimethoxy- oder 4,5-Methylenedioxyrest sind.

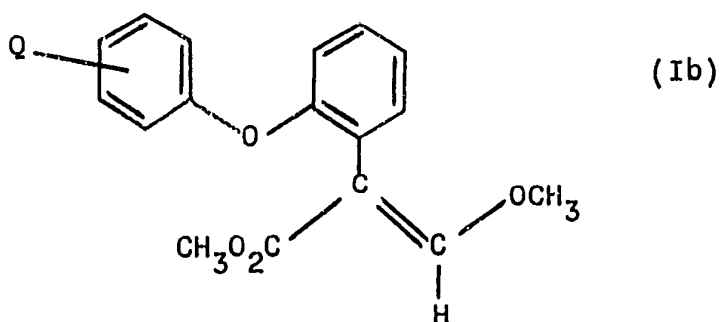
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktiven Wirkstoff Verbindungen mit der Formel (Ia)



und Stereoisomere davon enthält, worin A  $S(O)_n$  ist, wobei n 0, 1 oder 2 ist, oder vorzugsweise ein Sauerstoffatom ist; W eine substituierte Pyridinyl- oder eine substituierte Pyrimidinylgruppe ist, die durch ein beliebiges ihrer Kohlenstoffatome an A gebunden ist, wobei die Substituenten an den Pyridyl- oder Pyrimidinylringen, die gleich oder verschieden sind, ein oder mehrere Halogenatome oder Hydroxy-, wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, wahlweise substituierte Alkoxy- (einschließlich Haloalkoxy-), wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Heterocyclyloxy-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Heterocyclyl-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Acylamino-, Nitro-, Cyan-,  $CO_2R^3$ ,  $-CONR^4R^5$ ,  $-COR^6$  oder  $S(O)_mR^7$ -Gruppen ( $m = 0, 1$  oder  $2$ ) sind, vorausgesetzt, daß, wenn W 5-Trifluormethylpyridin-2-yl ist,

A Sauerstoff ist, X Wasserstoff ist, und  $R^1$  und  $R^2$  beide Methyl sind, Y und Z nicht beide Wasserstoff sind, Y nicht F, Cl, Methyl-, Nitro-, 5- $\text{CF}_3$ , 5- $\text{SCH}_3$  oder 4- $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  ist, wenn Z Wasserstoff ist und Y und Z zusammen nicht 3-Nitro-5-chlor-, 3,5-Dinitro-, 4,5-Dimethoxy- oder 4,5-Methylenedioxyrest sind; und  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  den obigen Definitionen entsprechen.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktiven Wirkstoff Verbindungen mit der Formel (Ib)

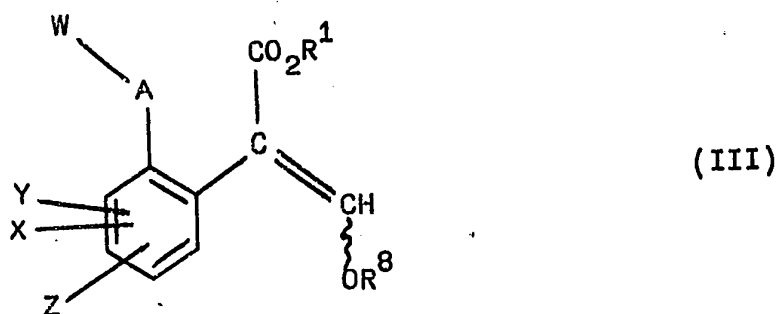


enthält, worin Q Methyl-, Trifluormethyl- (aber nicht 5-Trifluormethyl-), Methoxy-, Fluor, Chlor oder Brom ist.

5. Verfahren zur Pilzbekämpfung, zur Vernichtung oder Bekämpfung von Insekten- und Nematodenschädlingen und zur Regulierung des Pflanzenwachstums, gekennzeichnet dadurch, daß eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 auf Pflanzen oder Saatgut oder auf deren Standort aufgetragen, dem Schädling oder dessen Standort verabreicht bzw. auf eine Pflanze aufgebracht wird.

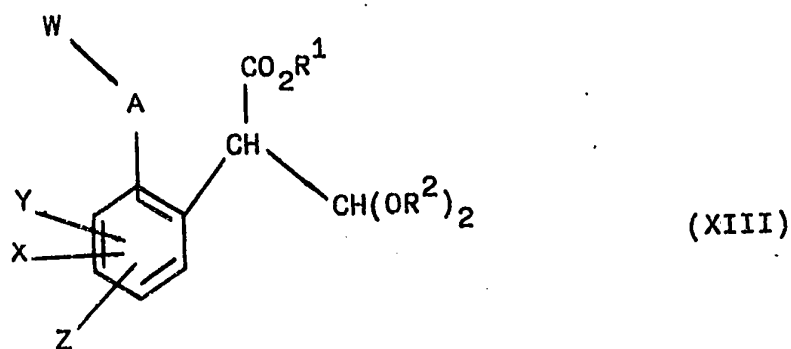
6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

(i) die Behandlung einer Verbindung der Formel (III)



wenn  $R^8$  ein Metallatom ist, mit einer Spezies der Formel  $R^2-L$  in einem geeigneten Lösungsmittel, oder, wenn  $R^8$  Wasserstoff ist, nacheinander mit einer Base und einer Spezies der Formel  $R^2-L$  in einem geeigneten Lösungsmittel, oder

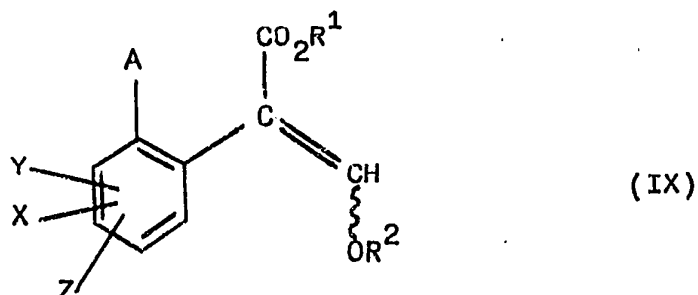
(ii) Eliminieren der Elemente des Alkanol  $R^2OH$  aus einem Acetal der Formel (XIII);



unter sauren oder basischen Bedingungen, oder

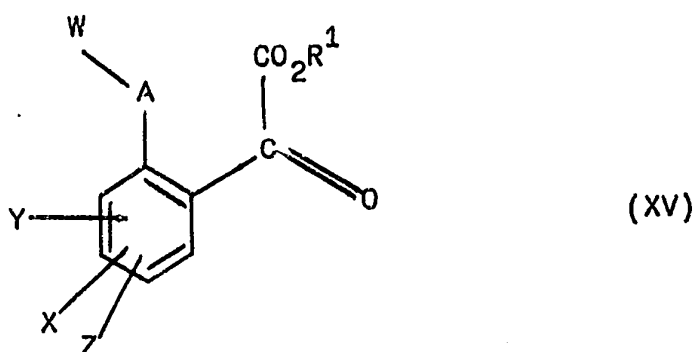
(iii) das Reagieren einer Verbindung der Formel (IX)

-94-



mit einer Verbindung der Formel W-L in Gegenwart einer Base und wahlweise eines Übergangsmetall- oder Übergangsmetallsalzkatalysators in einem geeigneten Lösungsmittel, oder

(iv) die Behandlung eines Ketoesters der Formel (XV)



mit einem Phosphoran der Formel  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CHOR}^2$  in einem geeigneten Lösungsmittel;  
wobei W, X, Y, Z,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, L ein Halogenatom oder eine andere geeignete Restgruppe und Ph Phenyl ist.

68 591/18

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine fungizide Zusammensetzung mit einem Gehalt an neuen Derivaten von Acrylsäure. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden angewandt in der Landwirtschaft als Fungizide, aber auch als Pflanzenwachstumsregulatoren, Insektizide und Nematozide. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und Verfahren für ihre Anwendung zur Bekämpfung von Pilzen, insbesondere Pilzinfektionen in Pflanzen, zur Regulierung des Pflanzenwachstums und zur Tötung oder Bekämpfung von Insekten- oder Nematodenschädlingen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Verbindungen mit fungizider, insektizider, nematozider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung bisher angewandt wurden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen, die landwirtschaftlich nützlich sind und eingesetzt werden können, beispielsweise als Fungizide, Insektizide, Nematozide sowie als Pflanzenwachstumsregulatoren.

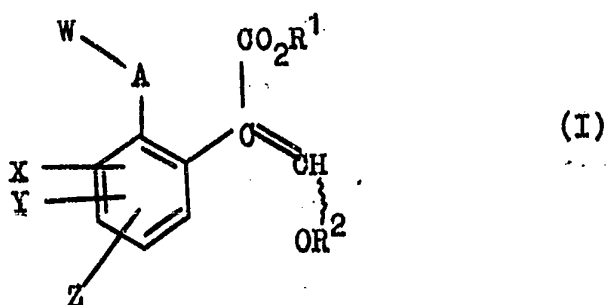
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Her-

- 2 + 3 -

stellung aufzufinden.

Die Erfindung stellt eine Verbindung mit der Formel (I)



und Stereoisomere davon zur Verfügung, worin W eine substituierte Pyridinyl- oder substituierte Pyrimidinylgruppe ist, die durch ein beliebiges ihrer Ringkohlenstoffatome an A gebunden ist; A entweder ein Sauerstoffatom oder  $S(O)_n$  ist, worin n 0, 1 oder 2 ist; X, Y und Z, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff- oder Halogenatome oder Hydroxy-, wahlweise substituierte Alkyl- (einschließlich Haloalkyl-), wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, wahlweise substituierte Alkoxy- (einschließlich Haloalkoxy-), wahlweise substituierte Alkylthio-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Acylamino-, Nitro-, Cyan-,  $-CO_2R^3$ ,  $CONR^4R^5$ ,  $-COR^6$  oder  $-S(O)_mR^7$ -Gruppen (worin

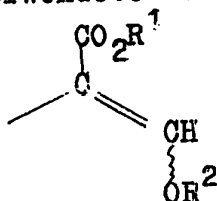
m 0, 1 oder 2 ist) sind oder beliebige zwei der Gruppen X, Y und Z, wenn sie sich in Nachbarstellungen am Phenylring befinden, sich unter Bildung eines kondensierten Rings, entweder eines Benzolrings oder eines aliphatischen Rings, der wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält, zusammenschließen;  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder verschieden sind, wahlweise substituierte Alkylgruppen (einschließlich Fluoralkylgruppen) sind, vorausgesetzt, daß, wenn W 5-Trifluormethylpyridin-2-yl ist, A Sauerstoff ist, X Wasserstoff ist, und  $R^1$  und  $R^2$  beide Methyl sind, Y und Z nicht beide Wasserstoff sind, Y nicht F, Cl, Methyl-, Nitro-,  $5-CF_3$ ,  $5-SOCH_3$  oder  $4-(CH_3)_2N$  ist, wenn Z Wasserstoff ist und Y und Z zusammen nicht 3-Nitro-5-ohlor-, 3,5-Dinitro-, 4,5-Dimethoxy- oder 4,5-Methylenedioxyrest sind; und  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoffatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Cycloalkyl-, wahlweise substituierte Cycloalkylalkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl- oder wahlweise substituierte Aralkylgruppen sind; als auch Metallkomplexe davon.

Die Verbindungen der Erfindung enthalten mindestens eine Kohlenstoff-Doppelbindung und werden manchmal in Form von Gemischen geometrischer Isomere gewonnen. Diese Gemische können jedoch in einzelne Isomere getrennt werden, und diese Erfindung umfaßt solche Isomere und Gemische daraus in allen Verhältnissen einschließlich derer, die im wesentlichen aus dem (Z)-Isomer bestehen, und derer, die im wesentlichen aus dem (E)-Isomer bestehen.

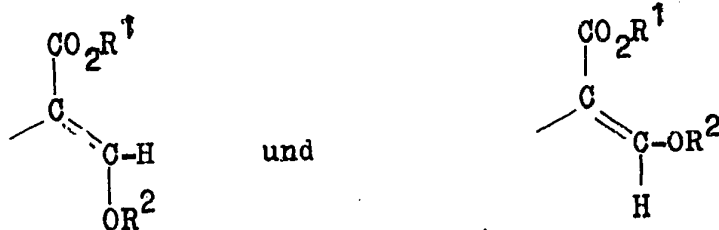
Die einzelnen Isomere, die aus der unsymmetrisch substituierten Doppelbindung der Acrylatgruppe resultieren, werden durch die allgemein verwendeten Bezeichnungen "E" und "Z" identifiziert. Diese Bezeichnungen sind nach dem Cahn-Ingold-Prelog-System definiert, das vollständig in der Literatur beschrieben ist (siehe, zum Beispiel, J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3. Ausgabe, Wiley-Interscience, Seite 109 ff.).

Ein Isomer ist gewöhnlich fungizid wirksamer als das andere; das wirksamere Isomer ist dabei das Isomer, in dem die Gruppe  $-OR^2$  sich auf der gleichen Seite der Doppelbindung befindet wie der Phenylring. Im Falle der erfindungsgemäßen Verbindungen ist dies das (E)-Isomer. Die (E)-Isomere bilden eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

Die nachfolgend verwendete Formel



bezeichnet ein trennbares Gemisch aus beiden geometrischen Isomeren um die Acrylatdoppelbindung, d.h.



Alkylgruppen können, wo immer sie als eine Gruppe oder Komponente in beispielsweise "Alkoxy-", "Alkylthio-" und "Arylalkyl-" vorhanden sind, in Form von geraden oder verzweigten Ketten vorliegen und vorzugsweise 1 bis 6, besser 1 bis 4

Kohlenstoffatome enthalten; Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, (n- oder Isopropyl) und Butyl (n-, Sek-, Iso- oder t-Butyl).

$R^1$  und  $R^2$ , die wahlweise substituierte Alkylgruppen sind, sind vorzugsweise wahlweise substituierte  $C_{1-4}$ -, insbesondere  $C_{1-2}$ -Alkylgruppen. Ein bevorzugter Substituent ist Fluor, von dem ein oder mehrere Atome vorhanden sein können. Es wird besonders bevorzugt, daß  $R^1$  und  $R^2$  beide Methylgruppen sind, wobei entweder eine oder beide Methylgruppen wahlweise durch ein, zwei oder drei Fluoratome substituiert werden.

Halogenatome sind, wo immer sie erwähnt werden, insbesondere Fluor-, Chlor- oder Bromatome und speziell Fluor- oder Chloratome.

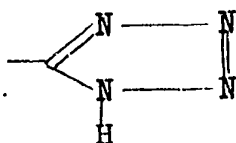
Cycloalkyl ist vorzugsweise  $C_{3-6}$ -Cycloalkyl, z.B. Cyclohexyl, und Cycloalkylalkyl ist vorzugsweise  $C_{3-6}$ -Cycloalkyl( $C_{1-4}$ )-alkyl, z.B. Cyclopropylethyl. Alkenyl- und Alkynylgruppen enthalten vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome, besser 2 bis 4 Kohlenstoffatome in Form von geraden oder verzweigten Ketten. Beispiele sind Ethenyl, Allyl und Propargyl. Aryl ist vorzugsweise Phenyl und Aralkyl ist vorzugsweise Benzyl, Phenylethyl oder Phenyl-n-Propyl. Wahlweise substituiertes Alkyl schließt im besonderen ein Haloalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, wahlweise substituiertes Aralkyl, insbesondere wahlweise substituiertes Phenylalkyl, und wahlweise substituiertes Aryloxyalkyl, insbesondere wahlweise substituiertes Phenoxyalkyl; wahlweise substituiertes Alkenyl schließt ein wahlweise substituiertes Phenylalkenyl, insbesondere wahlweise substituiertes Phenylethenyl; wahlweise substituiertes

Aryloxy- schließt ein wahlweise substituiertes Phenyloxy-; und wahlweise substituiertes Arylalkoxy schließt ein wahlweise substituiertes Benzyloxy-. Wahlweise Substituenten für "Alkoxy-" und "Alkylthio-" schließen die ein, die oben für "Alkyl" beschrieben sind.

Substituenten, die in jeder wahlweise substituierten Aryl- oder Heteroarylkomponente vorhanden sein können, schließen einen oder mehrere der folgenden ein: Halogen, Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkyl- (insbesondere Methyl- und Ethyl-),  $C_{1-4}$ -Alkoxy- (insbesondere Methoxy-), Halo( $C_{1-4}$ )alkyl- (insbesondere Trifluormethyl-), Halo( $C_{1-4}$ )alkoxy- (insbesondere Trifluormethoxy-),  $C_{1-4}$ -Alkylthio- (insbesondere Methylthio-), ( $C_{1-4}$ )-alkoxy( $C_{1-4}$ )alkyl-,  $C_{3-6}$ -Cycloalkyl-,  $C_{3-6}$ -Cycloalkyl( $C_{1-4}$ )-alkyl-, Aryl- (insbesondere Phenyl-), Aryloxy- (insbesondere Phenyloxy-), Aryl( $C_{1-4}$ )alkyl- (insbesondere Benzyl-, Phenylethyl- und Phenyl-n-propyl-), Aryl- $C_{1-4}$ -alkoxy- (insbesondere Benzyloxy-), Aryloxy( $C_{1-4}$ )alkyl- (insbesondere Phenyloxymethyl-), Acyloxy- (insbesondere Acetyloxy- und Benzoyloxy-), Cyan-, Thiocyanato-, Nitro-,  $-NR'R''$ ,  $-NHCOR'$ ,  $-NHCONR'R''$ ,  $-CONR'R''$ ,  $-COOR'$ ,  $-COOR'$ ,  $-OSO_2R'$ ,  $-SO_2R'$ ,  $-COR'$ ,  $-OCOR'$ ,  $-CR'=NR''$  oder  $-N=CR'R''$ , in denen  $R'$  und  $R''$  unabhängig Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-,  $C_{1-4}$ -Alkylthio-,  $C_{3-6}$ -Cycloalkyl-,  $C_{3-6}$ -Cycloalkyl( $C_{1-4}$ )alkyl-, Phenyl- oder Benzyl- sind, wobei die Phenyl- und Benzylgruppen wahlweise mit Halogen,  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxyrest substituiert sind. Wahlweise substituierte Amino-, Acylamino- und Acyloxygruppen schließen die Gruppen  $-NR'R''$ ,  $-NHCOR'$  und  $-OCOR'$  ein, in denen  $R'$  und  $R''$  den obigen Definitionen entsprechen.

Die Substituenten an dem substituierten Pyridinyl- oder substituierten Pyrimidinylring W, die gleich oder verschieden sind, schließen einen beliebigen der für X, Y und Z gegebenen Werte ein. Sie schließen im besonderen ein Halogenatome.

oder Hydroxy-, wahlweise substituierte Alkyl- (einschließlich Haloalkyl-), insbesondere  $C_{1-4}$ -Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, insbesondere  $C_3-C_4$ -Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, insbesondere  $C_3-C_4$ -Alkynyl-, wahlweise substituierte Alkoxy- (einschließlich Haloalkoxy-), insbesondere  $C_{1-4}$ -Alkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Heterocyclyloxy- (insbesondere Heteroaryloxy-), wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Heterocyclyl-, (insbesondere 5- und 6-gliedrige Kohlenstoff-Stickstoff-ringe) z.B.



Nitro-, Cyan-,  $-NR'R''$ ,  $-NHCOR'$ ,  $-CONR'R''$ ,  $-OCOR'$ ,  $-CO_2R'$ ,  $-COR'$ ,  $-CH=NOR''$ ,  $-CH_2NR'R''$ ,  $-CH_2OR'$ ,  $-CH_2NHCOR'$ ,  $-CH_2OCOR'$ , oder  $S(O)_mR'$  (worin m 0, 1 oder 2 ist) -Gruppen, oder beliebige zwei der Substituenten an den Pyridinyl- oder Pyrimidinylringen, wenn sie sich in Nachbarstellungen an dem Ring befinden, können sich unter Bildung eines wahlweise substituierten kondensierten Rings, entweder eines Benzolrings oder eines aliphatischen Rings, der wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält, zusammenschließen; dabei entsprechen  $R'$ ,  $R''$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  den obigen Definitionen.

Pyridine und Pyrimidine mit Hydroxysubstituenten in entsprechenden Stellungen können auch in den entsprechenden tautomeren oxo-Formen existieren, d.h. als die entsprechenden Pyridone bzw. Pyrimidone. Es ist beabsichtigt, daß, wenn ein Hydroxysubstituent an dem Pyridinyl- oder Pyrimidinylring W vorhanden ist, die Befindung all solche tautomeren

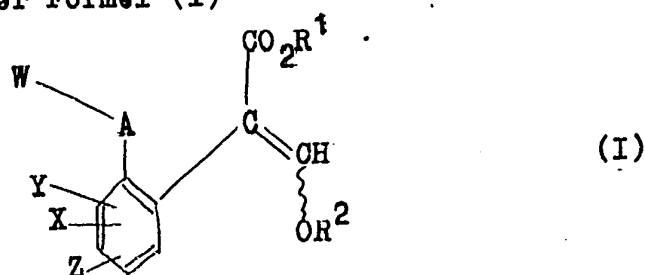
Formen und Gemische davon einschließen sollte (siehe zum Beispiel G.R. Newkome und W.W. Paudler, Contemporary Heterocyclic Chemistry, Wiley - Interscience S. 236-241).

