

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-521130

(P2004-521130A)

(43) 公表日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 211/70</b>	C O 7 D 211/70	4 C O 5 4
<b>A01N 43/40</b>	A O 1 N 43/40 1 O 1 N	4 H O 1 1
	A O 1 N 43/40 1 O 1 P	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2002-567906 (P2002-567906)	(71) 出願人	500584309 シンジェンタ パーティシペーションズ アクチエンゲゼルシャフト スイス国, ツェーハー 4058 バーゼ ル, シュバルツバルトアレー 215
(86) (22) 出願日	平成14年2月4日 (2002.2.4)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月5日 (2003.8.5)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/001129	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02002/068392	(74) 代理人	100108903 弁理士 中村 和広
(87) 国際公開日	平成14年9月6日 (2002.9.6)	(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
(31) 優先権主張番号	0198/01		
(32) 優先日	平成13年2月5日 (2001.2.5)		
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		

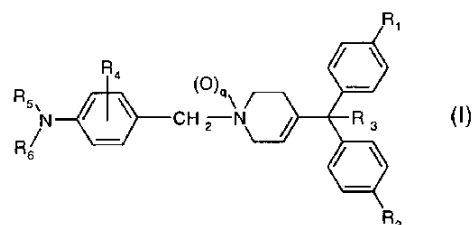
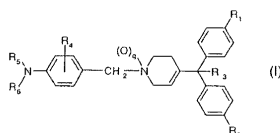
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-置換テトラヒドロピリチン及びそれらの農薬としての使用

## (57) 【要約】

それぞれ遊離形の又は塩形の、以下の式の化合物：

【化1】



{式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は互いに独立にハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ又はS F<sub>5</sub>である、

R<sub>3</sub>は水素、OH、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ又は-O-C(=O)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルである、

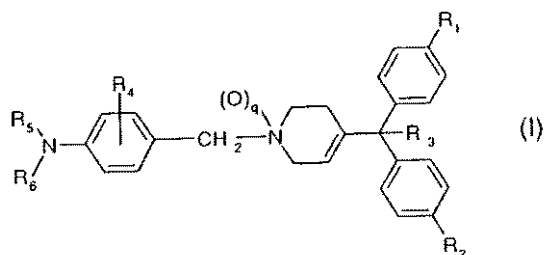
R<sub>4</sub>は、例えば、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ又は-S C Nである；

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

それぞれ遊離形又は塩形の、以下の式の化合物：

## 【化 1】



10

{ 式中、

$R_1$  及び  $R_2$  は互いに独立にハロゲン、 $C_1 - C_6$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルコキシ、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $-S(=O)_p - R_9$  又は  $SF_5$  である、  
 $R_3$  は水素、OH、ハロゲン、 $C_1 - C_6$  アルコキシ又は  $-O-C(=O)-C_1 - C_6$  アルキルである、

20

$R_4$  は水素、ハロゲン、 $C_1 - C_6$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルコキシ、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルコキシ、 $-S(=O)_p - R_9$  又は  $-SCN$  である；

$R_5$  及び  $R_6$  は互いに独立に水素、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_2 - C_{12}$  アルケニル、ハロ -  $C_2 - C_{12}$  アルケニル、 $C_2 - C_{12}$  アルキニル、ハロ -  $C_2 - C_{12}$  アルキニル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、 $-C(=O)-O-R_7$ 、 $-C(=S)-O-R_8$ 、 $-C(=Y)-Z-R_8$ 、 $-S(=O)_p - R_9$ 、アリール、アリール -  $C_1 - C_6$  アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$  アルキルである；又はハロゲン、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_6$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルコキシ又はハロ -  $C_1 - C_6$  アルコキシにより互いに独立に 1 ~ 5 回、置換可能性に因り、  
 上記環においてそれぞれ置換される、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、アリール、アリール -  $C_1 - C_6$  アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$  アルキルである；又は一般的に、それらが結合する窒素原子と共に、置換されない又は置換されるヘテロ環状環を形成する；

30

Y は酸素又は硫黄である；

Z は結合、 $-NR_{10}-$  又は硫黄である；

$R_7$  は  $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルキルチオ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルキルアミノ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_3 - C_6$  アルキニル、 $C_1 - C_6$  アルキル -  $S(=O)_p - C_1 - C_6$  アルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、アリール、アリール -  $C_1 - C_6$  アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$  アルキルである；又は  
 ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_6$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルコキシ又はハロ -  $C_1 - C_6$  アルコキシにより互いに独立に 1 ~ 5 回、置換可能性に因り、  
 上記環においてそれぞれ置換される  $C_3 - C_8$  シクロアルキル、アリール、アリール -  $C_1 - C_6$  アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$  アルキルである；