Bevorzugte Substituentenhaloalkyl- und -haloalkoxygruppen sind Halo-C<sub>1-4</sub>-Alkyl- und Halo(C<sub>1-4</sub>)alkoxygruppen. Haloalkyl schließt insbesondere Trihalomethyl und speziell Trifluormethyl ein (ausgenommen dort, wo anders angegeben).

Bevorzugte Arylgruppen oder -komponenten (wie in Aryloxy-) sind Phenyl, während Substituenten an einer substituierten Aminogruppe oder -komponente vorzugsweise C<sub>1-4</sub>-Alkyl sind.

Bevorzugte heterozyklische Gruppen oder Komponenten (wie in Heterocyclyl- oder Heterocyclyloxy-) sind zum Beispiel 2-, 3- oder 4- wahlweise substituierte Pyridine oder 2-, 4- oder 5- wahlweise substituierte Pyrimidine.

In einer besonderen Ausführungsform stellt die Erfindung Verbindungen mit der Formel (I)



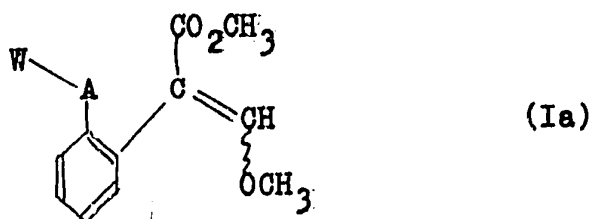
und Stereoisomere davon zur Verfügung, worin W eine substituierte Pyridinyl- oder eine substituierte Pyrimidinylgruppe ist, die durch ein beliebiges ihrer Kohlenstoffatome an A gebunden ist und Substituenten gemäß der obigen Definition trägt; A entweder ein Sauerstoffatom oder S(O)<sub>n</sub> ist, worin n 0, 1 oder 2 ist; X, Y und Z, die gleich oder verschieden

sind, Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-5}$ -Alkenyl-,  $C_{2-5}$ -Alkynyl-, Phenyl-,  $C_{1-4}$ -Haloalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-, Phenoxy-, Benzyloxy- oder Mono- oder Dialkylaminogruppen sind oder beliebige zwei der Gruppen X, Y und Z, wenn sie sich in Nachbarstellungen am Phenylring befinden, sich unter Bildung eines kondensierten Benzolrings zusammenschließen; worin die aliphatischen Komponenten einer beliebigen der vorhergehenden Verbindungen wahlweise substituiert sind mit einer oder mehreren  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppen, Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Phenylringen, die selbst wahlweise substituiert sind, heterozyklischen Ringen, die entweder aromatisch oder nichtaromatisch und selbst wahlweise substituiert sind, Nitro-, Amino-, Cyan-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen und worin die Phenylkomponenten einer beliebigen der vorhergehenden Verbindungen wahlweise substituiert sind mit einem oder mehreren Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Phenylringen,  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-, Cyan-, Amino-, Nitril-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen; und  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder verschieden sind,  $C_{1-4}$ -Alkyl (insbesondere beide Methyl) sind, wobei jedes wahlweise mit einem, zwei oder drei Halogenatomen (insbesondere Fluoratomen) substituiert ist, vorausgesetzt, daß, wenn W 5-Trifluormethylpyridin-2-yl ist, A Sauerstoff ist, X Wasserstoff ist, und  $R^1$  und  $R^2$  beide Methyl sind, Y und Z nicht beide Wasserstoff sind, Y nicht F, Cl, Methyl-, Nitro-, 5-CF<sub>3</sub>, 5-SCH<sub>3</sub> oder 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N ist, wenn Z Wasserstoff ist und Y und Z zusammen nicht 3-Nitro-5-chlor-, 3,5-Dinitro-, 4,5-Dimethoxy- oder 4,5-Methylendioxyrest sind.

Wenn einer oder mehr von X, Y und Z etwas anderes als Wasserstoff ist, wird bevorzugt, daß sie einzelne Atome oder sterisch kleine Gruppen wie Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy-, Methyl-, Methoxy-, Trifluormethyl-, Methylamino- und Dime-

thylaminogruppen sind. Es wird weiter bevorzugt, daß einer dieser Substituenten die Stellung 5 des Phenylrings einnimmt (die Acrylatgruppe ist an die Stellung 1 angelagert), da dies Vorteile hinsichtlich der Phytotoxizität bieten kann, insbesondere wenn nur ein einzelner Substituent wie Chlor vorhanden ist.

In einer anderen Ausführungsform stellt die Erfindung Verbindungen mit der Formel (Ia)

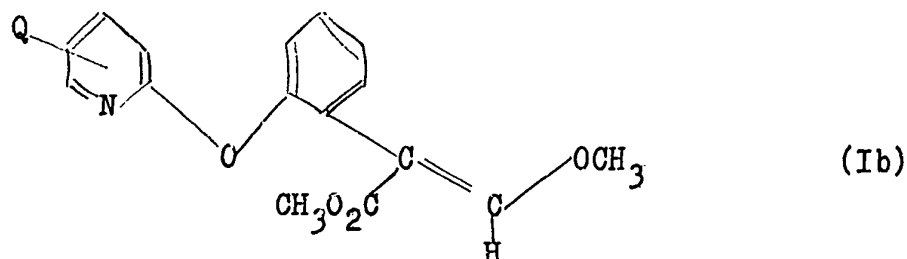


und Stereoisomere davon zur Verfügung, worin A  $S(O)_n$  ist, wobei n 0, 1 oder 2 ist, oder vorzugsweise ein Sauerstoffatom ist; W eine substituierte Pyridinyl- oder eine substituierte Pyrimidinylgruppe ist, die durch ein beliebiges ihrer Kohlenstoffatome an A gebunden ist, wobei die Substituenten an den Pyridinyl- oder Pyrimidinylringen, die gleich oder verschieden sind, ein oder mehrere Halogenatome oder Hydroxy-, wahlweise substituierte Alkyl- (einschließlich Haloalkyl-), wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, wahlweise substituierte Alkoxy- (einschließlich Haloalkoxy-), wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Heterocyclyloxy-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Heterocyclyl-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Acylamino, Nitro-, Cyan-,  $-CO_2R^3$ ,  $-CONR^4R^5$ ,  $-COR^6$  oder  $S(O)_mR^7$ -Gruppen (m = 0, 1, oder 2) sind; vorausgesetzt,

daß, wenn W 5-Trifluormethylpyridin-2-yl ist, A Sauerstoff ist, X Wasserstoff ist, und  $R^1$  und  $R^2$  beide Methyl sind, Y und Z nicht beide Wasserstoff sind, Y nicht F, Cl, Methyl-, Nitro-, 5- $CF_3$ , 5- $SCH_3$  oder 4- $(CH_3)_2N$  ist, wenn Z Wasserstoff und Y und Z zusammen nicht 3-Nitro-5-chlor-, 3,5-Dinitro-, 4,5-Dimethoxy- oder 4,5-Methylenedioxyrest sind; und  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  den obigen Definitionen entsprechen.

Bevorzugte Substituenten am Pyridinyl- oder Pyrimidinylring sind Chlor, Fluor, Brom, Methyl-, Trifluormethyl- (ausgenommen dort, wo anders angegeben), Trichlormethyl- und Methoxyrest.

In einer noch anderen Ausführungsform stellt die Erfindung Verbindungen mit der Formel (Ib)

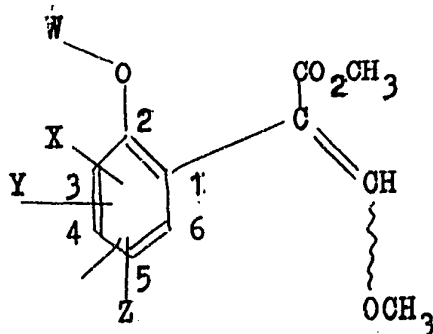


zur Verfügung, wobei Q Methyl-, Trifluormethyl- (aber nicht 5-Trifluormethyl-), Methoxy-, Brom, Fluor oder besonders Chlor ist.

Q befindet sich vorzugsweise in der 4-, 5- oder 6-Stellung des Pyridinrings und noch besser in der 4-Stellung, wenn es zum Beispiel Methylrest ist.

Die Erfindung wird durch die Verbindungen veranschaulicht, die in den nachfolgenden Tabellen I bis III dargestellt sind.

Tabelle I



| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                | X | Y | Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>2</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|----------------------------------|---|---|---|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 1                           | 3'-Fluorpyridin-2'-yl            | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 2                           | 3'-Chlorpyridin-2'-yl            | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 3                           | 3'-Brompyridin-2'-yl             | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 4                           | 3'-Methylpyridin-2'-yl           | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 5                           | 3'-(Trifluormethyl)pyridin-2'-yl | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 6                           | 3'-Methoxypyridin-2'-yl          | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 7                           | 4'-Fluorpyridin-2'-yl            | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 8                           | 4'-Chlorpyridin-2'-yl            | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 9                           | 4'-Brompyridin-2'-yl             | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 10                          | 4'-Methylpyridin-2'-yl           | H | H | H | Gummi                     | 7,37                              | <u>E</u>                 |
| 11                          | 4'-(Trifluormethyl)pyridin-2'-yl | H | H | H | Gummi                     | 7,44                              | <u>E</u>                 |
| 12                          | 4'-Methoxypyridin-2'-yl          | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 13                          | 5'-Fluorpyridin-2'-yl            | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 14                          | 5'-Chlorpyridin-2'-yl            | H | H | H | 77-8                      | 7,41                              | <u>E</u>                 |
| 15                          | 5'-Brompyridin-2'-yl             | H | H | H | 104,6-<br>105,4           | 7,43                              | <u>E</u>                 |
| 16                          | 5'-Methylpyridin-2'-yl           | H | H | H | Gummi                     | 7,42                              | <u>E</u>                 |
| 17                          | 5'-Methoxypyridin-2'-yl          | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 18                          | 6'-Fluorpyridin-2'-yl            | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 19                          | 6'-Chlorpyridin-2'-yl            | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 20                          | 6'-Brompyridin-2'-yl             | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>π</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|----------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 21                          | 6'-Methylpyridin-2'-yl           | H H H | Gummi                     | 7,40                              | <u>E</u>                 |
| 22                          | 6'-(Trifluormethyl)pyridin-2'-yl | H H H | Gummi                     | 7,42                              | <u>E</u>                 |
| 23                          | 6'-Methoxypyridin-2'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 24                          | 2'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 25                          | 2'-Chlorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 26                          | 2'-Brompyridin-3'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 27                          | 2'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 28                          | 2'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 29                          | 2'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 30                          | 4'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 31                          | 4'-Chlorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 32                          | 4'-Brompyridin-3'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 33                          | 4'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 34                          | 4'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 35                          | 4'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 36                          | 5'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 37                          | 5'-Chlorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 38                          | 5'-Brompyridin-3'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 39                          | 5'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 40                          | 5'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 41                          | 5'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 42                          | 6'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 43                          | 6'-Chlorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 44                          | 6'-Brompyridin-3'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 45                          | 6'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H | Öl                        | 7,51                              | <u>E</u>                 |
| 46                          | 6'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 47                          | 6'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                      | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>®</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|----------------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 48                          | 2'-Fluorpyridin-4'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 49                          | 2'-Chlorpyridin-4'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 50                          | 2'-Brompyridin-4'-yl                   | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 51                          | 2'-Methylpyridin-4'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 52                          | 2'-(Trifluormethyl)pyridin-4'-yl       | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 53                          | 2'-Methoxypyridin-4'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 54                          | 3'-Fluorpyridin-4'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 55                          | 3'-Chlorpyridin-4'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 56                          | 3'-Brompyridin-4'-yl                   | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 57                          | 3'-Methylpyridin-4'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 58                          | 3'-(Trifluormethyl)pyridin-4'-yl       | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 59                          | 3'-Methoxypyridin-4'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 60                          | 4'-Fluorpyrimidin-2'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 61                          | 4'-Chlorpyrimidin-2'-yl                | H H H | 120-121,5                 | 7,40                              | <u>E</u>                 |
| 62                          | 4'-Brompyrimidin-2'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 63                          | 4'-Methylpyrimidin-2'-yl               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 64                          | 4'-(Trifluormethyl)pyrimidin-<br>2'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 65                          | 4'-Methoxypyrimidin-2'-yl              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 66                          | 5'-Fluorpyrimidin-2'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 67                          | 5'-Chlorpyrimidin-2'-yl                | H H H | Gummi                     | 7,40                              | <u>E</u>                 |
| 68                          | 5'-Brompyrimidin-2'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 69                          | 5'-Methylpyrimidin-2'-yl               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 70                          | 5'-(Trifluormethyl)pyrimidin-<br>2'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 71                          | 5'-Methoxypyrimidin-2'-yl              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                  | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>W</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|------------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 72                          | 2'-Fluorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 73                          | 2'-Chlorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 74                          | 2'-Brompyrimidin-4'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 75                          | 2'-Methylpyrimidin-4'-yl           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 76                          | 2'-(Trifluormethyl)pyrimidin-4'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 77                          | 2'-Methoxypyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 78                          | 5'-Fluorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 79                          | 5'-Chlorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 80                          | 5'-Brompyrimidin-4'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 81                          | 5'-Methoxypyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 82                          | 5'-(Trifluormethyl)pyrimidin-4'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 83                          | 5'-Methoxypyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 84                          | 6'-Fluorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 85                          | 6'-Chlorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 86                          | 6'-Brompyrimidin-4'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 87                          | 6'-Methylpyrimidin-4'-yl           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 88                          | 6'-(Trifluormethyl)pyrimidin-4'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 89                          | 6'-Methoxypyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 90                          | 2'-Fluorpyrimidin-5'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 91                          | 2'-Chlorpyrimidin-5'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 92                          | 2'-Brompyrimidin-5'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 93                          | 2'-Methylpyrimidin-5'-yl           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 94                          | 2'-(Trifluormethyl)pyrimidin-5'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                                   | X Y Z     | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>¶</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 95                          | 2'-Methoxypyrimidin-5'-yl                           | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 96                          | 4'-Fluorpyrimidin-5'-yl                             | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 97                          | 4'-Chlorpyrimidin-5'-yl                             | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 98                          | 4'-Brompyrimidin-5'-yl                              | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 99                          | 4'-Methylpyrimidin-5'-yl                            | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 100                         | 4'-(Trifluormethyl)pyrimidin-<br>5'-yl              | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 101                         | 4'-Methoxypyrimidin-5'-yl                           | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 102                         | 5'-(Trifluormethyl)pyridin-<br>2'-yl                | 3-F 5-F H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 103                         | 3'-Fluor-5'-(trifluormethyl)-<br>pyridin-2'-yl      | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 104                         | 5'-(Trifluormethyl)pyridin-<br>3'-yl                | 4-F H H   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 105                         | 3',6'-Dichlor-5'-(trifluor-<br>methyl)pyridin-2'-yl | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 106                         | 5'-6'-Dichlor-3'-(trifluor-<br>methyl)pyridin-2'-yl | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 107                         | 5'-Chlor-3'-(trifluormethyl)-<br>pyridin-2'-yl      | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 108                         | 3'-Chlor-5'-(trifluormethyl)-<br>pyridin-2'-yl      | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 109                         | 6'-Chlor-4'-cyanpyridin-2'-yl                       | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 110                         | 3'-Cyan-5-nitropyridin-2'-yl                        | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 111                         | 2'-Chlor-6'-fluorpyridin-4'-yl                      | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 112                         | 6'-Chlor-4'-fluorpyridin-2'-yl                      | H H H     |                           |                                   | <u>E</u>                 |

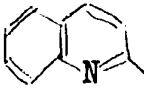
## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                              | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>W</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|------------------------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 113                         | 4',6'-Difluorpyridin-2'-yl                     | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 114                         | 3',5'-Dichlor-6'-fluorpyridin-<br>2'-yl        | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 115                         | 6-Methoxy-3'-nitropyridin-2'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 116                         | 4'-Cyan-6'-fluorpyridin-2'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 117                         | 6'-Chlor-5'-cyanpyridin-2'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 118                         | 6'-Chlor-3'-cyanpyridin-2'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 119                         | 4'-Cyan-3'-5',6'-trifluor-<br>pyridin-2'-yl    | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 120                         | 4'-Cyan-2',5',6'-trifluor-<br>pyridin-3'-yl    | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 121                         | 6'-Chlor-5'-nitropyridin-2'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 122                         | 6'-Chlor-3'-nitropyridin-2'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 123                         | 5'-Cyan-6'-fluorpyridin-2'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 124                         | 3'-Cyan-6'-fluorpyridin-2'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 125                         | 4',6'-Dicyanpyridin-2'-yl                      | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 126                         | 5'-(Trichlormethyl)pyridin-<br>2'-yl           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 127                         | 5'-Cyanpyridin-2'-yl                           | H H H | 108,5-<br>109,5           | 7,45                              | <u>E</u>                 |
| 128                         | 5'-Brom-4'-(trifluormethyl)-<br>pyridin-2'-yl  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 129                         | 3'-Nitro-5'-(trifluormethyl)-<br>pyridin-2'-yl | H H H | 113-114                   | 7,41                              | <u>E</u>                 |
| 130                         | 5'-Formamidopyridin-2'-yl                      | H H H | Gummi                     | unbek.                            | <u>E</u>                 |
| 131                         | 5'-Aminopyridin-2'-yl                          | H H H | Gummi                     | 7,40                              | <u>E</u>                 |

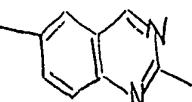
## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                               | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>h</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 132                         | 2',3',5',6'-Tetrafluor-<br>pyridin-4'-yl        | H H H | Gummi                     | 7,55                              | <u>E</u>                 |
| 133                         | 5'-Nitropyridin-2'-yl                           | H H H | 107-109                   | 7,45                              | <u>E</u>                 |
| 134                         | 4'-Methyl-5'-nitropyridin-<br>2'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 135                         | 5'-(Difluormethyl)pyridin-<br>2'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 136                         | 5'-(Fluormethyl)pyridin-2'-yl                   | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 137                         | 4',6'-Difluorpyrimidin-2'-yl                    | H H H | Gummi                     | 7,44                              | <u>E</u>                 |
| 138                         | 2',6'-Difluorpyrimidin-4'-yl                    | H H H | 79-80                     | 7,46                              | <u>E</u>                 |
| 139                         | 2'-Chlor-6'-(trichlormethyl-<br>pyrimidin-4'-yl | H H H | 113-114                   | 7,50                              | <u>E</u>                 |
| 140                         | 2',6'-Dichlorpyrimidin-4'-yl                    | H H H | 93-94                     | 7,46                              | <u>E</u>                 |
| 141                         | 5'-(Methoxycarbonyl)pyri-<br>din-2'-yl          | H H H | Öl                        | 7,32                              | <u>E</u>                 |
| 142                         | 5'-Chlor-6'-Fluorpyridin-<br>2'-yl              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 143                         | 5'-Chlor-6'-hydroxypyridin-<br>2'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 144                         | 5'-Chlor-6'-methoxypyridin-<br>2'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 145                         | 5'-Chlor-6'-cyanpyridin-2'-yl                   | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 146                         | 5',6'-Dichlorpyridin-2'-yl                      | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 147                         | 6'-Brom-5'-chlorpyridin-<br>2'-yl               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 148                         | 5'-Chlor-6'-acetoxypyridin-<br>2'-yl            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                                                                   | X Y Z                   | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>Ⓜ</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 149                         | 5'-Brom-6'-fluorpyridin-2'-yl                                                       | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 150                         | 5'-Brom-6'-chlorpyridin-2'-yl                                                       | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 151                         | 5'-Brom-6'-cyanpyridin-2'-yl                                                        | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 152                         | 5'-Brom-6'-hydroxypyridin-<br>2'-yl                                                 | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 153                         | 5'-Brom-6'-methoxypyridin-<br>2'-yl                                                 | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 154                         | 5',6'-Dibrompyridin-2'-yl                                                           | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 155                         | 4'-Cyanpyridin-2'-yl                                                                | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 156                         | 6'-Cyanpyridin-2'-yl                                                                | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 157                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                                                               | 5-F H H                 |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 158                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                                                               | 3-F 5-F H               |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 159                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                                                               | 4-F 6-F H               |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 160                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                                                               | 4-F 5-F 6-F             |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 161                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                                                               | 5-Cl H H                |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 161                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                                                               | 5-CH <sub>3</sub> H H   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 162                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                                                               | 5-CH <sub>3</sub> O H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 163                         | 5'-Fluorpyridin-2'-yl                                                               | 5-Cl H H                |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 164                         | 5'-Fluorpyridin-2'-yl                                                               | 5-Cl 3-F H              |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 165                         |  | H H H                   | Öl                        | 7,43                              | <u>E</u>                 |
| 166                         | 4'-Chlor-6'-methylpyrimi-<br>din-2'-yl                                              | H H H                   | 115-130                   | 7,44                              | <u>E</u>                 |
| 167                         | 2'-Chlor-6'-fluorpyridin-4'-<br>yl                                                  | H H H                   | Öl                        | 7,46                              | <u>E</u>                 |
| 168                         | 5'-Brom-4'-(trifluormethyl)-<br>pyridin-2'-yl                                       | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 169                         | 4',5'-Dichlorpyridin-2'-yl                                                          | H H H                   |                           |                                   | <u>E</u>                 |

Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                                                                       | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>H</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 170                         | 4',5'-Dibrompyridin-2'-yl                                                               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 171                         | 5',6'-Dichlorpyridin-2'-yl                                                              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 172                         | 4',6'-Dichlorpyridin-2'-yl                                                              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 173                         | 4',6'-Dibrompyridin-2'-yl                                                               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 174                         | 5',6'-Dibrompyridin-2'-yl                                                               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 175                         | 4'-Brom-5'-chlorpyridin-2'-yl                                                           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 176                         | 6'-Brom-5'-chlorpyridin-2'-yl                                                           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 177                         | 5'-Brom-4'-chlorpyridin-2'-yl                                                           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 178                         | 5'-Brom-6'-chlorpyridin-2'-yl                                                           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 179                         | 6'-Brom-4'-chlorpyridin-2'-yl                                                           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 180                         | 4'-Brom-6'-chlorpyridin-2'-yl                                                           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 181                         | 6'-Chlor-4'-methoxypyridin-<br>2'-yl                                                    | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 182                         | 6'-Brom-4'-methoxypyridin-<br>2'-yl                                                     | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 183                         | Cl-  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 184                         | 5'-(Benzylloxycarbonyl)pyri-<br>din-2'-yl                                               | H H H | Gummi                     | 7,39                              | <u>E</u>                 |
| 185                         | 4'-Formylpyridin-2'-yl                                                                  | H H H | Öl                        | 7,40                              | <u>E</u>                 |
| 186                         | 5'-Formylpyridin-2'-yl                                                                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 187                         | 6'-Formylpyridin-2'-yl                                                                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 188                         | 4'-Cyanpyridin-2'-yl                                                                    | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 189                         | 6'-Cyanpyridin-2'-yl                                                                    | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 190                         | 5'-Hydroxymethylpyridin-2'-yl                                                           | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 191                         | 6'-Chlor-4'-trifluormethyl-<br>pyrid-2'-yl                                              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

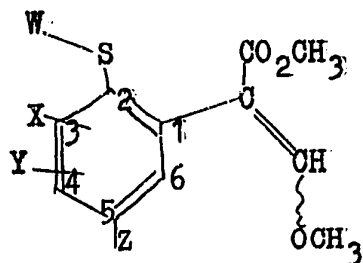
## Fortsetzung von Tabelle I

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                                  | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>‡</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|----------------------------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 192                         | 6'-Chlor-4'-trifluormethyl-<br>pyrid-2'-yl         | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 193                         | 6'-Chlor-4'-methylpyridin-2'-yl                    | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 194                         | 2',5'-Dichlor-6'-cyanpyridin-<br>2'-yl             | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 195                         | 2',5'-Dichlor-6'-carboxypyridin-<br>2'-yl          | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 196                         | 2',5'-Dichlor-6'-methoxycarbonyl-<br>pyridin-2'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 197                         | 6'-Trifluormethylpyridin-2'-yl                     | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 198                         | 6'-Methoxycarbonylpyridin-2'-yl                    | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 199                         | 6'-Carboxypyridin-2'-yl                            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 200                         | 4'-Phenoxypyridin-2'-yl                            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 201                         | 5'-Phenoxypyridin-2'-yl                            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 202                         | 6'-Phenoxypyridin-2'-yl                            | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 203                         | 6'-Chlorpyridin-3'-yl                              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

<sup>‡</sup> Chemische Verschiebung des Singulett vom olefinischen Proton an der Beta-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan). Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>+</sup> Geometrie der Beta-Methoxyacrylatgruppe.

Tabelle II



| Ver-<br>bin-<br>dung | W                                    | X | Y | Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>8</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|----------------------|--------------------------------------|---|---|---|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Nr.                  |                                      |   |   |   |                           |                                   |                          |
| 1                    | 3'-Fluorpyridin-2'-yl                | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 2                    | 3'-Chlorpyridin-2'-yl                | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 3                    | 3'-Brompyridin-2'-yl                 | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 4                    | 3'-Methylpyridin-2'-yl               | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 5                    | 3'-(Trifluormethyl)pyridin-<br>2'-yl | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 6                    | 3'-Methoxypyridin-2'-yl              | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 7                    | 4'-Fluorpyridin-2'-yl                | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 8                    | 4'-Chlorpyridin-2'-yl                | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 9                    | 4'-Brompyridin-2'-yl                 | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 10                   | 4'-Methylpyridin-2'-yl               | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 11                   | 4'-(Trifluormethyl)pyridin-2'-yl     | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 12                   | 4'-Methoxypyridin-2'-yl              | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 13                   | 5'-Fluorpyridin-2'-yl                | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 14                   | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                | H | H | H | Öl                        | 7,47                              | <u>E</u>                 |
| 15                   | 5'-Brompyridin-2'-yl                 | H | H | H | Öl                        | 7,47                              | <u>E</u>                 |
| 16                   | 5'-Methylpyridin-2'-yl               | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 17                   | 5'-Methoxypyridin-2'-yl              | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 18                   | 6'-Fluorpyridin-2'-yl                | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 19                   | 6'-Chlorpyridin-2'-yl                | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 20                   | 6'-Brompyridin-2'-yl                 | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 21                   | 6'-Methylpyridin-2'-yl               | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 22                   | 6'-(Trifluormethyl)pyridin-2'-yl     | H | H | H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

## Fortsetzung von Tabelle II

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>38</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|----------------------------------|-------|---------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 23                          | 6'-Methoxypyridin-2'-yl          | H H H |                           |                                    | E                        |
| 24                          | 2'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 25                          | 2'-Chlorpyrid-3'-yl              | H H H |                           |                                    | E                        |
| 26                          | 2'-Brompyrid-3'-yl               | H H H |                           |                                    | E                        |
| 27                          | 2'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H |                           |                                    | E                        |
| 28                          | 2'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                    | E                        |
| 29                          | 2'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                    | E                        |
| 30                          | 4'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 31                          | 4'-Chlorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 32                          | 4'-Brompyridin-3'-yl             | H H H |                           |                                    | E                        |
| 33                          | 4'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H |                           |                                    | E                        |
| 34                          | 4'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                    | E                        |
| 35                          | 4'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                    | E                        |
| 36                          | 5'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 37                          | 5'-Chlorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 38                          | 5'-Brompyridin-3'-yl             | H H H |                           |                                    | E                        |
| 39                          | 5'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H |                           |                                    | E                        |
| 40                          | 5'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                    | E                        |
| 41                          | 5'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                    | E                        |
| 42                          | 6'-Fluorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 43                          | 6'-Chlorpyridin-3'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 44                          | 6'-Brompyridin-3'-yl             | H H H |                           |                                    | E                        |
| 45                          | 6'-Methylpyridin-3'-yl           | H H H |                           |                                    | E                        |
| 46                          | 6'-(Trifluormethyl)pyridin-3'-yl | H H H |                           |                                    | E                        |
| 47                          | 6'-Methoxypyridin-3'-yl          | H H H |                           |                                    | E                        |
| 48                          | 2'-Fluorpyridin-4'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 49                          | 2'-Chlorpyridin-4'-yl            | H H H |                           |                                    | E                        |
| 50                          | 2'-Brompyridin-4'-yl             | H H H |                           |                                    | E                        |

## Fortsetzung von Tabelle II

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                      | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>H</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|----------------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 51                          | 2'-Methylpyridin-4'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 52                          | 2'-(Trifluormethyl)pyridin-4'-yl       | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 53                          | 2'-Methoxypyridin-4'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 54                          | 3'-Fluorpyridin-4'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 55                          | 3'-Chlorpyridin-4'-yl                  | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 56                          | 3'-Brompyridin-4'-yl                   | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 57                          | 3'-Methylpyridin-4'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 58                          | 3'-(Trifluormethyl)pyridin-4'-yl       | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 59                          | 3'-Methoxypyridin-4'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 60                          | 4'-Fluorpyrimidin-2'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 61                          | 4'-Chlorpyrimidin-2'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 62                          | 4'-Brompyrimidin-2'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 63                          | 4'-Methylpyrimidin-2'-yl               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 64                          | 4'-(Trifluormethyl)pyrimidin-<br>2'-yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 65                          | 4'-Methoxypyrimidin-2'-yl              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 66                          | 5'-Fluorpyrimidin-2'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 67                          | 5'-Chlorpyrimidin-2'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 68                          | 5'-Brompyrimidin-2'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 69                          | 5'-Methylpyrimidin-2'-yl               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 70                          | 5'-(Trifluormethyl)pyrimidin-2'-<br>yl | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 71                          | 5'-Methoxypyrimidin-2'-yl              | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 72                          | 2'-Fluorpyrimidin-4'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 73                          | 2'-Chlorpyrimidin-4'-yl                | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 74                          | 2'-Brompyrimidin-4'-yl                 | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 75                          | 2'-Methylpyrimidin-4'-yl               | H H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

## Fortsetzung von Tabelle II

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                  | X Y Z | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|------------------------------------|-------|---------------------------|----------------------|--------------------------|
| 76                          | 2'-(Trifluormethyl)pyrimidin-4'-yl | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 77                          | 2'-Methoxypyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 78                          | 5'-Fluorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 79                          | 5'-Chlorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 80                          | 5'-Brompyrimidin-4'-yl             | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 81                          | 5'-Methyl pyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 82                          | 5'-(Trifluormethyl)pyrimidin-4'-yl | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 83                          | 5'-Methoxypyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 84                          | 6'-Fluorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 85                          | 6'-Chlorpyrimidin-4'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 86                          | 6'-Brompyrimidin-4'-yl             | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 87                          | 6'-Methylpyrimidin-4'-yl           | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 88                          | 6'-(Trifluormethyl)pyrimidin-4'-yl | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 89                          | 6'-Methoxypyrimidin-4'-yl          | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 90                          | 2'-Fluorpyrimidin-5'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 91                          | 2'-Chlorpyrimidin-5'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 92                          | 2'-Brompyrimidin-5'-yl             | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 93                          | 2'-Methylpyrimidin-5'-yl           | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 94                          | 2'-(Trifluormethyl)pyrimidin-5'-yl | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 95                          | 2'-Methoxypyrimidin-5'-yl          | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 96                          | 4'-Fluorpyrimidin-5'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 97                          | 4'-Chlorpyrimidin-5'-yl            | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 98                          | 4'-Brompyrimidin-5'-yl             | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 99                          | 4'-Methylpyrimidin-5'-yl           | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 100                         | 4'-(Trifluormethyl)pyrimidin-5'-yl | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |
| 101                         | 4'-Methoxypyrimidin-5'-yl          | H H H |                           |                      | <u>E</u>                 |

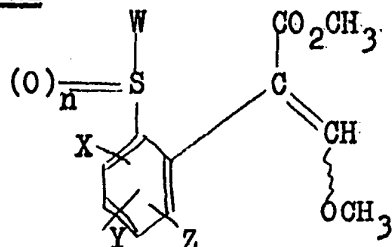
## Fortsetzung von Tabelle II

| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. |                                      | X Y Z                 | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>#</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 102                         | 5'-(Trifluormethyl)pyridin-<br>2'-yl | 4-F H H               |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 103                         | 5'-(Trifluormethyl)pyridin-2'-<br>yl | H H H                 | Öl                        | 7,47                              | <u>E</u>                 |
| 104                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                | 5-F H H               |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 105                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                | 3-F 5-F H             |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 106                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                | 4-F 5-F H             |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 107                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                | 5-Cl H H              |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 108                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                | 5-CH <sub>3</sub> H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 109                         | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                | 5-CH <sub>3</sub> H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 110                         | 5'-Fluorpyridin-2'-yl                | 5-Cl H H              |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 111                         | 5'-Fluorpyridin-2'-yl                | 5-Cl 3-F H            |                           |                                   | <u>E</u>                 |

<sup>#</sup> Chemische Verschiebung des Singulett vom olefinischen Proton an der Beta-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan). Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> (wenn nicht anders angegeben)

<sup>+</sup> Geometrie der Beta-Methoxyacrylatgruppe.

Tabelle III



| Ver-<br>bin-<br>dung<br>Nr. | W                                     | n | X Y Z   | Schmelz-<br>punkt<br>(°C) | ole-<br>fi-<br>nisch <sup>#</sup> | Iso-<br>mer <sup>+</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------------|---|---------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 1                           | 5'-Brompyridin-2'-yl                  | 1 | H H H   | Gummi                     | 7,60                              | <u>E</u>                 |
| 2                           | 5'-Brompyridin-2'-yl                  | 2 | H H H   | Gummi                     | 7,24                              | <u>E</u>                 |
| 3                           | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                 | 1 | H H H   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 4                           | 5'-Chlorpyridin-2'-yl                 | 2 | H H H   |                           |                                   | <u>E</u>                 |
| 5                           | 5'-(Trifluormethyl)-<br>pyridin-2'-yl | 1 | 5-F H H |                           |                                   | <u>E</u>                 |

<sup>#</sup> Chemische Verschiebung des Singulett vom olefinischen Proton an der Beta-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).

Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> (wenn nicht anders angegeben).

<sup>+</sup> Geometrie der Beta-Methoxyacrylatgruppe.

Tabelle IV

## Tabelle IV: ausgewählte Protonen-NMR-Daten

Tabelle IV zeigt ausgewählte Protonen-NMR-Daten für bestimmte Verbindungen, die in den Tabellen I, II, III beschrieben und dort als Öle oder Gummis charakterisiert sind. Chemische Verschiebungen sind in ppm von Tetramethylsilan gemessen, und es wurde Deuteriochloroform durchweg als Lösungsmittel verwendet. Es werden folgende Abkürzungen angewendet:

br = breit  
s = Singulett  
d = Dublett  
t = Triplet

q = Quartett  
m = Multiplett  
ppm = parts per million

---

Verbindung

---

Nr.

---

10

(Tabelle I) 2,28 (3H,s); 3,52 (3H,s); 3,69 (3H,s); 6,77-7,98 (7H,m); 7,37 (1H,s) ppm.

11

3,57 (3H,s); 3,72 (3H,s); 7,0-7,4 (m); 7,44 (1H,s); 8,34 (H,d) ppm.

16

2,26 (3H,s); 3,56 (3H,s); 3,72 (3H,s); (Tabelle I) 6,65-7,98 (7H,m); 7,42 (1H, s) ppm.

21

2,40 (3H,s); 3,51 (3H,s); 3,67 (3H,s); (Tabelle I) 6,4-7,55 (7H,m); 7,4 (1H,s) ppm.

22

3,54 (3H,s); 3,74 (3H,s) 7,42 (1H,s) ppm. (Tabelle I)

---

## Fortsetzung von Tabelle IV

## Verbindung

## Nr.

---

|              |                                                |
|--------------|------------------------------------------------|
| 67           | 3,60 (3H,s); 3,75 (3H,s); 7,20-7,4 (m);        |
| (Tabelle I)  | 7,40 (1H,s); 8,40 (2H,s) ppm.                  |
| 130          | 3,85 (3H,s); 3,95 (3H,s); 7,44-7,84 (9H,m)     |
| (Tabelle I)  | ppm.                                           |
| 131          | 3,50 (3H,s); 3,60 (3H,s); 3,50 (2H br.s.);     |
| (Tabelle I)  | 7,40 (1H,s); 7,60 (1H,d) ppm.                  |
| 132          | 3,70 (3H,s); 3,80 (3H,s); 7,55 (1H,s) ppm.     |
| (Tabelle I)  |                                                |
| 133          | 3,60 (3H,s); 3,75 (3H,s); 6,95 (1H,d);         |
| (Tabelle I)  | 7,45 (1H,s); 8,45 (1H,dd); 9,05 (1H,dd) ppm.   |
| 137          | 3,62 (3H,s); 3,76 (3H,s); 6,22 (1H,t);         |
| (Tabelle I)  | 7,20-7,50 (4H,m); 7,44 (1H,s) ppm.             |
| 185          | 3,52 (3H,s); 3,72 (3H,s); 7,14-7,38 (6H,m);    |
| (Tabelle I)  | 7,40 (1H,s); 8,36-8,38 (1H,m); 10,00 (1H,s).   |
| 14           | 3,60 (3H,s); 3,74 (3H,s); 6,68-6,72 (1H,d);    |
| (Tabelle II) | 7,3-7,4 (4H,m); 7,47 (1H,s); 7,62-7,65 (1H,d); |
|              | 8,34 (1H,s) ppm.                               |
| 15           | 3,60 (3H,s); 3,74 (3H,s); 6,62-6,65 (1H,d);    |
| (Tabelle II) | 7,3-7,5 (4H,m); 7,47 (1H,s); 7,62-7,64 (1H,d); |
|              | 8,42 (1H,s) ppm.                               |

---

## Fortsetzung von Tabelle IV

Verbindung

Nr.

|                     |                                                                                                                                       |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 103<br>(Tabelle II) | 3,60 (3H,s); 3,73 (3H,s); 6,78-6,82 (1H,d);<br>7,35-7,55 (4H,m); 7,47 (1H,s); 7,65-7,68<br>(1H,d); 8,6 (1H,s) ppm.                    |
| 165<br>(Tabelle I)  | 3,51 (3H,s); 3,69 (3H,s); 7,01 (1H,d); 7,23 -<br>7,46 (5H,m); 7,43 (1H,s); 7,62 (1H,t); 7,76<br>(1H,d); 7,85 (1H,d); 8,11 (1H,d) ppm. |
| 167<br>(Tabelle I)  | 3,64 (3H,s); 3,76 (3H,s); 6,31 (1H,d); 6,70<br>(1H,s); 7,11 (1H,d); 7,2-7,5 (4H,m) ein-<br>schließlich 7,47 (1H,s) ppm.               |
| 112<br>(Tabelle II) | 3,60 (3H,s); 3,73 (3H,s); 6,78-6,82 (1H,d);<br>7,36-7,56 (4H,m); 7,47 (1H,s); 7,65-7,68<br>(1H,d); 8,60 (1H,s) ppm.                   |
| 1<br>(Tabelle III)  | 3,68 (3H,s); 3,87 (3H,s); 7,16-7,20 (1H,m);<br>7,42-7,45 (2H,m); 7,60 (1H,s); 7,76-7,79<br>(1H,d); 7,86-7,93 (2H,m); 8,47 (1H,s) ppm. |
| 2<br>(Tabelle III)  | 3,50 (3H,s); 3,55 (3H,s); 7,16-7,18 (1H,d);<br>7,24 (1H,s); 7,54-7,65 (2H,m); 8,00 (2H,s);<br>8,36-8,41 (1H,d); 8,63 (1H,s) ppm.      |

Die erfindungsgemäßen Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) können aus substituierten Phenolen oder Thiophenolen der allgemeinen Formel (VII) durch die in Schema I dargestellten Schritte hergestellt werden. Im gesamten Schema I entsprechen die Bezeichnungen  $R^1$ ,  $R^2$ , A, X, Y, Z und W den obigen Definitionen, L ist ein Halogenatom oder

eine andere taugliche Restgruppe, die manchmal eine Nitrogruppe sein kann, und  $R^8$  ist Wasserstoff oder ein Metallatom (wie ein Natriumatom).

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die als geometrische Isomere existieren, welche durch Chromatographie, fraktionierte Kristallisation oder Destillation getrennt werden können, lassen sich somit durch Behandlung von Phenylacetaten der Formel (IV) mit einer Base (wie Natriumhydrid oder Natriummethoxid) und einem Ameisensäureester wie Methylformiat in einem geeigneten Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid und bei einer geeigneten Temperatur herstellen (Schritt (b) in Schema I). Wenn eine Spezies der Formel  $R^2-L$ , worin L der obigen Definition entspricht, dann dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird, können Verbindungen der Formel (I) gewonnen werden (Schritt (a) in Schema I). Wird eine protische Säure dem Reaktionsgemisch zugesetzt, erhält man Verbindungen der Formel (III), worin  $R^8$  Wasserstoff ist. Die Spezies der Formel (III), worin  $R^8$  ein Metallatom (insbesondere ein Alkalimetallatom wie ein Natriumatom) ist, können aber auch selbst vom Reaktionsgemisch isoliert werden.

Verbindungen der Formel (III), worin  $R^8$  ein Metallatom ist, können durch Behandlung mit einer Spezies der Formel  $R^2-L$ , worin L der obigen Definition entspricht, in einem geeigneten Lösungsmittel in Verbindungen der Formel (I) umgewandelt werden. Verbindungen der Formel (III), worin  $R^8$  Wasserstoff ist, lassen sich durch aufeinanderfolgende Behandlung mit einer Base (wie Kaliumkarbonat) und einer Spezies der allgemeinen Formel  $R^2-L$  in einem geeigneten Lösungsmittel in Verbindungen der Formel (I) umwandeln.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können aber auch aus Acetalen der allgemeinen Formel (XIII) durch Eliminierung des entsprechenden Alkanols unter sauren oder basischen Bedingungen bei einer geeigneten Temperatur und oftmals in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt werden (Schritt (c) in Schema I). Beispiele für Reagenzien oder Reagenzgemische, die für diese Umwandlung eingesetzt werden können, sind Lithiumdiisopropylamid, Kaliumhydrogensulfat (siehe z.B. T. Yamada, H. Hagiwara und H. Uda, J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1980, 838 und darin enthaltene Literaturangaben) und Triethylamin, oft in Gegenwart einer Lewis-Säure wie Titan-tetrachlorid (siehe z.B. K. Nsunda und L. Heresi, J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1985, 1000).