40

$R_8$  は  $C_1 - C_6$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルコキシ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルキルチオ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_2 - C_6$  アルケニル、 $C_3 - C_6$  アルキニル、 $C_1 - C_6$  アルキル -  $S(=O)_p - C_1 - C_6$  アルキル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、アリール、アリール -  $C_1 - C_6$  アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$  アルキルである；又はハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_6$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  アルコキシ又はハロ -  $C_1 - C_6$  アルコキシにより互いに独立に 1 ~ 5 回

50

、置換可能性に因り、上記環においてそれぞれ置換される  $C_3 - C_8$ シクロアルキル、アリアル、アリアル -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；

$R_9$ は  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル又はベンジルである；

$R_{10}$ は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル又はベンジルである；

$p$ は0、1又は2である；及び

$q$ は0又は1である；

及び、好適な場合には、E / Z異性体、E / Z異性体混合物及び / 又は互変異性体。

10

【請求項2】

遊離形の式(I)の請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

$R_1$ 及び $R_2$ が互いに独立にハロゲン、 $C_1 - C_2$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_2$ アルキル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ又はハロ -  $C_1 - C_2$ アルコキシである、式(I)の請求項1又は2のいずれかに記載の化合物。

【請求項4】

活性成分として、遊離形の又は農薬として使用可能な塩形の少なくとも1の式(I)の請求項1に記載の化合物、及び少なくとも1の補助剤を含む、農薬組成物。

【請求項5】

上記活性物質を補助剤又は補助剤とじかに混合することを含む、請求項4に記載の組成物の製造方法。

20

【請求項6】

害虫又はそれらの生息地に請求項4に記載の農薬組成物を適用することを含む、病虫害の制御方法。

【請求項7】

請求項4に記載の組成物の製造のための、遊離形の又は、好適な場合には、農薬として使用可能な塩形の、式(I)の請求項1～3のいずれか1に記載の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

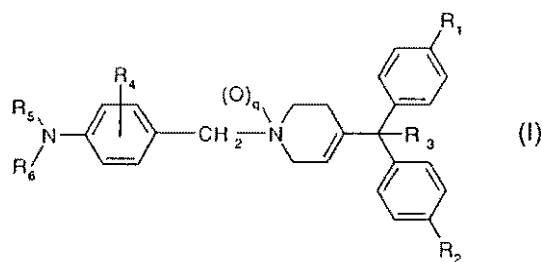
30

【0001】

本発明は、

(1)それぞれ遊離形の又は塩形の、以下の式の化合物：

【化1】



40

{ 式中、

$R_1$ 及び $R_2$ は互いに独立にハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $-S(=O)_p - R_9$ 又は $SF_5$ である、 $R_3$ は水素、OH、ハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルコキシ又は $-O-C(=O)-C_1 - C_6$ アル

50

キルである、

$R_4$ は水素、ハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $-S(=O)_p - R_9$ 又は $-SCN$ ；

$R_5$ 及び $R_6$ は互いに独立に水素、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、ハロ -  $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ アルキニル、ハロ -  $C_2 - C_{12}$ アルキニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $-C(=O) - O - R_7$ 、 $-C(=S) - O - R_8$ 、 $-C(=Y) - Z - R_8$ 、 $-S(=O)_p - R_9$ 、アリーール、アリーール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；又はハロゲン、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_6$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ又はハロ -  $C_1 - C_6$ アルコキシにより互いに独立に1～5回、置換可能性に因り、上記環においてそれぞれ置換される $C_3 - C_8$ シクロアルキル、アリーール、アリーール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；又は

10

【0002】

一般的に、それらが結合する窒素原子と共に、置換されない又は置換されるヘテロ環状環を形成する；

Yは酸素又は硫黄である；

【0003】

Zは結合、 $-NR_{10}$  - 又は硫黄である；

$R_7$ は $C_1 - C_6$ アルコキシ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_6$ アルキニル、 $C_1 - C_6$ アルキル -  $S(=O)_p - C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、アリーール、アリーール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；又はハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_6$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ又はハロ -  $C_1 - C_6$ アルコキシにより互いに独立に1～5回、置換可能性に因り、上記環においてそれぞれ置換される $C_3 - C_8$ シクロアルキル、アリーール、アリーール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；

20

【0004】

$R_8$ は $C_1 - C_6$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_2 - C_6$ アルケニル、 $C_3 - C_6$ アルキニル、 $C_1 - C_6$ アルキル -  $S(=O)_p - C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、アリーール、アリーール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；又はハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_6$ アルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ又はハロ -  $C_1 - C_6$ アルコキシにより互いに独立に1～5回、置換可能性に因り、上記環においてそれぞれ置換される $C_3 - C_8$ シクロアルキル、アリーール、アリーール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；