Acetale der allgemeinen Formel (XIII) können hergestellt werden, indem Alkylsilylketenacetale der allgemeinen Formel (XIV), worin R eine Alkylgruppe ist, mit einem Trialkylorthoformat der Formel  $(R^2O)_3CH$  in Gegenwart einer Lewis-Säure wie Titan-tetrachlorid bei einer geeigneten Temperatur und in einem geeigneten Lösungsmittel behandelt werden (siehe z.B. K. Saigo, M. Osaki und T. Mukaiyama, Chemistry Letters, 1976, 769).

Alkylsilylketenacetale der allgemeinen Formel (XIV) können aus Estern der allgemeinen Formel (IV) durch Behandlung mit einer Base und einem Trialkylsilylhalogenid der allgemeinen Formel  $R_3SiCl$  oder  $R_3SiBr$  wie Trimethylsilylchlorid oder einer Base und einem Trialkylsilyltriflat der allgemeinen Formel  $R_3Si-OSO_2CF_3$  in einem geeigneten Lösungsmittel und bei einer geeigneten Temperatur hergestellt werden (siehe z.B. C. Ainsworth, F. Chen und Y. Kuo, J. Organometallic Chemistry, 1972, 46, 59).

Es ist nicht immer erforderlich, die Zwischenprodukte (XIII) und (XIV) zu isolieren; unter entsprechenden Bedingungen können Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aus Estern der allgemeinen Formel (IV) sozusagen "in einem Topf" durch die aufeinanderfolgende Zugabe von geeigneten, oben angeführten Reagenzien hergestellt werden.

Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) können durch Veresterung von Verbindungen der allgemeinen Formel (V) nach Standardmethoden, die in der chemischen Literatur beschrieben sind, hergestellt werden (Schritt (d) von Schema I).

Verbindungen der allgemeinen Formel (V) können durch die Reaktion von Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) mit Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart einer Base (wie Kaliumkarbonat) und, falls erforderlich, eines Übergangsmetall- oder Übergangsmetallsalzkatalysator (wie Kupferbronze) in einem geeigneten Lösungsmittel (wie N,N-Dimethylformamid) hergestellt werden (Schritt (e) in Schema I).

Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) können aber auch aus Estern der allgemeinen Formel (VIII) durch Reaktion mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) in Gegenwart einer Base (wie Kaliumkarbonat) und, falls erforderlich, eines Übergangsmetall- oder Übergangsmetallsalzkatalysators (wie Kupferbronze) in einem geeigneten Lösungsmittel (wie N,N-Dimethylformamid) (Schritt (f) in Schema I) hergestellt werden.

Ester der allgemeinen Formel (VIII) können durch Veresterung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) nach Standardmethoden, die in der chemischen Literatur beschrieben sind, hergestellt werden (Schritt (g) in Schema I).

Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) können nach Standardmethoden hergestellt werden, die in der chemischen Literatur beschrieben sind. (Siehe beispielsweise A. Clesse, W. Haefliger, D. Hauser, H. U. Gubler, B. Dewald und M. Baggiolini, J. Med. Chem., 1981, 24, 1465, und P.D. Clark und D.M. McKinnon, Can. J. Chem., 1982, 60, 243 und darin enthaltene Literaturangaben.)

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der A Schwefel ist, können nach Standardmethoden der Oxydation, die in der chemischen Literatur beschrieben sind, unter Einsatz von beispielsweise einer Persäure wie Metachlorperbenzoesäure in einem geeigneten Lösungsmittel und bei einer geeigneten Temperatur in Verbindungen der Formel (I) umgewandelt werden, worin A S(O) oder S(O)<sub>2</sub> ist.

Erfindungsgemäße Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) können aber auch aus Phenylacetaten der allgemeinen Formel (XII) nach den in Schema II dargestellten Schritten hergestellt werden. Im gesamten Schema II entsprechen die Bezeichnungen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A, W, X, Y, Z und L den obigen Definitionen, und M ist eine Schutzgruppe für eine Phenol- oder Thiphenolgruppe.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können durch Reaktion von Verbindungen der allgemeinen Formel (IX) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) in Gegenwart einer Base (wie Kaliumkarbonat) und, falls erforderlich, eines Übergangsmetall- oder Übergangsmetallsalzkatalysator in einem geeigneten Lösungsmittel (wie N,N-Dimethylformamid) (Schritt (H) in Schema II) hergestellt werden.

Verbindungen der allgemeinen Formel (IX) können aus geschützten Phenol- oder Thiophenolderivaten der allgemeinen Formel (X) nach Standarddeprotektionsmethoden, die in der chemischen Literatur beschrieben sind, hergestellt werden (Schritt (i) in Schema II). So können zum Beispiel Phenole der allgemeinen Formel (IX) (A ist O) aus Benzylethern der allgemeinen Formel (X) (A ist O; M ist  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) durch Hydrogenolyse in Gegenwart eines geeigneten Katalysators (wie Palladium mit Kohle als Trägersubstanz) hergestellt werden.

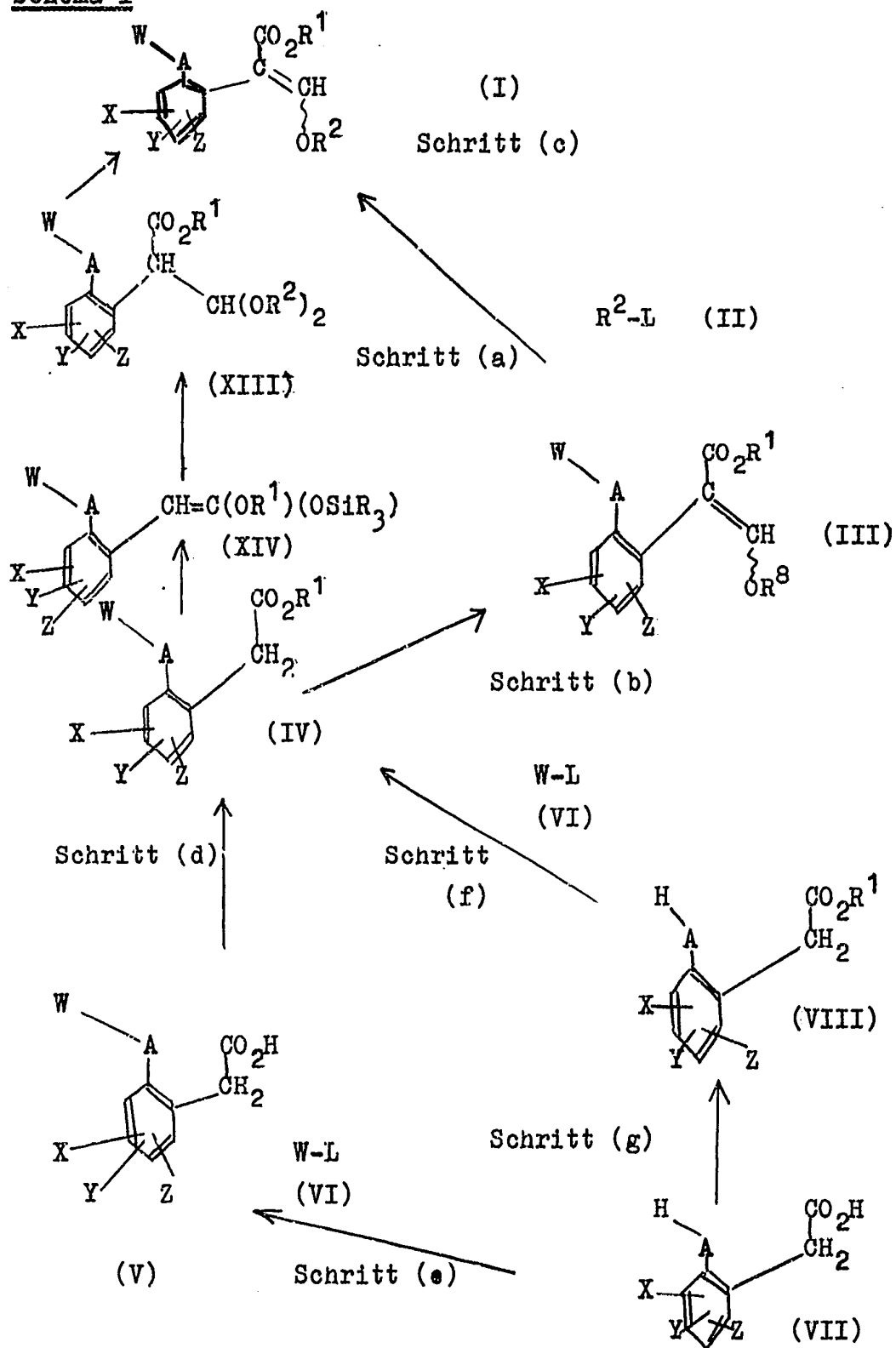
Verbindungen der allgemeinen Formel (X), in denen die Gruppe M eine Standardphenol- oder Thiophenolschutzgruppe ist (z.B. Benzyl), können durch Behandlung von Phenylacetaten der Formel (XII) mit einer Base (wie Natriumhydrid oder Natriummethoxid) und einem Ameisensäureester (wie Methylformiat) in einem geeigneten Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid und bei einer geeigneten Temperatur hergestellt werden (Schritt (k) in Schema II). Wird dann eine Spezies der Formel  $\text{R}^2\text{-L}$ , worin L der obigen Definition entspricht, dem Reaktionsgemisch zugesetzt, kann man Verbindungen der Formel (X) erhalten (Schritt (j) in Schema II). Wird eine protische Säure dem Reaktionsgemisch zugesetzt, erhält man Verbindungen der Formel (XI), worin  $\text{R}^8$  Wasserstoff ist.

Die Spezies der Formel (XI), worin  $\text{R}^8$  ein Metallatom ist (insbesondere ein Alkalimetallatom wie ein Natriumatom), können aber auch selbst aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

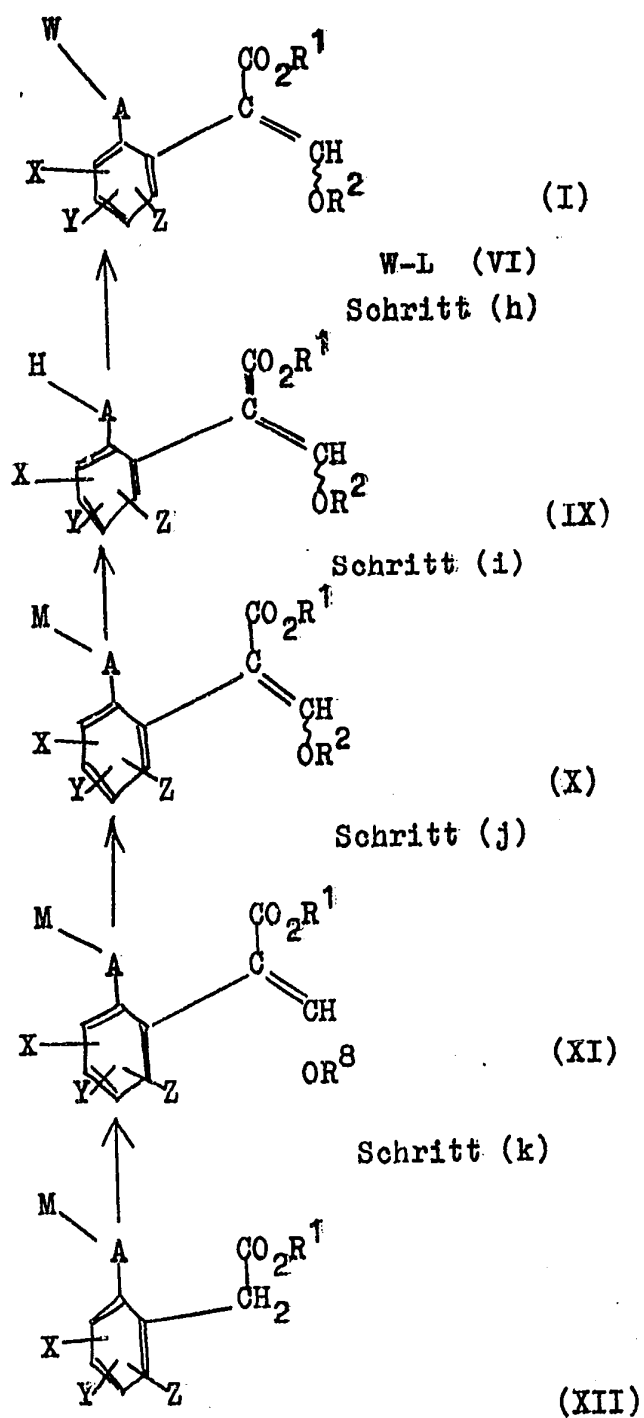
Verbindungen der Formel (XI), worin  $R^8$  ein Metallatom ist, können durch Behandlung mit einer Spezies der Formel  $R^2-L$  in einem geeigneten Lösungsmittel in Verbindungen der Formel (X) umgewandelt werden. Verbindungen der Formel (XI), worin  $R^8$  Wasserstoff ist, können durch aufeinanderfolgende Behandlung mit einer Base (wie Kaliumkarbonat) und einer Spezies der Formel  $R^2-L$  in Verbindungen der Formel (X) umgewandelt werden.

Verbindungen der allgemeinen Formel (XII) können nach Standardmethoden, die in der chemischen Literatur beschrieben sind, aus Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) hergestellt werden.

Schema I



Schema II



Erfindungsgemäße Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) können auch aus substituierten Benzenen der allgemeinen Formel (XIX) nach den in Schema III dargestellten Schritten hergestellt werden. Im gesamten Schema III entsprechen die Bezeichnungen  $R^1$ ,  $R^2$ , A, W, X, Y und Z den obigen Definitionen, D ist Wasserstoff oder Halogen, und E ist ein Metallatom (wie ein Lithiumatom) oder ein Metallatom plus daran gebundenes Halogenatom (wie MgI, MgBr, MgCl).

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können also durch die Behandlung von Ketoestern der allgemeinen Formel (XV) mit Phosphoranen der allgemeinen Formel (XVI) in einem geeigneten Lösungsmittel wie Diethylether hergestellt werden (siehe z.B. EP-A-0044448 und EP-A-0178826) (Schritt (c) in Schema III).

Ketoester der allgemeinen Formel (XV) können durch Behandlung von metallierten Spezies (XVII) mit einem Oxalat (XVIII) in einem geeigneten Lösungsmittel wie Diethylether oder Tetrahydrofuran hergestellt werden. Die bevorzugte Methode schließt oft die langsame Zugabe einer Lösung der metallierten Spezies (XVII) zu einer verrührten Lösung eines Oxalatüberschusses (XVIII) ein (siehe z.B. L.M. Weinstock, R.B. Currie und A.V. Lovell, Synthetic Communications, 1981, 11, 943, und darin enthaltene Literaturangaben) (Schritt (m) in Schema III).

Die metallierte Spezies (XVII), in der E MgI, MgBr oder MgCl (Grignard-Reagenzien) ist, läßt sich nach Standardmethoden aus den entsprechenden aromatischen Halogeniden (XIX), in denen D I, Br bzw. Cl ist, herstellen. Bei bestimmten Substituenten X, Y und Z kann die metallierte Spezies (XVII), in der E Li ist, durch direktes Versetzen mit Lithium oder

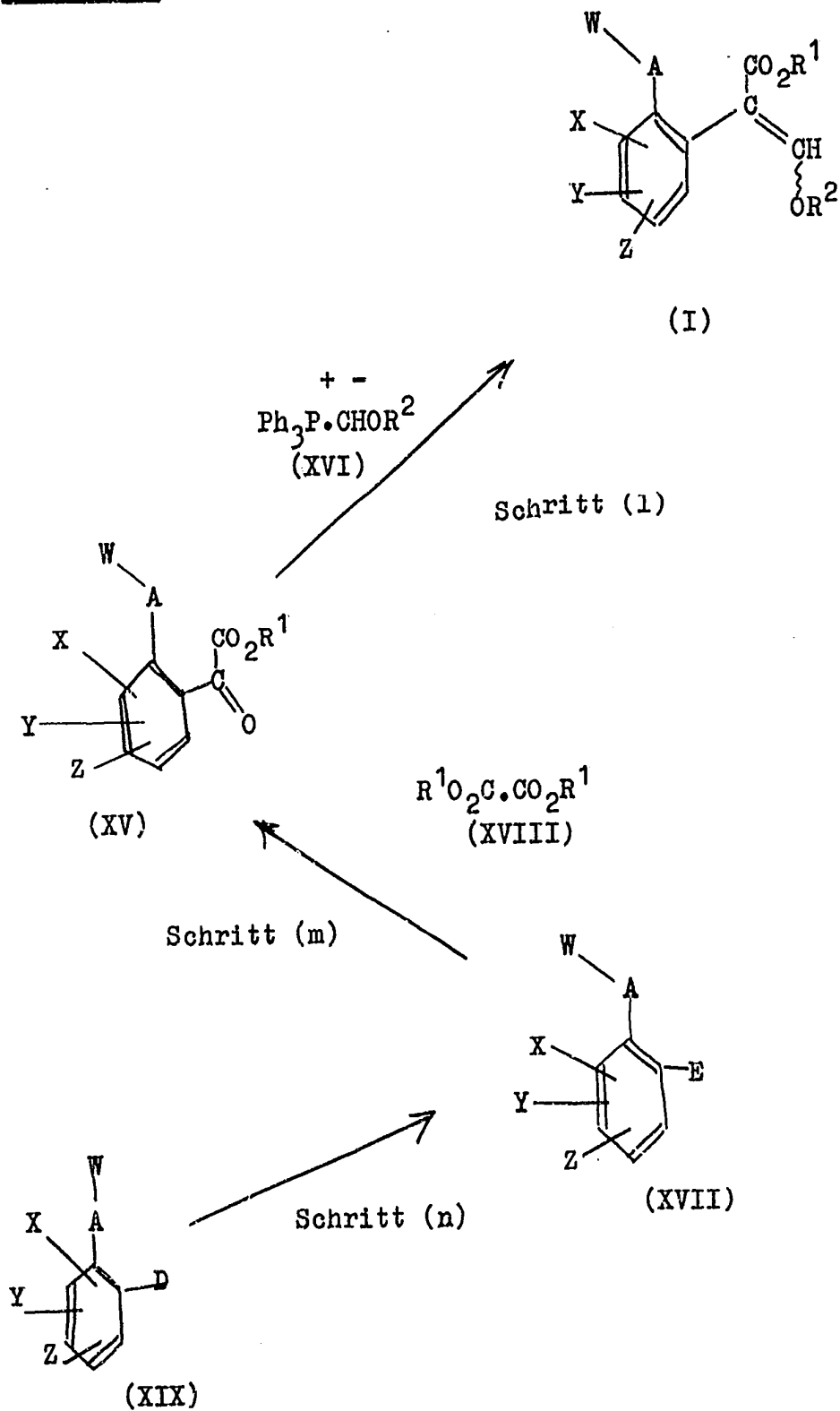
Lithiumverbindungen der Verbindungen (XIX), wobei D H ist, unter Verwendung einer starken Lithiumbase wie n-Butyl-Lithium oder Lithiumdiisopropylamid hergestellt werden (siehe z.B. H.W. Gschwend und H.R. Rodriguez, Organic Reactions, 1979, 26, 1) (Schritt (n) in Schema III).

Verbindungen der allgemeinen Formel (XIX) können nach Standardmethoden hergestellt werden, die in der chemischen Literatur beschrieben sind.

Alternativmethoden für die Herstellung von Ketoestern der allgemeinen Formel (XV) sind in der chemischen Literatur beschrieben (siehe z.B. D.C. Atkinson, K.E. Godfrey, B. Meek, J.F. Saville und M.R. Stillings, J. Med. Chem., 1983, 26, 1353; D. Horne, J. Gaudino und W.J. Thompson, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 3529; und G.P. Axiotis, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 1509).

Methoden für die Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die in den Schemata I und II beschrieben sind, sind allgemein anwendbar, wo W in der allgemeinen Formel (I) eine substituierte 2-Pyridinyl- oder eine 2- oder 4-Pyrimidinylgruppe und wo W eine 4-Pyridinylgruppe mit starken elektronenanziehenden Substituenten wie Nitro-, Trifluormethyl- oder Fluorgruppe ist. Für Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wo W eine substituierte 3- oder 4-Pyridinylgruppe ist, brauchen die in Schema II dargestellten Methoden jedoch nicht allgemein anwendbar zu sein.

Schema III



Obwohl erfindungsgemäße Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I), wo W eine substituierte 3- oder 4-Pyridinylgruppe ist, aus Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) nach den Schritten (a), (b) und (c) hergestellt werden können, wie in Schema I dargestellt ist, ist die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), wo W eine substituierte 3- oder 4-Pyridinylgruppe ist, nach den Schritten (e) und (f) in Schema I nicht generell möglich. Daher kann die Anwendung einer alternativen Methode für die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) erforderlich sein.

Im allgemeinen lassen sich Verbindungen der Formel (IV), wo W eine substituierte 3- oder 4-Pyridinylgruppe ist, vorzugsweise nach dem in Schema IV dargestellten Weg herstellen.

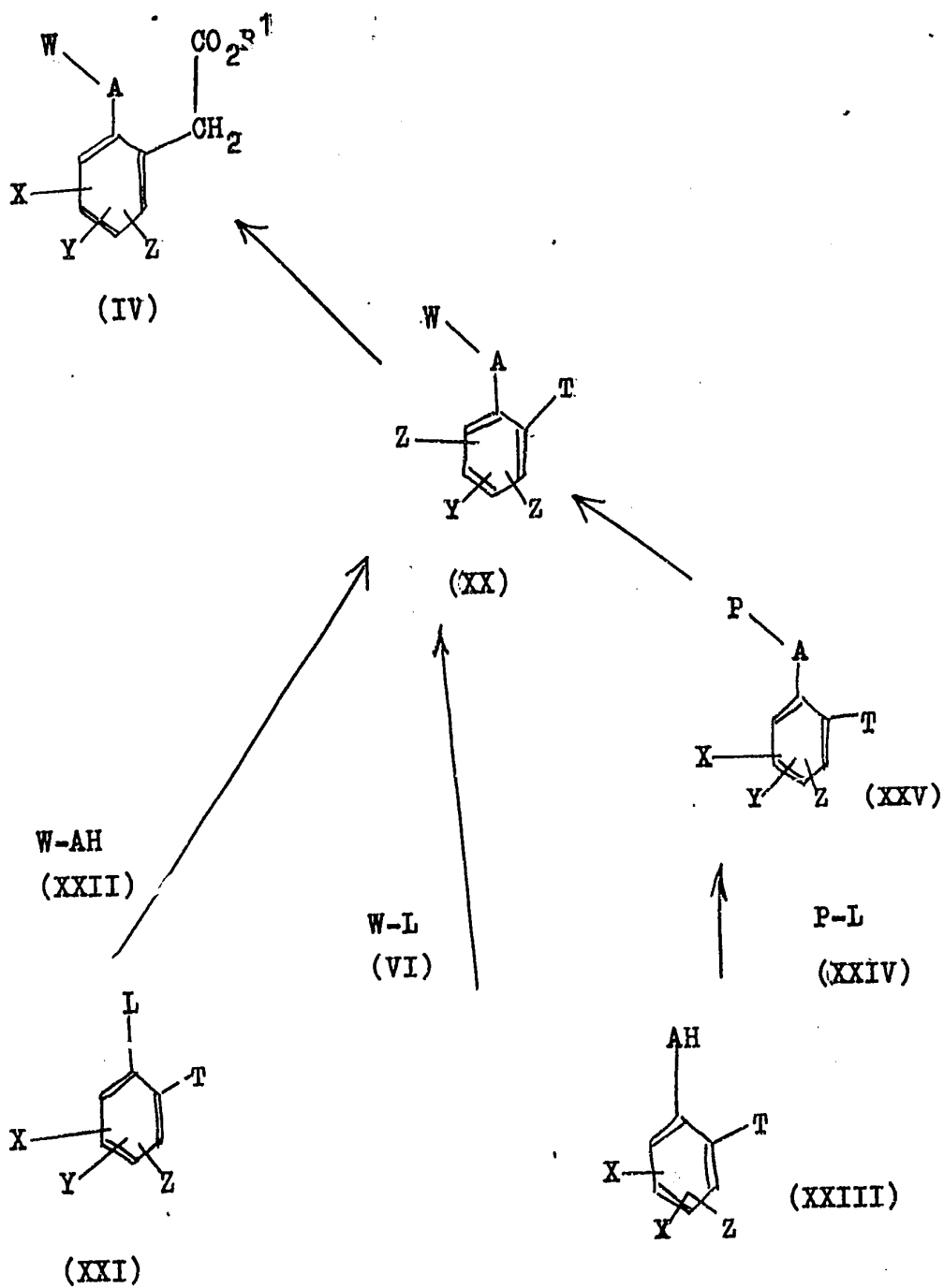
In Schema IV können also Verbindungen der Formel (IV), wo W eine substituierte 3- oder 4-Pyridinylgruppe ist, aus Verbindungen der Formel (XX), wo W eine substituierte 3- oder 4-Pyridinylgruppe ist, hergestellt werden.

Im gesamten Schema IV entsprechen A, X, Y, Z und L den oben für die Schemata I-III gegebenen Definitionen, und T ist eine beliebige Gruppe, die durch Standardmethoden in der Literatur umgewandelt werden kann, und zwar in eine Essigsäureesterseitenkette der Struktur  $\text{CH}_2\text{COOR}^1$  in einem oder mehreren Schritten, wie in Formel (IV) gezeigt ist. T kann zum Beispiel eine Formylgruppe oder eine beliebige Gruppe sein, die in eine Formylgruppe umgewandelt werden kann, z.B. ein Formylacetal, das durch wässrige Säure zur Formylgruppe hydrolysiert werden kann, oder ein Nitril, das durch Metallhydridreduktion zur Formylgruppe reduziert wer-

den kann (siehe z.B. A.E.G. Miller, J.W. Bliss und L.H. Schwartzmann, J. Org. Chem., 1959, 24, 627) bzw. durch Raney-Legierung in Ameisensäure zur Formylgruppe reduziert werden kann (siehe z.B. van Es und Staskun, J. Chem. Soc., 1965, 5775). Wenn T eine Formylgruppe ist, kann sie dann in einen Essigsäureesterrückstand  $\text{CH}_2\text{COOR}^\dagger$  durch Reaktion mit Methylmethylsulphinylmethylsulphid ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{SCH}_3$ ) (siehe z.B. K. Ogura und G. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett., 1972, 1383-6) umgewandelt werden, der eine Hydrolyse mit einem Alkohol  $\text{R}^\dagger\text{OH}$  in Gegenwart einer Säure wie Chlorwasserstoff folgt. T kann auch eine Gruppe wie eine Methylgruppe sein, die halogeniert werden kann, z.B. mit Brom oder N-Bromsuccinimid, um eine Halogenmethylgruppe zu bekommen, die dann unter Bildung einer Cyanmethylgruppe mit Cyanidion behandelt werden kann, welche wiederum nach in der Literatur gut bekannten Methoden zu dem Essigsäureesterrückstand  $\text{CH}_2\text{COOR}^\dagger$  hydrolysiert werden kann. T kann zum Beispiel auch eine Carbonsäure- oder -estergruppe sein, die zu einer Hydroxymethylgruppe reduziert werden kann, welche wiederum nach in der Literatur gut bekannten Methoden in eine Cyanmethylgruppe umgewandelt werden kann.

Verbindungen der Formel (XX), wo W eine substituierte 3-Pyridinylgruppe ist, können aus Verbindungen der Formel (XXI), wo L der Definition für Schema I entspricht, durch Reaktion mit Verbindungen der Formel (XXII), wo W eine substituierte 3-Pyridinylgruppe ist, unter Bedingungen hergestellt werden, die für die gut bekannte Ullmann-Synthese allgemein angewendet werden. Die Verbindungen der Formel (XXI) können zum Beispiel mit dem Metallsalz (vorzugsweise dem Natrium- oder Kaliumsalz) der Verbindungen der Formel (XXII) entweder unverdünnt oder in einem geeigneten Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulphoxid bei

Schema IV



50-250 °C, vorzugsweise aber bei 100-180 °C, in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators wie Kupferbronze oder Kupferhalogenide behandelt werden.

Verbindungen der allgemeinen Formel (XXI) können nach Standardmethoden in der chemischen Literatur hergestellt werden.

Verbindungen der Formel (XX), wo W eine substituierte 4-Pyridinylgruppe ist, können durch Reaktion des Metallsalzes (vorzugsweise des Natrium- oder Kaliumsalzes) von Verbindungen der Formel (XXIII) mit Verbindungen der Formel (VI), wo X eine substituierte 4-Pyridinylgruppe ist, in einem geeigneten Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulphoxid bei 20-200 °C, vorzugsweise aber bei 50-150 °C, und wahlweise in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators wie Kupferbronze oder Kupferhalogenide hergestellt werden.

Verbindungen der Formel (XX) können auch aus Verbindungen der Formel (XXV) hergestellt werden, wo P als ein über die Stellung 4 an A gebundenes Pyridin-N-oxid definiert ist. P kann durch Substituenten, die für W in Verbindungen der Formel (I) definiert sind, substituiert sein oder auch nicht. Wenn P in Verbindungen der Formel (XXV) substituiert ist, so liefert die Desoxydation des N-Oxid nach Standardmethoden, z.B. mit Phosphortrichlorid, Verbindungen der Formel (XX), wo W substituiertes 4-Pyridinyl ist. Wenn P in Verbindungen der Formel (XXV) substituiert oder nichtsubstituiert ist, so kann die gut bekannte Reaktion von Pyridin-N-oxiden mit Phosphoryl- oder Thionylhalogeniden zur Bildung der Verbindungen der Formel (XX) mit einem zusätzlichen Halogenatom in der Stellung 2 oder 6 bei gleichzeitigem Verlust

der N-Oxid-Funktion angewendet werden (siehe z.B. "The chemistry of the Heterocyclic Compounds: Pyridin and Its Derivatives", Hg. E. Klingsberg, Teil 2, S. 121).

Verbindungen der Formel (XXV) können durch die Reaktion des Metallsalzes (vorzugsweise des Natriumsalzes oder des Kaliumsalzes) der Verbindungen der Formel (XXIII) mit den Verbindungen der Formel (XXIV), worin P und L den obigen Definitionen entsprechen, in einem geeigneten Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulphoxid bei 20-200 °C, vorzugsweise aber bei 50-150 °C, wahlweise in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators wie Kupferbronze oder Kupferhalogenide hergestellt werden. Verbindungen der Formel (XXIII) können nach Standardmethoden aus der chemischen Literatur hergestellt werden.

Unter weiteren Gesichtspunkten stellt die Erfindung hierin beschriebene Verfahren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und der chemischen Zwischenprodukte der Formeln (III)-(V), (IX)-(XV), (XVII), (XIX), (XX) und (XXV), die darin verwendet werden, zur Verfügung.

Die Verbindungen sind wirksame Fungizide und können zur Bekämpfung eines oder mehrerer der nachfolgenden Pathogene eingesetzt werden:

Pyricularia oryzae an Reis

Puccinia recondita, Puccinia striiformis und andere Rostpilze an Weizen, Puccinia hordei, Puccinia striiformis und andere Rostpilze an Gerste und Rostpilze an anderen Wirten wie Kaffee, Birnen, Äpfeln, Erdnüssen, Gemüse und Zierpflanzen.

Erysiphe graminis ( Echter Mehltau) an Gerste und Weizen  
und anderer Echter Mehltau an verschiedenen Wirten wie  
Sphaerotheca macularis an Hopfen

Sphaerotheca fuliginea an Kürbis (z.B. Gurke)

Podosphaera leucotricha an Äpfeln und Uncinula necator an  
Weinen.

Helminthosporium spp., Rhynchosporium spp., Septoria spp.,  
Pseudocercospora herpotrichoides und Gaeumannomyces  
graminis an Getreiden.

Cercospora arachidicola und Cercosporidium personata an  
Erdnüssen und andere Cercospora Spezies an anderen Wirten  
wie Zuckerrübe, Bananen, Sojabohnen und Reis.

Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Tomaten, Erdbeeren, Gemüse,  
Wein und anderen Wirten.

Alternaria Spezies an Gemüse (z.B. Gurke), Ölrapen, Tomaten,  
Äpfeln und anderen Wirten.

Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln.

Plasmopara viticola an Wein.

Anderer Falscher Mehltau wie Bremia lactucae an Salat,  
Peronospora spp. an Sojabohnen, Tabak, Zwiebeln und anderen  
Wirten und Pseudoperonospora humuli an Hopfen und

Pseudoperonospora cubensis an Kürbissen, Phytophthora  
infestans an Kartoffeln und Tomaten und andere Phytophthora  
spp. an Gemüse, Erdbeeren, Avocado, Pfeffer, Zierpflanzen,  
Tabak, Kakao und anderen Wirten.

Tanatephorus cucumeris an Reis und andere Rhizoctonia Spezies  
an verschiedenen Wirten wie Weizen und Gerste, Gemüse, Baum-  
wolle und Rasen.

Einige der Verbindungen haben auch einen breiten Wirkungs-  
bereich gegen Pilze in vitro gezeigt. Sie können gegen ver-  
schiedene nach der Ernte auftretende Krankheiten von Früch-  
ten wirksam sein (z.B. Penicillium digitatum und italicum  
und Trichoderma viride an Orangen und Gloeosporium musarum  
an Bananen).

Des weiteren können einige der Verbindungen als Saatbeizmittel gegen Fusarium spp., Septoria spp., Tilletia spp., (Brand, eine vom Saatgut getragene Krankheit bei Weizen), Ustilago spp., Helminthosporium spp. an Getreiden, Rhizoctonia solani an Baumwolle und Pyricularia oryzae an Reis wirksam sein.

Die Verbindungen können sich akropetalisch im Pflanzengewebe bewegen. Sie können zudem noch ausreichend flüchtig sein, um in der Dampfphase gegen Pilze an der Pflanze wirksam werden zu können.

Es wird daher unter einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung eine Methode zur Bekämpfung von Pilzen zur Verfügung gestellt, die das Aufbringen einer wirksamen Menge einer fungiziden Verbindung der Formel (I) auf eine Pflanze, das Saatgut einer Pflanze oder auf den Standort der Pflanze oder des Saatgutes einschließt.

Die Verbindungen können ebenfalls als industrielle Fungizide (im Gegensatz zu landwirtschaftlichen Fungiziden) zum Beispiel bei der Verhinderung von Pilzbefall von Holz, Häuten, Leder und insbesondere von Anstrichfilmen nützlich sein.

Einige der erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine insektizide und nematozide Wirksamkeit auf.

Aus diesem Grunde wird unter einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung eine Methode zum Abtöten oder Bekämpfen von Insekten- oder Nematodenschädlingen zur Verfügung gestellt, die die Verabreichung einer wirksamen Menge einer insekti-

ziden/nematoziden Verbindung der Formel (I) an den Schädling oder seinen Standort beinhaltet.

Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen für die Verwendung unter diesem Gesichtspunkt der Erfindung sind Verbindungen der Formel (I) mit X als substituiertem Pyridinyl, wobei die Substituenten vorzugsweise aus Halogen oder Haloalkyl ausgewählt werden.

Besonders bevorzugte Verbindungen für die Verwendung für diese Methode sind die Verbindungen 14 und 15 in Tabelle I.

In ähnlicher Weise zeigen einige Verbindungen eine das Pflanzenwachstum regulierende Wirkung und können für diesen Zweck in entsprechenden Anwendungsmengen verteilt werden. Somit wird unter einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung eine Methode zur Regulierung des Pflanzenwachstums zur Verfügung gestellt, die das Aufbringen einer wirksamen Menge einer das Pflanzenwachstum regulierenden Verbindung der Formel (I) auf eine Pflanze beinhaltet.

Die Verbindungen können direkt für landwirtschaftliche Zwecke eingesetzt werden, werden aber passender zu Zusammensetzungen unter Anwendung eines Trägerstoffes oder Verdünnungsmittels formuliert. Aus diesem Grunde werden unter einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung fungizide, insektizide/nematozide und Pflanzenwachstumsregulatorzusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß der obenstehenden Definition und einen zulässigen Trägerstoff oder Verdünnungsmittel dafür enthalten.

Als Fungizide können die Verbindungen in vielerlei Art und Weise angewendet werden. Sie können zum Beispiel, formuliert oder nichtformuliert, direkt auf die Blätter einer Pflanze, auf Saatgut oder auf ein Medium aufgebracht werden, in dem Pflanzen wachsen oder gepflanzt werden sollen, oder sie können aufgesprüht, aufgestäubt oder als Brei- oder Pastezubereitung aufgetragen werden, oder sie können in Form von Dampf oder als Körner mit langsamer Freisetzung angewendet werden. Das Aufbringen kann auf einen beliebigen Teil der Pflanze einschließlich der Blätter, Stengel, Zweige oder Wurzeln oder auf den die Wurzeln umgebenden Boden oder auf das Saatgut vor dem Pflanzen oder aber auf den Boden generell, das Wasser oder Wasserkultursysteme erfolgen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Pflanzen eingespritzt oder mit Hilfe elektrodynamischer Sprühverfahren oder anderer Sprühverfahren auf die Vegetation aufgesprüht werden.

Der Begriff "Pflanze" schließt in der hier verwendeten Bedeutung Sämlinge, Büsche und Bäume ein. Des weiteren schließt die fungizide Methode der Erfindung die präventive, protektive, prophylaktische und vernichtende Behandlung ein.

Die Verbindungen werden vorzugsweise für landwirtschaftliche und gärtnerische Zwecke in Form einer Zusammensetzung eingesetzt. Der in einem jeden Fall verwendete Typ von Zusammensetzung hängt von dem jeweils ins Auge gefaßten Verwendungszweck ab.

Die Zusammensetzungen können die Form von verstäubbaren Pulvern oder Körnern haben, die den aktiven Bestandteil (erfindungsgemäße Verbindung) und ein festes Verdünnungsmittel

oder Trägerstoff, z.B. Füllstoffe wie Kaolin, Bentonit, Kieselgur, Dolomit, Kalziumkarbonat, Talk, pulverförmige Magnesia, Fullererde, Gips, Diatomeenerde und China Clay, enthalten. Diese Körner können vorgeformte Körner sein, die für die Aufbringung auf den Boden ohne weitere Behandlung geeignet sind. Die Körner können entweder durch Imprägnieren von Pellets des Füllstoffs mit dem aktiven Bestandteil oder durch Pelletisieren eines Gemisches aus dem aktiven Bestandteil und dem pulverförmigen Füllstoff hergestellt werden. Zusammensetzungen für die Saatgutbeizung können ein Mittel (z.B. ein Mineralöl) zur besseren Haftung der Zusammensetzung auf dem Saatgut enthalten; der aktive Bestandteil kann aber auch unter Anwendung eines organischen Lösungsmittels (z.B. N-Methylpyrrolidon, Propylenglykol oder Dimethylformamid) für Zwecke der Saatgutbeizung formuliert werden. Die Zusammensetzungen können auch in Form von benetzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Körnern vorliegen, die Benetzungsmittel oder Dispergierungsmittel zur besseren Dispersion in Flüssigkeiten enthalten. Die Pulver und Körner können ebenso Füllstoffe und Suspendiermittel enthalten.

Emulgierbare Konzentrate oder Emulsionen können hergestellt werden, indem der aktive Bestandteil in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst wird, das wahlweise ein Benetzungs- oder Emulgiermittel enthält, und anschließend das Gemisch Wasser zugesetzt wird, welches ebenfalls ein Benetzungs- oder Emulgiermittel enthalten kann. Geeignete organische Lösungsmittel sind aromatische Lösungsmittel wie Alkylbenzene und Alkyl-naphthalene, Ketone wie Isophoron, Cyclohexanon und Methylcyclohexanon, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Benzylalkohol, Chlorbenzen und Trichlorethan und Alkohole wie Furfurylalkohol, Butanol und Glycolether.

Suspensionskonzentrate von weitgehend unlöslichen Feststoffen können durch Kugel- oder Perlmühlenaufbereitung mit einem Dispersionsmittel und Einlagerung eines Suspensionsmittels zum Aufhalten der Feststoffausfällung hergestellt werden.

Als Sprühmittel anzuwendende Zusammensetzungen können in Form von Aerosolen vorliegen, wobei die Formulierung in einem Behälter unter Druck in Gegenwart eines Treibgases, z.B. Fluortrichlormethan oder Dichlordifluormethan, gehalten wird.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können im trockenen Zustand mit einem pyrotechnischen Gemisch unter Bildung einer Zusammensetzung gemischt werden, die zur Erzeugung eines die Verbindungen enthaltenden Rauchs in geschlossenen Räumen geeignet sind.

Die Verbindungen können auch in einer mikroeingeschlossenen Form verwendet werden. Sie können auch in biologisch abbaubaren polymeren Formulierungen zubereitet werden, um eine langsame, kontrollierte Freisetzung der aktiven Substanz zu erreichen.

Durch Einlagerung geeigneter Zusatzstoffe, z.B. Zusatzstoffe zur Verbesserung der Verteilung, des Adhäsionsvermögens und des Widerstandes gegenüber Regen auf behandelten Oberflächen, können die verschiedenen Zusammensetzungen besser für die verschiedenen Anwendungen angepaßt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Gemische mit Düngemitteln (z.B. stickstoffhaltigen, kaliumhaltigen oder phosphorhaltigen Düngemitteln) eingesetzt werden. Zusammensetzungen, die nur aus Düngemittelkörnern bestehen, welche die Verbindung eingebaut haben, z.B. die damit überzogen sind, werden bevorzugt. Solche Körner enthalten zweckmäßigerweise bis zu 25 Ma.-% der Verbindung. Die Erfindung sieht damit auch eine Düngemittelzusammensetzung vor, die aus einem Düngemittel und der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder eines Salzes oder Metallkomplexes davon besteht.

Benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate und Suspensionskonzentrate enthalten normalerweise oberflächenaktive Stoffe, z.B. ein Benetzungsmittel, Dispersionsmittel, Emulgiermittel oder Suspendiermittel. Diese Substanzen können kationische, anionische oder nichtionische Mittel sein.

Geeignete kationische Mittel sind quaternäre Ammoniumverbindungen, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid. Geeignete anionische Mittel sind Seifen, Salze von aliphatischen Monoestern von Schwefelsäure (z.B. Natriumlaurylsulfat) und Salze von sulfonierten aromatischen Verbindungen (z.B. Natriumdodecylbenzensulphonat, Natrium-, Kalzium- oder Ammoniumlignosulphonat, Butylnaphthalensulphonat und ein Gemisch aus Natriumdiisopropyl- und -triisopropylnaphthalensulphonaten).

Geeignete nichtionische Mittel sind die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit Fettalkoholen wie Oleyl- oder Cetylalkohol oder mit Alkylphenolen wie Octyl- oder Nonylphenol und Octylcresol. Andere nichtionische Mittel sind

die Teilester, die von langkettigen Fettsäuren und Hexitolanhydriden abgeleitet sind, die Kondensationsprodukte dieser Teilester mit Ethylenoxid und die Lecithine. Geeignete Suspendiermittel sind hydrophile Kolloide (z.B. Polyvinylpyrrolidon und Natriumcarboxymethylcellulose) und Quelltone wie Bentonit oder Attapulgit.

Zusammensetzungen zur Verwendung als wässrige Dispersionen oder Emulsionen werden allgemein in Form eines Konzentrats geliefert, das einen hohen Anteil an dem aktiven Bestandteil enthält, wobei das Konzentrat vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt wird. Diese Konzentrate sollten vorzugsweise längere Lagerungszeiträume vertragen und nach einer solchen Lagerung mit Wasser unter Bildung von wässrigen Präparaten verdünnbar sein, die genügend lang homogen bleiben, um in herkömmlichen Sprühausrüstungen eingesetzt werden zu können. Die Konzentrate können den aktiven Bestandteil bequem bis zu 95 %, zweckmäßigerweise zu 10-85 %, z.B. 25-60 % auf Massebasis enthalten. Nach der Verdünnung zur Bildung von wässrigen Präparaten können diese unterschiedliche Mengen des aktiven Bestandteils in Abhängigkeit von dem beabsichtigten Verwendungszweck enthalten, es kann aber auch ein wässriges Präparat mit einem Gehalt an aktivem Bestandteil von 0,0005 Ma.-% oder 0,01 Ma.-% bis 10 Ma.-% verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können andere Verbindungen mit biologischer Wirksamkeit enthalten, z.B. Verbindungen mit ähnlicher oder ergänzender fungizider Wirkung oder Verbindungen mit wachstumsregulierender, herbizider oder insektizider Wirkung.

Eine fungizide Verbindung, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein kann, kann eine Verbindung sein, mit der Ährenkrankheiten von Getreiden (z.B. Weizen) wie Septoria, Gibberella und Helminthosporium spp., von Saatgut und Boden getragene Krankheiten und Falscher und Echter Mehltau an Weintrauben und Echter Mehltau und Schorf an Apfel usw. bekämpft werden können. Durch Einbeziehung eines weiteren Fungizids kann die Zusammensetzung ein breiteres Wirkungsspektrum haben als die Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein. Zudem kann das andere Fungizid eine synergistische Wirkung auf die fungizide Wirksamkeit der Verbindung der allgemeinen Formel (I) haben. Beispiele für fungizide Verbindungen, die in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingebaut werden können, sind Carbendazim, Benomyl, Thiophanat-Methyl, Thiabendazol, Fuberidazol, Etridazol, Dichlofluamid, Cymoxanil, Oxadixyl, Ofurace, Metaxyl, Furalaxyl, 4-(Chlor-N-(1-cyan-1-thoxymethyl)benzamid, Benalaxyl, Fosetylaluminium, Fenarimol, Iprodion, Prothiocarb, Procymidon, Vinclozolin, Penconazol, Myclobutanil, Propamocarb, RO 151297, Diconazol, Pyrazophos, Ethirimol, Ditalimfos, Buthiobat, Tridemorph, Triforin, Nuarimol, Triazbutyl, Guazatin, Triacetatsalz von 1,1'-Iminodi-(octamethylen)diguanidin, Propiconazol, Prochloraz, Flutriafol, Hexaconazol, (2 RS, 3 RS)-2-(4-Chlorphenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (RS)-1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol, Flusilazol, Triadimefon, Triadimenol, Diclobutrazol, Fenpropimorph, Pyrifenox, Fenpropidin, Chlorzolinat, Imazalil, Fenfuran, Carboxin, Oxycarboxin, Methfuroxam, Dodemorph, BAS 454, Blastocidin S, Kasugamycin, Edifenphos, Kitazin P, Cycloheximid, Phthalid, Probenazol, Isoprothiolan, Tricyclazol, Pyroquilon, Chlorbenzthiazon, Neoasozin,

Polyoxin D, Validamycin A, Mepronil, Flutolanil, Pencycuron, Diclomezin, Phenazinoxid, Nickeldimethyldithiocarbamat, Techloftalam, Bitertanol, Bupirimat, Etaconazol, Hydroxyisoxazol, Streptomycin, Cyprofuram, Biloxyzol, Quinomethionat, Dimethirimol, 1-(2-Cyan-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylharnstoff, Fenapanil, Tolclofosmethyl, Pyroxyfur, Polyram. Maneb, Mancozeb, Captafol, Chlorthalonil, Anilazin, Thiram, Captan, Folpet, Zineb, Propineb, Schwefel, Dinocap, Dichlon, Chloroneb, Binapacryl, Nitrothal-Isopropyl, Dodin, Dithianon, Fentinhydroxid, Fentinacetat, Tecnazen, Quintozen, Dicloran, kupferhaltige Verbindungen wie Kupferoxychlorid, Kupfersulfat und Kupferkalkbrühe sowie quecksilberorganische Verbindungen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können mit Erde, Torf oder anderen Wurzelmedien zum Schutz der Pflanzen vor Pilzkrankheiten, die vom Saatgut und Boden getragen werden, sowie vor Blattpilzkrankheiten vermischt werden.

Geeignete Insektizide, die in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingebaut werden können, sind Pirimicarb, Dimethoat, Demeton-s-methyl, Formothion, Carbaryl, Isoprocarb, XMC, BPMC, Carbofuran, Carbosulfan, Diazinon, Fenthion, Fenitrothion, Phenthoat, Chlorpyrifos, Isoxathion, Propaphos, Monocrotophas, Buprofezin, Ethroproxyfen und Cycloprothrin.

Pflanzenwachstumsregulierende Verbindungen sind Verbindungen, die Unkraut oder Keimbildung bekämpfen oder selektiv das Wachstum weniger erwünschter Pflanzen (z.B. Gräser) regulieren.

Beispiele für geeignete pflanzenwachstumsregulierende Verbindungen zum Verwenden mit den erfindungsgemäßen Verbindungen sind die Gibberelline (z. B.  $GA_3$ ,  $GA_4$  oder  $GA_7$ ), die Auxine (z. B. Indolyl-3-essigsäure, Indolylhuttersäure, Naphthoxyessigsäure oder Naphthylessigsäure), die Cytokinine (z. B. Kinetin, Diphenylharnstoff, Benzimidazol, Benzyladenin oder Benzylaminopurin), Phenoxyessigsäuren (z. B. 2,4-D oder MCPA), substituierte Benzoesäure (z. B. Trijodbenzoesäure), Morphactine (z. B. Chlorfluoreool), Maleinsäurehydrazid, Glyphosat, Glyphosin, langkettige Fettalkohole und -säuren, Dikegulac, Paclobutrazol, Fluoridamid, Mefluidid, substituierte quaternäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen (z. B. Chloromequat, Chlorphonium oder Mepiquatchlorid), Etephon, Carbetamid, Methyl-3,6-dichloranilat, Deminozid, Asulam, Abszissinsäure, Isopyrimol, 1-(4-Chlorphenyl)-4,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carboxylsäure, Hydroxybenzonitril (z. B. Bromoxynil), Difenzquat, Benzoylprop-ethyl-3,6-dichlorpikolinsäure, Fenpentezol, Inabenfid, Triapenthenol und Tecnazen.

### Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. In allen diesen Beispielen bezieht sich der Begriff "Ether" auf Diethylether; die Chromatografie wurde unter Verwendung von Kieselsäuregel als der festen Phase durchgeführt; Magnesiumsulphat wurde zum Trocknen der Lösungen verwendet; Reaktionen mit wasser- oder luftempfindlichen Zwischenprodukten wurde unter Stickstoff und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Wo angegeben, sind die Infrarot- und NMR-Daten selektiv; es wird nicht der Versuch der Auflistung jeder Absorption gemacht. Wenn nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren unter Verwendung von Deuteriochloroformlösungen aufgezeichnet. Folgende Abkürzungen werden in den Beispielen angewendet:

|                            |                                        |
|----------------------------|----------------------------------------|
| g = Gramm                  | delta = chemische Umlagerung           |
| mmol = Mikromol(e)         | CDCl <sub>3</sub> = Deuteriochloroform |
| ml = Milliliter            | s = Singulett                          |
| mmHg = mm Quecksilbersäule | d = Dublett                            |
|                            | t = Triplett                           |
|                            | br = breit                             |

DMF = N,N-Dimethylformamid  
 max. = maximum oder Maxima  
 HLFC = Hochleistungsflüssigkeitschromatografie  
 mp = Schmelzpunkt  
 ppm = parts per million (Teile einer Million)  
 NMR = kernmagnetische Resonanz

### Beispiel 1

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-[2'-(5"-chlorpyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 14 in Tabelle I).

Eine Lösung aus 2,5-Dichlorpyridin (7,70 g, 52,03 mmol), Kaliumcarbonat (14,01 g, 101,37 mmol) und dem von o-Hydroxyphenyllessigsäure abgeleiteten Dinatriumsalz (10,20 g, 52,58 mol) in Dimethylsulphoxid (50 ml) wurde über Nacht bei 160 °C unter einer Stickstoffatmosphäre umgerührt. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde in Wasser (100 ml) gegossen und mit Ether (3 x 75 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 6 azidifiziert und anschließend mit Ethylacetat (3 x 100 ml) extrahiert. Die verbundenen organischen Schichten wurden mit Sole (2 x 100 ml) gewaschen, getrocknet und anschließend unter reduziertem Druck unter Bildung von [2-(5'-Chlorpyridin-2'-yloxy)phenyl]essigsäure (5,30 g) als einer dunkelbraunen Flüssigkeit (Infrarot max. 3500-2700,

1700, 1370, 1440,  $750\text{ cm}^{-1}$ ) verdampft, die ohne weitere Reinigung verwendet wurde. 2-(5'-Chlorpyridin-2'-yloxy)-phenyllessigsäure (5,20 g, 19,73 mmol), Kaliumcarbonat (5,53 g, 40 mmol) und Dimethylsulphat (2,91 g, 23,07 mmol) wurden zusammen über Nacht bei Raumtemperatur in DMF (50 ml) umgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser (100 ml) gegossen und mit Ethylacetat (2 x 75 ml) und Ether (1 x 100 ml) extrahiert. Die verbundenen organischen Schichten wurden mit Wasser (3x 75 ml) und Sole (2 x 100 ml) gewaschen und danach getrocknet und unter reduziertem Druck unter Bildung von Methyl-2-(5'-Chlorpyridin-2'-yloxy)phenylacetat (4,18 g) als eine dunkelbraune Flüssigkeit verdampft, die bei  $152\text{ }^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm Hg}$  destilliert wurde.

Einer verrührten Suspension Natriumhydrid (0,78 g, 50 %ige Dispersion in Öl) in DMF (40 ml) bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde tropfenweise eine Lösung aus Methyl-2-(5'-chlorpyridin-2'-yloxy)phenylacetat (2,90 g, 10,45 mmol) und Methylformat (14,88 g, Überschuß) in DMF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwischen gesättigter Natriumcarbonatlösung und Ether geteilt. Die wässrige Schicht wurde mit konzentrierter Chlorsäure auf einen pH-Wert von 4-5 azidifiziert (gelber Niederschlag) und anschließend mit Ethylacetat (3 x 100 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden verbunden, getrocknet und unter reduziertem Druck unter Bildung von Methyl-2-[2'-(5"-Chlorpyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-hydroxyacrylat als einem orangefarbenen Feststoff (2,36 g) verdampft. Der Feststoff (2,30 g, 7,54 mmol) wurde über Nacht in DMF (50 ml) bei Raumtemperatur mit Dimethylsulphat (1,21 g, 9,59 mmol) und Kaliumcarbonat (2,44 g, 17,6 mmol) verrührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser (100 ml)

gegossen und anschließend mit Ethylacetat (3 x 100 ml) extrahiert. Die verbundenen organischen Schichten wurden mit Wasser (3 x 75 ml) und Sole (2 x 100 ml) gewaschen, anschließend getrocknet und unter reduziertem Druck unter Bildung einer braunen viskosen Flüssigkeit verdampft. HPLC (Eluentether - Petroleumether 50 : 50) ergab eine blaßgelbe Flüssigkeit, die beim Stehen auskristallisierte (2,14 g). Die Rekristallisation aus Methanol ergab (E)-Methyl-2-[2'-(5"-chlorpyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat, Schmelzpunkt 77-80 °C; Infrarot max. 1700, 1625, 1260, 1200  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR delta ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,57 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,75 (1H, d), 7,41 (1H, s), 8,10 (1H, brs), 7,1-7,6 (m) ppm.

### Beispiel 2

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-[2',5"-cyanpyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 127 von Tabelle I).

Orthohydroxyphenyllessigsäure (3,08 g; 0,02 mol) wurde einer verrührten Lösung Kaliumhydroxid (2,26 g, 0,04 mol) in Methanol (40 ml) zugesetzt. Nach 15 Minuten wurde die Lösung zur Trockne unter reduziertem Druck eingedampft, und der feste Rückstand wurde in DMF (50 ml) aufgeschlämmt.

6-Chlornicotinonitril (3,08 g; 0,022 mol) und Kupferbronze (0,1 g) wurden hinzugegeben, und das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei 80-90 °C verrührt, anschließend gekühlt und in Wasser (200 ml) gegeben. Das Gemisch wurde gefiltert, und der pH-Wert des Filtrats wurde durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure auf 2-3 eingestellt. Das Gemisch wurde mit Ether

(3 x) extrahiert. Die verbundenen (kombinierten) Etherextrakte wurden mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde unter Bildung eines teerartigen Feststoffs mit Chlorwasserstoffsäure azidifiziert (pH 2-3). Pulverisieren mit etwas Methanol ergab einen weißen Feststoff (1,27 g, 25 % Ausbeute). Die Rekristallisation aus Wasser ergab 2-[2'-(5"-Cyanpyridin-2"-yloxy)phenyl]essigsäure als einen weißen Feststoff mit einer Schmelztemperatur von 120 °C. Infrarot max. 1672 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (d<sup>6</sup> DMSO; 60 MHz) delta 3,45 (2H,s); 7,05-7,45 (5H,m); 8,25-8,35 (m,1H); 8,6 (1H,d); 6,3 (brs,1H) ppm.

Die Säure (3,0 g, 0,0118 mol) wurde unter Rückfluß in Methanol (50 ml), das konzentrierte Schwefelsäure (0,1 ml) enthielt, 3 Stunden lang umgerührt. Das Gemisch wurde gekühlt, Wasser (200 ml) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ether (3 x 50 ml) extrahiert. Die verbundenen (kombinierten) Etherextrakte wurden mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung (30 ml), Wasser (3 x 30 ml) und gesättigter Sole (1 x 30 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen und Filtrieren wurde die Etherlösung eingedampft, und es entstand Methyl-2-[2'-(5"-Cyanpyridin-2"-yloxy)phenyl]acetat als ein bernstein-gelbes Öl (2,77 g, 87,5 % Ausbeute); Infrarot max. (dünner Film) 2200, 1700 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 3,5 (5H,s); 6,8-7,3 (5H,m); 7,8 (1H,q); 8,3 (1H,d) ppm.

Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat (1,42 g; 0,0064 mol) wurde tropfenweise einer Lösung Triethylamin (0,65 g; 0,0064 mol) in Diethylether (10 ml) bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemisch wurde 20 Minuten lang stehengelassen und anschließend tropfenweise über 15 Minuten einer verrührten Lösung Methyl-2-[2'-(5"-Cyanpyridyloxy)phenyl]acetat (1,15 g;

0,0043 mol) in Ether (10 ml) bei 0-5 °C zugesetzt. Das Gemisch ließ man sich auf Raumtemperatur erwärmen, und es wurde eine Stunde lang verrührt, so daß sich ein zweiphasiges Gemisch ergab. Die obere Schicht (Lösung A) wurde zurückbehalten.

In der Zwischenzeit wurde Titan-tetrachlorid (1,22 g, 0,0064 mol) tropfenweise einer verrührten Lösung Trimethylorthoformat (0,71 g; 0,0064 mol) in Dichlormethan (10 ml) bei -70 °C zugegeben. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wurde 15 Minuten lang umgerührt, und Lösung A wurde tropfenweise über 20 Minuten unter Beibehaltung der Temperatur von -70 °C zugesetzt. Das Gemisch wurde bei -70 °C eine Stunde lang verrührt und anschließend auf Zimmertemperatur erwärmt und eine Stunde verrührt. Gesättigte Natriumcarbonatlösung (50 ml) wurde hinzugegeben, und das Gemisch wurde gefiltert. Das Filtrat wurde mit Ether (3 x 20 ml) extrahiert. Die verbundenen organischen Extrakte wurden mit Wasser (3 x 15 ml), gesättigter Sole (15 ml) gewaschen, und nach dem Trocknen und Filtrieren wurde die Etherlösung unter reduziertem Druck zur Trockne eingedampft. Die Chromatografie des Rückstands (Hexan/Ether) ergab die Titelverbindung als ein Glas, das bei Pulverisieren mit Methanol weiße Kristalle (40 mg, 3 % Ausbeute), Schmelzpunkt 108-5-109,5 °C; <sup>1</sup>H NMR delta 3,58 (3H,s); 3,75 (3H,s); 6,9 (1H,d); 7,1 (1H,d); 7,28-7,4 (4H,m); 7,45 (1H,s); 7,85 (1H,q); 8,45 (1H,d) ppm, bildete.

### Beispiel 3

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-[2'-(5"-nitropyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 133 in Tabelle I).

2-(Hydroxyphenyl)essigsäure (50 g) wurden einer Lösung Chlorwasserstoff in Methanol (hergestellt aus Acetylchlorid (25 ml) und Methanol (250 ml)) beigemischt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur drei Stunden lang umgerührt und dann über Nacht stehengelassen (15 Stunden). Das entstandene Gemisch wurde unter vermindertem Druck eingedickt, und der Rückstand wurde in Ether (250 ml) aufgenommen und mit einer wässrigen Lösung Natriumbicarbonat so lange gewaschen, bis das Aufschäumen aufhörte. Die etherische Lösung wurde getrocknet und dann unter reduziertem Druck eingengt, und der entstehende Feststoff wurde unter Bildung von Methyl-(2-hydroxyphenyl)acetat (50 g; 92 % Ausbeute) in Form von weißen pulverförmigen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 70-72 °C; Infrarot max. (nujol mull): 3420, 1715  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr (90 MHz):  $\delta$  3,70 (2H,s), 3,75 (3H,s), 6,80-6,95 (2H,m), 7,05-7,10 (1H,m), 7,15-7,25 (1H,m), 7,40 (1H,s) ppm aus Ether/Petrol rekristallisiert.

Methyl-(2-hydroxyphenyl)acetat (21,0 g) wurde in DMF (200 ml) aufgelöst, und Kaliumcarbonat (19,35 g) wurde in einer Portion hinzugegeben. Dieses Gemisch wurde tropfenweise mit Benzylbromid (23,94 g) in DMF (50 ml) unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Nach 18 Stunden wurde das Gemisch in Wasser (500 ml) gegossen und mit Ether extrahiert (2 x 400 ml). Die Extrakte wurden mit Wasser (3 x 150 ml) und Sole (100 ml) gewaschen, getrocknet und durch Kieselsäuregel (50 g; Merck 60) gefiltert, danach eingengt unter reduziertem Druck, so daß ein gelbes Öl entstand. Die Destillation bei 160 °C und 0,05 mmHg ergab Methyl-2-benzyloxyphenylacetat als ein klares, farbloses Öl (26,99 ; 83 % Ausbeute), Infrarot max. (Film): 1730  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr (90 MHz):  $\delta$  3,60 (3H,s), 3,75 (2H,s), 4,10 (2H,s), 6,80-7,40 (9H,m) ppm.

Ein Gemisch aus Methyl-2-benzyloxyphenylacetat (26,99 g) und Methylformat (126,62 g) in trockenem DMF (300 ml) wurde tropfenweise zu einer verrührten Suspension Natriumhydrid (50 %ige Dispersion in Öl, 10,13 g) in DMF (300 ml) bei 0 °C gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0 °C wurde das Gemisch in Wasser (1000 ml) gegossen und mit Ether (2 x 150 ml) gewaschen. Die wässrige Schicht wurde mit 6M Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 4 azidifiziert und danach mit Ether (2 x 350 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet und unter reduziertem Druck unter Bildung von Rohmethyl-2-(2'-benzyloxyphenyl)-3-hydroxyacrylat als einem gelben Öl, Infrarot max. (Film): 1720, 1660 cm<sup>-1</sup> eingeengt.

Das Rohmethyl-2-(2'-benzyloxyphenyl)-3-hydroxyacrylat wurde in trockenem DMF (100 ml) aufgelöst, und Kaliumcarbonat (29,0 g) wurde in einer Portion zugesetzt. Dimethylsulfat (16,00 g) in trockenem DMF (10 ml) wurde dann unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach 90 Minuten wurde Wasser (300 ml) hinzugegeben, und die Lösung wurde mit Ether (2 x 300 ml) extrahiert. Nach dem Waschen mit Wasser (3 x 150 ml) und Sole wurden die Extrakte getrocknet und unter reduziertem Druck eingedickt, und das entstandene gelbe Öl wurde beim Pulverisieren mit Ether/Petrol fest. Die Rekristallisation aus trockenem Methanol ergab (E)-Methyl-2(2'-benzyloxyphenyl)-3-methoxyacrylat als einen weißen, kristallinen Feststoff (5,44 g, 17 % Ausbeute aus Methyl-2-benzyloxyphenylacetat), Schmelzpunkt 76-77 °C; Infrarot max. (nujol mull): 1710, 1640 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (90MHz): delta 3,63 (3H,s); 5,05 (2H,s), 6,80-7,40 (9H,m), 7,50 (1H,s) ppm.

(E)-Methyl-2-(2'-benzyloxyphenyl)-3-methoxyacrylat (5,44 g) wurde in Ethylacetat (50 ml) aufgelöst, und 5 % Palladium auf Kohle (0,25 g) wurden hinzugegeben. Das verrührte Gemisch wurde bei einem Druck von drei Atmosphären unter Rühren hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und anschließend durch Celit und Kieselsäuregel (50 g, Merck 60) gefiltert. Die Eindickung des Filtrats unter reduziertem Druck ergab (E)-Methyl-2-(2'-hydroxyphenyl)-3-methoxyacrylat als einen weißen kristallinen Feststoff (3,76 g; 99 % Ausbeute), Schmelzpunkt 125-126 °C; Infrarot max. (nujol mull): 3400, 1670  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz): delta 3,80 (3H,s), 3,90 (3H,s), 6,20 (1H,s), 6,80-7,00 (2H,m), 7,10-7,30 (2H,m), 7,60 (1H,s) ppm.

(E)-Methyl-2-(2'-hydroxyphenyl)-3-methoxyacrylat (0,30 g, 1,44 mmol), 2-Chlor-5-nitropyridin (0,46 g, 2,88 mmol) und Kaliumcarbonat (0,40 g, 2,88 mmol) wurden zusammen in DMF (20 ml) bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre umgerührt. Nach 18 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und danach zweimal mit Ether extrahiert. Die verbundenen Etherschichten wurden zweimal mit Wasser und Sole gewaschen und anschließend getrocknet. Die entstandene Lösung wurde durch einen Pfropfen Kieselsäuregel gefiltert und anschließend unter Bildung eines rosafarbenen Feststoffs eingeengt. Die Chromatografie (Eluent-Ether) ergab (E)-Methyl-2-[2'-(5"-nitropyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat (240 mg) als einen gelben Gummi, der beim Stehen auskristallisierte; Schmelzpunkt 107-109 °C;  $^1\text{H}$  NMR: wie Tabelle IV.

#### Beispiel 4

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2/2'-(4"-chlorpyrimidin-2"-yloxy)phenyl/-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 61 in Tabelle I).

(E)-Methyl-2-(2'-hydroxyphenyl)-3-methoxyacrylat (0,63 g), 2,4-Dichlorpyrimidin (0,75 g) und Kaliumcarbonat (0,69 g) wurden zusammen in DMF bei Raumtemperatur umgerührt. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser (50 ml) gegossen und zweimal mit Ether extrahiert. Die verbundenen Etherschichten wurden mit Wasser (3x) und Sole (1x) gewaschen und anschließend getrocknet. Die Filtration und Eindampfung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab ein klares Öl. Die Chromatografie (Eluent-Ether) ergab (E)-Methyl-2-/2'-(4"-chlorpyrimidin-2"-yloxy)phenyl/-3-methoxyacrylat (0,35 g) als ein Öl, das bei der Pulverisierung mit Ether auskristallisierte; Schmelzpunkt 120-121,5 °C; <sup>1</sup>H NMR Delta 3,60 (3H,s); 3,80 (3H,s); 6,60 (1H, d, J=4 Hz); 7,40 (1H,s); 8,40 (1H,d, J=4Hz) ppm.

#### Beispiel 5

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2'-(5"-chlorpyridin-2"-ylthio)phenyl/-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 14 in Tabelle II).

Ein Gemisch aus dem Dinatriumsalz von o-Merkaptophenyl-essigsäure (gebildet durch Behandlung von o-Merkaptophenyl-essigsäure (1,68 g) mit Natriumhydroxid (0,8 g) in Methanol (10 ml) mit anschließender Eindampfung der Hälfte der so entstandenen Lösung zur Trockne und der Wiederauflösung in 10 ml DMF) und Kupferbronze wurde mit einer Lösung 2,5-Dichlorpyridin in DMF (5 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch

wurde 90 Minuten lang auf 110-120 °C erhitzt, Wasser zugegeben, azidifiziert und anschließend mit Ether (3x) extrahiert. Die verbundenen Etherschichten wurden mit 2N Natriumhydroxid (1x) extrahiert, und die so entstandene orangefarbene wässrige Phase wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure azidifiziert. Die entstandene Suspension wurde gefiltert, und der Feststoff wurde gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet, so daß sich 2'-(5"-Chlorpyridin-2"-ylthio)phenyl-essigsäure (0,88 g) als ein rehbrauner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 141-144 °C ergab.

2'-(5"-Chlorpyridin-2"-ylthio)phenyl-essigsäure (0,65 g) wurde bis zum Rückfluß in Methanol (15 ml), das zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure enthielt, erhitzt. Nach 50 Minuten wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, in Wasser gegossen und danach mit Ether (2x) extrahiert. Die verbundenen organischen Phasen wurden mit 1M Natriumhydroxidlösung und Wasser (3x) gewaschen und anschließend getrocknet. Das Eindicken unter reduziertem Druck ergab Methyl-2'-(5"-chlorpyridin-2"-ylthio)phenyl-acetat (610 mg) als ein braunes Öl, das ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Eine verrührte Suspension von hexangewaschenem Natriumhydrid (0,144 g, 50 %ige Dispersion in Öl) in DMF, die auf 2 °C gekühlt war (Eis/Salzbad), wurde mit einer Lösung aus Methyl-2'-(5"-chlorpyridin-2"-ylthio)phenyl-acetat (0,44 g) und Methylformat (1,8 g) in DMF (10 ml) versetzt. Das so entstandene Reaktionsgemisch ließ man sich auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 4 1/2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch durch vorsichtige Zugabe von Wasser abgeschreckt,

mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure azidifiziert und danach mit Ether (3x) extrahiert. Die orangefarbenen organischen Schichten wurden verbunden, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Eindicken unter reduziertem Druck ergab ein Rohgemisch, das Methyl-2-[2'-(5"-Chlorpyridin-2"-ylthio)phenyl]-3-hydroxyacrylat (0,40 g) als einen orangefarbenen Gummi (Infrarot max.  $1665\text{ cm}^{-1}$ ) enthielt, der direkt in der nächsten Stufe verwendet wurde. Der orangefarbene Gummi wurde in DMF (10 ml) aufgelöst, und Kaliumcarbonat wurde hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, und anschließend wurde eine Lösung Dimethylsulfat in DMF (2 ml) tropfenweise über 5 Minuten hinzugegeben. Nach einstündigem Rühren bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, in Wasser gegossen und danach mit Ethylacetat extrahiert (4x). Die verbundenen organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x) und anschließend getrocknet. Das Eindicken unter reduziertem Druck ergab ein rotes Öl (0,46 g), das chromatografiert wurde (Eluent-Ether-Hexan 1 : 1), so daß die Titelverbindung (0,085 g) als ein dicker Gummi, Infrarot max.  $1700, 1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H NMR}$  : wie Tabelle IV, entstand.

#### Beispiel 6

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-[2'-(5"-brompyridin-2"-ylthio)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 15 in Tabelle II), (E)-Methyl-2-[2'-(5"-brompyridin-2"-ylsulfinyl)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 1 in Tabelle III) und (E)-Methyl-2-[2'-(5"-brompyridin-2"-ylsulfonyl)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 2 in Tabelle III).

(E)-Methyl-2-[2'-(5"-brompyridin-2"-ylthio)phenyl]-3-methoxyacrylat (200 mg), das aus 2,5-Dibrompyridin nach dem in Beispiel 5 umrissenen Verfahren hergestellt worden ist, wurde mit Metachlorperbenzoesäure (113 mg) in trockenem Dichlormethan (10 ml) bei 0 °C behandelt. Die orangefarbene Lösung wurde innerhalb von 15 Minuten farblos. Nach 30-minütigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung geteilt. Die organische Schicht wurde mit einer zweiten Menge wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck unter Bildung eines gelben Gummis (0,14 g) entfernt, der chromatografiert wurde (Eluent Ether), so daß (E)-Methyl-2-[2'-(5"-brompyrid-2"-ylsulfinyl)phenyl]-3-methoxyacrylat als ein Gummi (30 mg) entstand; <sup>1</sup>H NMR wie Tabelle IV; und (E)-Methyl-2-[2'-(5"-brompyrid-2"-ylsulfonyl)phenyl]-3-methoxyacrylat als ein amorpher Feststoff (30 mg) gebildet wurde; <sup>1</sup>H NMR wie Tabelle IV.

### Beispiel 7

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-[2'-(5"-methoxycarbonylpyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 141 in Tabelle I).

Methyl-2-[2'-(5"-cyanpyridin-2"-yloxy)phenyl]essigsäure (2,03 g, 0,008 mol; zubereitet nach der Beschreibung in Beispiel 2) wurde in einer Lösung Kaliumhydroxid (1,0 g; 0,017 mol) in Wasser (30 ml) 16 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt, und der pH-Wert wurde durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure auf 2-3 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde gefiltert, mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen und bei 95 °C getrocknet (1,83 g).

Die Rekristallisation aus wässrigem Methanol ergab 2-[2'-(5"-Carboxypyridin-2"-yloxy)phenyl]essigsäure (1,83 g) als weiße Kristalle; Schmelzpunkt 187-188 °C; Infrarot max. 3400, 2556, 1710, 1686 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (d6 DMSO) delta 3,42 (2H,s); 6,32 (1H, brs); 6,95-7,44 (5H,m); 8,1 (1H,brs); 8,27 (1H,q); 8,62 (1H,d) ppm.

Ein Gemisch aus 2-[2'-(5"-Carboxypyrid-2"-yloxy)phenyl]-essigsäure (1,46 g; 0,0053 mol), Methyljodid (1,52 g, 0,00107 mol), Kaliumcarbonat (2,95 g; 0,021 mol) und DMF wurde 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde in Wasser gegeben (100 ml) und mit Ether extrahiert (2 x 40 ml). Das verbundene organische Extrakt wurde mit Wasser (3 x 20 ml) und gesättigter Sole (20 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen ergab die Filtration, Eindampfung der Etherlösung Methyl-2-[2'-(5"-methoxycarbonylpyridin-2"-yloxy)phenyl]acetat als ein Öl (0,73 g), <sup>1</sup>H NMR delta 3,45 (3H,s); 3,47 (2H,s); 3,79 (3H,s); 6,73-7,3 (5H,m); 8,2 (1H,q); 8,7 (1H,d) ppm.

Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (0,81 g; 0,0036 mol) wurde tropfenweise bei Raumtemperatur einer Lösung Triethylamin (0,37 g, 0,0036 mol) in Ether (10 ml) zugegeben. Nach 20-minütigem Stehen wurde die sich ergebende Lösung tropfenweise einer Lösung Methyl-2-[2'-(5-methoxycarbonyl)pyridin-2"-yloxy)phenyl]essigsäure in Ether (10 ml) über 20 Minuten bei 0-5 °C zugesetzt. Das Gemisch konnte sich verrühren und im Verlaufe von 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Die obere klare Schicht von diesem Gemisch wurde zurückbehalten (Lösung A).

In der Zwischenzeit wurde in einem gesonderten Kolben eine Lösung Titaniumtetrachlorid (0,69 g, 0,0036 mol) in Dichlormethan (5 ml) einer Lösung Trimethylorthoformat (0,4 g; 0,0036 mol) in Dichlormethan (10 ml) bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zugesetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde 15 Minuten lang bei  $-70^{\circ}\text{C}$  verrührt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von  $-70^{\circ}\text{C}$  wurde das Gemisch tropfenweise über 10 Minuten mit Lösung A versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde lang verrührt und dann 16 Stunden lang stehengelassen. Gesättigte Natriumcarbonatlösung (50 ml) wurde hinzugegeben, und das Gemisch wurde gefiltert. Das Filtrat wurde mit Ether (3 x 20 ml) extrahiert, und die verbundenen organischen Extrakte wurden mit Wasser (3 x 15 ml) und gesättigter Sole (15 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen und Filtrieren wurde die Etherlösung eingedampft, und es blieb ein teerartiger Rückstand zurück. Die Titelverbindung wurde durch Chromatografie (Eluent - Hexan) als ein Öl aus dem Rückstand isoliert (20 mg).

$^1\text{H}$  NMR delta 3,47 (3H,s); 3,62 (3H,s); 3,82 (3H,s); 6,75-7,3 (5H,m) 7,32 (1H,s); 8,15 (1H,q); 8,72 (1H,d) ppm.

### Beispiel 8

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-[2'-(5"-benzyloxycarbonylpyridin-2"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 184 in Tabelle I).

2-[2'-(5"-Carboxypyrid-2"-yloxy)phenyl]essigsäure (1,5 g; 0,005 mol; nach der Beschreibung in Beispiel 7 zubereitet) wurde mit Methanol (50 ml) und Schwefelsäure (0,1 ml) unter Rückfluß 8 Stunden lang erhitzt. Das Gemisch wurde durch

Eindampfen auf das halbe Volumen reduziert, gekühlt, in Wasser (100 ml) gegeben und dann mit Ether (2 x 30 ml) extrahiert. Die verbundenen organischen Extrakte wurden mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert. Das alkalische Extrakt wurde mit Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 2-3 azidifiziert, in Eiswasser gekühlt, und der entstandene weiße Niederschlag wurde gefiltert, mit Wasser gewaschen und bei 95 °C unter Bildung von Methyl-2-[2'-(5"-carboxypyridin-2"-yloxy)phenyl]acetat (0,63 g), Schmelzpunkt 118 °C, <sup>1</sup>H NMR delta 3,52 (3H,s); 3,57 (2H,s); 6,88-7,4 (5H,m); 8,3 (1H,q); 8,88 (1H,d) ppm, getrocknet.

Ein Gemisch aus Methyl-2-[2'-(5"-carboxypyridin-2"-yloxy)-phenyl]essigsäure (0,63 g; 0,0022 mol), Benzylbromid (0,37 g, 0,0021 mol), Kaliumcarbonat (0,6 g; 0,0043 mol) und DMF (30 ml) wurde bei Raumtemperatur eine Stunde lang verrührt. Das Gemisch wurde in Wasser (100 ml) gegeben und mit Ether (2 x 30 ml) extrahiert. Das verbundene organische Extrakt wurde mit Wasser (3 x 15 ml) und gesättigter Sole (15 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen und Filtrieren wurde die Etherlösung unter Bildung von Methyl-2-[2'-(5"-benzyloxy-carbonylpyridin-2"-yloxy)phenyl]acetat als einem farblosen Gummi eingedampft, der durch Chromatografie (Eluent/Hexan) gereinigt wurde, so daß ein farbloser Feststoff (0,69 g); Schmelzpunkt 56 °C; Infrarot max. 1735, 1722 cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H NMR delta 3,44 (3H,s); 3,5 (2H,s); 5,24 (2H,s); 6,76-7,4 (5H,m); 8,2 (1H,q); 8,76 (1H,d) ppm, gebildet wurde.

Eine Lösung Triethylamin (0,277 g; 0,0027 mol) in Ether (5 ml) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat (0,61 g; 0,0027 mol) versetzt. Das Gemisch wurde 20 Minuten lang stehengelassen, und die

entstandene Lösung wurde über 15 Minuten einem verrührten Gemisch aus Methyl-2-[2'-(5"-benzyloxycarbonylpyridin-2"-yloxy)phenyl]acetat in Ether (5 ml) bei 0-5 °C zugesetzt. Das entstandene Gemisch konnte sich verrühren und im Verlauf von 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen, wurde danach mit Dichlormethan (5 ml) verdünnt und zurückbehalten (Lösung A).

In der Zwischenzeit wurde eine Lösung Trimethylorthoformat (0,301 g; 0,0077 mol) bei -70 °C tropfenweise mit einer Lösung Titaniumtetrachlorid (0,52 g, 0,0027 mol) in Dichlormethan (2 ml) versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde bei -70 °C 15 Minuten lang verrührt, und unter Aufrechterhaltung der Temperatur von -70 °C wurde Lösung A tropfenweise über 30 Minuten hinzugegeben. Das Gemisch wurde verrührt, es konnte sich im Verlauf von einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmen und wurde dann 15 Stunden lang stehengelassen. Es wurde gesättigte Natriumcarbonatlösung (30 ml) hinzugegeben, und das Gemisch wurde verrührt, anschließend gefiltert. Das Filtrat wurde mit Ether (3 x 15 ml) extrahiert. Die verbundenen Etherextrakte wurden mit Wasser (3 x 10 ml) und mit gesättigter Sole (10 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen und Filtrieren wurde die Etherlösung unter Bildung eines Gummis eingedampft. Die Titelverbindung wurde mittels Chromatografie (Eluent - Hexan) als ein Gummi isoliert; <sup>1</sup>H NMR delta 3,55 (3H,s); 3,60 (3H,s); 5,35 (2H,s); 6,82 (1H,d); 7,18-7,48 (m, einschließlich eines Singletts mit einem Proton bei 7,39); 8,25 (1H,q); 8,25 (1H,d) ppm.

Beispiel 9

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-[2'-(6"-methylpyridin-3"-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 45 in Tabelle I).

6-Methyl-3-hydroxypyridin (9,5 g) wurde in Toluol (30 ml) suspendiert und mit wässrigem Kaliumhydroxid (4,9 g in Wasser (8 ml)) behandelt. Das Gemisch wurde 15 Minuten lang heftig verrührt und danach unter reduziertem Druck eingedampft. Letzte Wasserspuren wurden durch wiederholtes Eindampfen in Gegenwart von Toluol entfernt. Der entstandene braune Halbfeststoff wurde mit einer Kombination aus 2-(2-Bromphenyl)-1,3-dioxolan (10,0 g), Kupfer(I)-chlorid (60 mg) und Tris-[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]amin (0,194 g) zur Solubilisierung des Kupfersalzes in trockenem DMF (25 ml) behandelt, und das Gemisch wurde 30 Stunden lang unter Rühren unter Stickstoff auf 155 °C erhitzt. Es wurde weiteres Kupfer(I)-chlorid (60 mg) hinzugegeben und das Erhitzen 14 Stunden fortgesetzt.

Das Gemisch wurde gekühlt, in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Das Extrakt wurde mit 2N wässriger Natriumhydroxidlösung und Wasser gewaschen, dem eine Extraktion mit 2N Chlorwasserstoffsäure folgte. Das saure wässrige Extrakt wurde bis zu einem pH-Wert von 8 mit festem Kaliumcarbonat behandelt und anschließend mit Ethylacetat extrahiert. Dieses organische Extrakt wurde getrocknet und danach unter reduziertem Druck eingedampft; so daß 2-(6'-Methylpyridin-3'-yloxy)benzaldehyd (2,2 g) als ein Öl entstand; Infrarotmaxima (Film) 1697, 1606, 1480  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR delta 2,58 (3H,s); 6,86 (1H,s); 7,28 (3H,m); 7,55 (1H,t); 7,95 (1H,m); 8,36 (1H,m); 10,53 (1H,s) ppm.

2-(6'-Methylpyridin-3'-yloxy)benzaldehyd (2,08 g) und Methylmethylsulfinylmethylsulfid (1,21 g) wurden in trockenem THF (15 ml) aufgelöst, und unter Rühren bei Raumtemperatur wurde langsam Triton B (1,5 ml) tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht stehengelassen, mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert. Dieses Extrakt wurde getrocknet und anschließend unter Bildung eines orangebraunen Öls (3,2 g) unter reduziertem Druck eingedampft. Das Öl wurde mit einer Methanollösung Chlorwasserstoff (25 ml, 2,6 N) behandelt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde danach mit Wasser verdünnt und durch den Zusatz von Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 8 gebracht. Das Gemisch wurde mit Ethylacetat extrahiert und das Extrakt unter Bildung eines braunen Öls (2,23 g) getrocknet und eingedampft, welches mittels HLFC (Eluent 1:1, Ethylacetat : Hexan) gereinigt wurde, so daß Methyl-2-(6'-methylpyridin-3'-yloxy)phenylacetat als ein gelbes Öl (1,53 g) entstand; Infrarotmaxima (Film) 1747, 1488, 1237  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR delta 2,54 (3H,s); 3,63 (3H,s); 3,74 (2H,s); 6,84 (1H,d); 7,24 (5H,m); 8,3 (1H,d) ppm.

Eine Suspension Natriumhydrid (316 mg einer 50 %igen Öldispersion) in DMF (5 ml) wurde unter Rühren bei 5 °C tropfenweise mit einem Gemisch aus Methyl-2-(6'-methylpyridin-3'-yloxy)-phenylacetat (1,3 g) und Methylformat (1,52 g) in DMF (5 ml) versetzt. Nach 4-stündigem Rühren wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, durch den Zusatz von Eisessig schwach sauer (pH 4-5) gemacht und mit Ethylacetat extrahiert. Dieses Extrakt ergab beim Trocknen und Eindampfen unter reduziertem Druck Methyl-2-(6''-methylpyridin-3''-yloxy)-phenyl-3-hydroxyacrylat als ein gelbes Öl (1,15 g)  $^1\text{H}$  NMR delta 2,53 (3H,s); 3,63 (3H,s); 6,89 (1H,s); 7,2 (5H,m); 8,21 (1H,d) ppm.

Das Öl (1,14 g) wurde in DMF (15 ml) gelöst, Kaliumcarbonat (1,1 g) wurde zugegeben, und das Gemisch wurde 15 Minuten lang verrührt. Dimethylsulfat (0,53 g) wurde in DMF (5 ml) aufgelöst und diese Lösung zu dem Gemisch gegeben. Das entstandene Gemisch wurde 30 Minuten lang verrührt, dann mit Wasser verdünnt, und die so entstandene Emulsion wurde mit Ethylacetat extrahiert. Dieses Extrakt wurde getrocknet und unter reduziertem Druck unter Bildung eines gelben Öls (2,06 g) eingedampft, das durch HLFC (Eluent Ethylacetat) gereinigt wurde, so daß (E)-Methyl-2-(2'-(6"-methylpyridin-3"-yloxy)phenyl)-3-methoxyacrylat als ein blaßgelbes Öl (0,73 g) entstand; Infrarotmaxima (Film) 1705, 1642, 1488  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR delta 2,52 (3H,s); 3,63 (3H,s); 3,81 (3H,s); 6,88 (1H,d); 7,04-7,32 (5H,m), 7,51 (1H,s); 8,26 (1H,d) ppm.

Folgende sind Beispiele für Zusammensetzungen, die für landwirtschaftliche Zwecke und Gartenbauzwecke geeignet sind und die aus den erfindungsgemäßen Verbindungen formuliert werden können. Diese Zusammensetzungen bilden einen weiteren Gesichtspunkt der Erfindung.

#### Beispiel 10

Ein emulgierbares Konzentrat wird durch Mischen und Verrühren der Bestandteile bis zu deren Auflösung hergestellt.

|                                            |      |
|--------------------------------------------|------|
| Verbindung Nr. 61 in Tabelle I             | 10 % |
| Benzylalkohol                              | 30 % |
| Calciumdodecylbenzensulfonat               | 5 %  |
| Nonylphenolethoxylat (13 Mole Ethylenoxid) | 10 % |
| Alkylbenzene                               | 45 % |

### Beispiel 11

Der aktive Bestandteil wird in Methylenchlorid aufgelöst, und die entstandene Flüssigkeit wird auf die Attapulgittonkörner aufgesprüht. Das Lösungsmittel wird dann unter Bildung einer granularen Zusammensetzung verdampft.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Verbindung Nr. 14 in Tabelle I | 5 %  |
| Attapulgitkörner               | 95 % |

### Beispiel 12

Eine zur Verwendung als Saatgutbeizmittel geeignete Zusammensetzung wird durch Mahlen und Mischen der drei Bestandteile hergestellt.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Verbindung Nr. 61 in Tabelle I | 50 % |
| Mineralöl                      | 2 %  |
| China Clay                     | 48 % |

### Beispiel 13

Ein verstäubbares Pulver wird durch Mahlen und Mischen des aktiven Bestandteils mit Talk hergestellt.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Verbindung Nr. 61 in Tabelle I | 5 %  |
| Talk                           | 95 % |

### Beispiel 14

Ein Suspensionskonzentrat wird durch Kugelmühlenaufbereitung der Bestandteile unter Bildung einer wässrigen Suspension des gemahlenden Gemischs mit Wasser hergestellt.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Verbindung Nr. 61 in Tabelle I | 40 % |
| Natriumlignosulfonat           | 10 % |
| Bentonitton                    | 1 %  |
| Wasser                         | 49 % |

Diese Rezeptur kann durch Verdünnen mit Wasser als ein Spray angewendet oder direkt auf das Saatgut aufgetragen werden.

#### Beispiel 15

Ein benetzbares Pulver wird durch Zusammenmischen und Vermahlen der Bestandteile hergestellt, bis diese gründlich vermischt sind.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Verbindung Nr. 61 in Tabelle I | 25 % |
| Natriumlaurylsulfat            | 2 %  |
| Natriumlignosulfonat           | 5 %  |
| Kieselerde                     | 25 % |
| China Clay                     | 43 % |

#### Beispiel 16

Die Verbindungen wurden bei einer Vielzahl von Blattpilzkrankheiten von Pflanzen getestet. Dabei wurde folgende Verfahrensweise angewendet.

Die Pflanzen wurden in John Innes Topfkompost (Nr. 1 oder 2) in Minitöpfen von 4 cm Durchmesser gezüchtet. Die Testverbindungen wurden entweder durch Perlmahlen mit wässrigem Dispersol T oder als eine Lösung in Aceton oder Aceton/Ethanol, die unmittelbar vor der Verwendung auf die erforderliche Konzentration verdünnt wurde, hergestellt. Bei den

Blattkrankheiten wurden die Formulierungen (100 ppm aktiver Bestandteil) auf die Blätter gesprüht und auf die Wurzeln der Pflanzen im Boden aufgetragen. Die Sprays wurden bis zur maximalen Retention aufgetragen, und die Wurzelgußbehandlungen erfolgten bis zu einer Endkonzentration, die ungefähr 40 ppm aktiver Bestandteil/Trockenerde entsprach. Bei Anwendung der Sprays auf Getreide wurde Tween 20 bis zu einer Endkonzentration von 0,05 % hinzugegeben.

Bei den meisten Tests wurde die Verbindung ein oder zwei Tage, bevor die Pflanze mit der Krankheit beimpft wurde, auf den Boden (Wurzeln) und auf die Blätter (durch Sprühen) aufgetragen. Eine Ausnahme bildete der Test mit Erysiphe graminis, bei dem die Pflanzen 24 Stunden vor der Behandlung geimpft wurden. Blattpathogene wurden durch Sprühmittel als Sporensuspensionen auf die Blätter der Versuchspflanzen aufgetragen. Nach der Beimpfung wurden die Pflanzen in eine geeignete Umgebung gebracht, in der die Infektion voranschreiten konnte, und anschließend bis zum Stadium der Beurteilung der Krankheit bebrütet. Der Zeitraum zwischen Beimpfung und Beurteilung lag in Abhängigkeit von Krankheit und Umgebung zwischen vier und vierzehn Tagen.

Die Krankheitsüberwachung wurde nach der nachfolgenden Einstufung aufgezeichnet:

- 4 = keine Krankheit
- 3 = Krankheitsspuren bis zu 5 % auf unbehandelten Pflanzen
- 2 = Krankheit zu 6-25 % auf unbehandelten Pflanzen
- 1 = Krankheit zu 26-59 % auf unbehandelten Pflanzen
- 0 = Krankheit zu 60-100 % auf unbehandelten Pflanzen

Die Ergebnisse sind in Tabelle V dargestellt.

Tabelle V

| Verbindung<br>Nr. | Tabelle Nr. | Puccinia<br>recondita<br>(Weizen) | Erysiphe<br>graminis<br>hordei<br>(Gerste) | Venturia<br>inaequalis<br>(Äpfel) |
|-------------------|-------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| 10                | I           | 4                                 | 4                                          | 4                                 |
| 11                | I           | 3 <sup>KK</sup>                   | 4 <sup>KK</sup>                            | 4 <sup>KK</sup>                   |
| 14                | I           | 4                                 | 4                                          | 2                                 |
| 15                | I           | 4                                 | 4                                          | -                                 |
| 16                | I           | 2                                 | 4                                          | 4                                 |
| 21                | I           | 3                                 | 4                                          | 4                                 |
| 22                | I           | 4                                 | 4                                          | 4                                 |
| 61                | I           | 3                                 | 4                                          | 4                                 |
| 67                | I           | 3 <sup>KK</sup>                   | 2 <sup>KK</sup>                            | 0 <sup>KK</sup>                   |
| 129               | I           | 0                                 | 4                                          | 4                                 |
| 130               | I           | 3                                 | 0                                          | 0                                 |
| 131               | I           | 3                                 | 0                                          | 0                                 |
| 133               | I           | 4                                 | 4                                          | 4                                 |
| 137               | I           | 2                                 | 0                                          | 4                                 |
| 138               | I           | 4                                 | 0                                          | 3                                 |
| 139               | I           | 4                                 | 0                                          | 0                                 |
| 140               | I           | 2                                 | 0                                          | 0                                 |
| 165               | I           | 2                                 | 4                                          | 4                                 |
| 166               | I           | 4                                 | 4                                          | 4                                 |
| 167               | I           | 4                                 | 4                                          | 4                                 |
| 14                | II          | 4                                 | 4                                          | 4                                 |
| 15                | II          | 2                                 | 3                                          | 0                                 |
| 1                 | III         | 0 <sup>KK</sup>                   | 0 <sup>KK</sup>                            | 3 <sup>KK</sup>                   |
| 2                 | III         | 3                                 | 0                                          | 3                                 |

Fortsetzung von Tabelle V

| Verbindung<br>Nr. | Tabelle<br>Nr. | Pyricularia<br>oryzae<br>(Reis) | Cercospora<br>arachidicola<br>(Erdnuß) | Plasmo-<br>para vi-<br>ticola<br>(Wein) | Phyto-<br>phthora<br>infestans<br>(Tomate) |
|-------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 10                | I              | 4                               | 3                                      | 4                                       | 4                                          |
| 11                | I              | 2 <sup>⌘</sup>                  | 0 <sup>⌘</sup>                         | 4 <sup>⌘</sup>                          | 4 <sup>⌘</sup>                             |
| 14                | I              | 4                               | 4                                      | 4                                       | -                                          |
| 15                | I              | 3                               | 3                                      | 4                                       | -                                          |
| 16                | I              | 4                               | 4                                      | 4                                       | 4                                          |
| 21                | I              | 4                               | 4                                      | 4                                       | 3                                          |
| 22                | I              | 4                               | 4                                      | 4                                       | 3                                          |
| 61                | I              | 0                               | 4                                      | 1                                       | 0                                          |
| 67                | I              | 0 <sup>⌘⌘</sup>                 | 4 <sup>⌘⌘</sup>                        | 4 <sup>⌘⌘</sup>                         | 0 <sup>⌘⌘</sup>                            |
| 129               | I              | 0                               | 0                                      | 0                                       | 0                                          |
| 130               | I              | 0                               | 4                                      | 0                                       | 0                                          |
| 131               | I              | 0                               | 0                                      | 0                                       | 0                                          |
| 133               | I              | 4                               | -                                      | 4                                       | 0                                          |
| 137               | I              | 0                               | 0                                      | 0                                       | 0                                          |
| 138               | I              | 0                               | 0                                      | 4                                       | 0                                          |
| 139               | I              | 2                               | 4                                      | 4                                       | 0                                          |
| 140               | I              | 0                               | 0                                      | 4                                       | 0                                          |
| 165               | I              | 2                               | 4                                      | 4                                       | 3                                          |
| 166               | I              | 1                               | 4                                      | 3                                       | 3                                          |
| 167               | I              | 3                               | 0                                      | 4                                       | -                                          |
| 14                | II             | 3                               | 4                                      | 4                                       | 0                                          |
| 15                | II             | 0                               | 1                                      | 4                                       | 0                                          |
| 1                 | III            | 0 <sup>⌘</sup>                  | 0 <sup>⌘</sup>                         | 0 <sup>⌘</sup>                          | 0 <sup>⌘</sup>                             |
| 2                 | III            | 0                               | 0                                      | 0                                       | 0                                          |

<sup>⌘</sup> nur 25 ppm Blattspritzmittel

<sup>⌘⌘</sup> nur 40 ppm Blattspritzmittel

### Beispiel 17

Dieses Beispiel veranschaulicht die pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften der Verbindungen 14-16, 22, 61, 132 und 138-140 von Tabelle I.

Diese Verbindungen wurden an sechs Pflanzenarten auf ihre pflanzenwachstumsregulierende Wirkung an der ganzen Pflanze getestet. Die bei diesem Versuch verwendeten Pflanzenarten sind in Tabelle VI mit Angabe des Blattstadiums, in dem sie besprüht wurden, dargestellt.

Es wurde eine Formulierung jeder Chemikalie mit 4000 ppm (4 kg/ha in einem Feldvolumen von 1000 l/ha) mit Hilfe eines Feldsprühgerätes und einer Düse SS8004E (Teejet) aufgetragen. Zusätzliche Tests wurden an Tomatenpflanzen bei 2000 und 500 ppm durchgeführt.

Nach dem Spritzen wurden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei Temperaturen von 25 °C am Tag und 22 °C in der Nacht gezüchtet. Eine Ausnahme bildeten die Getreide der gemäßigten Temperaturen, Weizen und Gerste, die bei Temperaturen von 13-16 °C am Tag und 11-13 °C in der Nacht angebaut wurden. Erforderlichenfalls wurde für eine zusätzliche Beleuchtung gesorgt, um eine durchschnittliche Fotosyntheszeit von 16 Stunden (Minimum 14 Stunden) zu erreichen.

In Abhängigkeit von der Art und Jahreszeit wurden die Pflanzen nach 2-6 Wochen im Gewächshaus visuell auf morphologische Kenndaten im Vergleich zu einer mit einer Blindformulierung besprühten Bezugspflanze ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII dargestellt.

Tabelle VI

Pflanzenmaterial, das für den Versuch an der ganzen Pflanze angewendet wurde

| Art    | Code | Varietät              | Wachstums-<br>stadium bei pro 3" Topf<br>Behandlung                  | Anz. Pflanzen | Kompost-<br>typ  |
|--------|------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------|------------------|
| Gerste | BR   | Atem                  | 1-1,5 Blätter                                                        | 4             | JIP <sup>3</sup> |
| Weizen | WW   | Timmo                 | 1-1,5 Blätter                                                        | 4             | JIP              |
| Mais   | MZ   | Earliking             | 2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> -2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Blätter | 1             | PEAT             |
| Apfel  | AP   | Roter Köst-<br>licher | 4-5 Blätter                                                          | 1             | JIP              |
| Reis   | RC   | Ishikari              | 2-2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Blätter                              | 4             | JIP              |
| Tomate | TO   | Ailsa Craig           | 2-2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Blätter                              | 1             | PEAT             |

JIP<sup>3</sup> John Innes Topfkompost

Tabelle VII

| Verbindung<br>Nr. | Tabelle | BR | WW | RC | AP | MZ | TO | TO <sup>3</sup> | TO <sup>+</sup> |
|-------------------|---------|----|----|----|----|----|----|-----------------|-----------------|
| 14                | I       | NT | NT | NT | NT | NT | NT | 2SW             | 2 SW            |
| 15                | I       | 1  |    |    |    | 2S | NT | 1SW             | 1SW             |
| 16                | I       | NT | NT | NT | NT | NT | 3S | NT              | NT              |
| 22                | I       | NT |    | NT | NT | 1S | NT | NT              | NT              |
| 61                | I       | NT | NT | NT | 1  | NT | NT | 1               |                 |
| 132               | I       | NT |    | NT | NT |    | NT | 1               | 1               |
| 138               | I       |    |    |    |    |    | 3  | NT              | NT              |
| 139               | I       |    |    |    |    |    |    | NT              | NT              |
| 140               | I       |    |    |    |    |    | G  | NT              | NT              |

Erklärungen:

\* 2000 ppm + 500 ppm

Verzögerung 1-3, wobei 1 = 10-30 %

2 = 21-60 %

3 = 61-100 %

G = Grünungseffekt.

S = an der Spitze beschädigt.

W = Wurzelsproß oder Seitensprosse

Leere Stelle bedeutet weniger als 10 %ige Wirkung.

NT bedeutet, daß die Verbindung mit dieser Art nicht getestet worden ist.

Beispiel 18

Dieses Beispiel veranschaulicht die insektiziden Eigenschaften von bestimmten Verbindungen der Formel (I).

Die Wirksamkeit einer jeden Verbindung wurde anhand einer Vielzahl von Insektenmilben und Nematodenschädlingen bestimmt. Die Verbindungen wurden in Form von Flüssigpräparaten eingesetzt, die 100 bis 500 ppm an der Verbindung auf Massebasis enthielten. Die Herstellung der Präparate erfolgte durch Auflösen der Verbindung in Aceton und Verdünnen der Lösungen mit Wasser, das 0,1 Ma.-% eines unter der Handelsbezeichnung "SYNPERONIC" NK vertriebenen Benetzungsmittels enthielt, bis die Flüssigpräparate die erforderliche Produktkonzentration hatten. "SYNPERONIC" ist ein eingetragenes Warenzeichen.

Das in bezug auf einen jeden Schädling angewendete Prüfverfahren war im Grunde das gleiche und bestand darin, daß eine Reihe von Schädlingen in einem Medium gehalten wurde, das meist eine Wirtspflanze oder ein Lebensmittel war, an dem die Schädlinge fraßen, und eines von beiden oder sowohl die

Schädlinge als auch das Medium mit den Präparaten behandelt wurden. Die Sterblichkeit der Schädlinge wurde dann in Zeiträumen, die gewöhnlich zwischen einem und sieben Tagen nach der Behandlung lagen, eingeschätzt.

Die Ergebnisse der Tests sind für jedes der Produkte in der in der zweiten Spalte angegebenen Menge in ppm als Einstufung der Sterblichkeit, die mit 9, 5 oder 0 bezeichnet wird, in Tabelle IX angeführt, wobei 9 eine Sterblichkeit von 80-100 % (70 bis 100 %ige Wurzelknotenreduzierung im Vergleich zu unbehandelten Pflanzen bei Meloidogyne incognita), 5 eine Sterblichkeit von 50-79 % (50 bis 69 %ige Wurzelknotenreduzierung bei Meloidogyne incognita) und 0 eine Sterblichkeit von weniger als 50 % (Wurzelknotenreduzierung bei Meloidogyne incognita) anzeigen.

In Tabelle IX ist der verwendete Schädlingsorganismus durch einen Buchstabenschlüssel bezeichnet, und in Tabelle VIII sind die Schädlingsarten, das Trägermedium bzw. Lebensmittel und Art und Dauer des Tests angegeben.

Tabelle VIII

| Kode-<br>buchstaben | getestete Arten                                                            | Trägermedium/<br>Lebensmittel | Art des<br>Tests | Dauer |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|-------|
| TUe                 | <u>Tetranychus urticae</u><br>(Spinnmilben und Eier)                       | grüne Bohnen<br>Blatt         | Kontakt          | 3     |
| CP                  | <u>Chilo partellus</u><br>(Maisstielbohrwürmer)                            | Ölsamenraps<br>Blatt          | Rückstand        | 3     |
| DB                  | <u>Diabrotica balteata</u><br>(Wurzelwurmlarven)                           | Filterpapier/<br>Maissamen    | Rückstand        | 3     |
| MD                  | <u>Musca domestica</u><br>(Stubenfliegen -<br>Vollkerfe)                   | Rohbaumwolle/<br>Zucker       | Kontakt          | 1     |
| MI                  | <u>Meloidogyne incognita</u><br>(Tomatenwurzelknoten-<br>aalwurm - Larven) | semi in vitro                 | Rückstand        | 7     |

Tabelle IX

| Verbindung<br>Nr. | Einsatzmenge | Arten (siehe Tabelle VIII) |    |    |    |    |
|-------------------|--------------|----------------------------|----|----|----|----|
|                   |              | TUe                        | CP | DB | MD | MI |
| 14                | 500          | 0                          | 9  | 5  | 9  | -  |
| 15                | 500          | 0                          | -  | 9  | 0  | -  |
|                   | 250          | -                          | -  | -  | -  | 9  |