30

$R_9$ は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル又はベンジルである；

【0005】

$R_{10}$ は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、ハロ -  $C_1 - C_6$ アルキル又はベンジルである；

40

pは0、1又は2である；及び

qは0又は1である；

及び、好適な場合には、E/Z異性体、E/Z異性体混合物及び/又は互変異性体；

【0006】

これらの化合物の製造方法及びそれらの使用、それらの活性成分がこれらの化合物又はそれらの農薬として使用可能な塩から選ばれる農薬組成物、これらの化合物の調製用プロセス及び中間体、及びそれらの使用、これらの組成物で処理される植物繁殖材料、及び害虫駆除方法を提供する。

【0007】

50

文献は農薬組成物における活性成分としてのあるピペリジン誘導体を提案する。これらの既知の化合物の生物学的特性は、しかしながら、害虫制御の分野において完全な満足を提供することができず、そしてそのため、特に昆虫及びダニ目の代表者の制御のために、農薬特性を有するさらなる化合物を提供する必要性があり、この目的は式(Ⅰ)の本化合物の供給を通じて本発明にしたがって達成される。

**【0008】**

式(Ⅰ)の化合物及び、好適な場合には、それらの互変異性体は塩、例えば、酸添加塩を形成しうる。これらの塩は、例えば、鉱物酸、例えば、硫酸、リン酸又はハロゲン化水素酸の如き強い無機酸で、例えば、ハロゲンにより置換されない又は置換される $C_1 - C_4$ アルカンカルボン酸、例えば酢酸の如き、飽和又は不飽和ジカルボン酸、例えば、蔞酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸又はフタル酸の如き、ヒドロキシカルボン酸、例えば、アスコルビン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸又はクエン酸の如き、又は安息香酸の如き強い有機カルボン酸で、又は、例えば、ハロゲンにより置換されない又は置換される $C_1 - C_4$ アルカン sulfon 又はアリールスルホン酸、例えば、メタンスルホン又は $p$ -トルエンスルホン酸の如き有機 sulfon 酸で形成される。さらに、少なくとも1の酸性基を含む式(Ⅰ)の化合物は塩基と共に塩を形成しうる。好適な塩基での塩は、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土壌金属塩、例えば、ナトリウム、カリウム又はマグネシウム塩の如き金属塩、又はアンモニアでの又はモルフォリン、ピペリジン、ピローリジン、一、二又は三-低アルキルアミン、例えば、エチル-、ジエチル-、トリエチル又はジメチルプロピルアミン、又は一、二又は三水酸化-低アルキルアミン、例えば、モノ-、ジ-又はトリエタノールアミンの如き有機アミンでの塩である。さらに、対応する内部の塩は好適なところで形成されうる。一方では遊離形が好ましい。式(Ⅰ)の化合物の塩のうち、上記農薬として有用な塩は好ましい。上記及び以下の式(Ⅰ)の遊離化合物及び/又はそれらの塩についての引用文献は好適な場合には対応する塩をいうと理解されるべきであり、及び逆に、上記塩に関する引用文献は式(Ⅰ)の遊離化合物を含むと理解されるべきである。同様の解説は式(Ⅰ)の化合物の互変異性体及びそれらの塩に適用する。

10

20

**【0009】**

上記及び以下に使用される一般用語は、別段の定めなき限り、以下に設定される意味を有する。

それ自体基としての及びハロアルキル、ハロシクロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル及びハロアルコキシの如き、他の基及び化合物の構造要素としてのハロゲン(ハロ)はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特にフッ素、塩素又は臭素、しかし特にフッ素又は塩素、特に塩素である。

30

**【0010】**

炭素含有基及び化合物は、別段の定めなき限り、それぞれの場合に、1~20以下の、好ましくは1~18以下の、特に1~10以下の、特に1~6以下の、特に1~4以下の、特に1~3以下の、特に1又は2の炭素原子を含む；メチルは非常に特に好ましい。

**【0011】**

それ自体基としての及びまた、例えば、ハロアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルチオ、ハロアルキルチオ、アルキルスルフォニル及びアルキルスルフォニルオキシの如き他の基及び化合物の構造要素としてのアルキルは、それぞれの場合において対応する基又は化合物中に存在する炭素原子の特定の数について好適な考慮がされ、直鎖、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -オクチル、 $n$ -デシル、 $n$ -ドデシル、 $n$ -ヘキサデシル又は $n$ -オクタデシル、又は有枝鎖、例えば、イソプロピル、イソブチル、第二-ブチル、第三-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル又はイソヘキシルである。

40

**【0012】**

それ自体基としての及びハロアルケニル、ハロアルキニル、アルケニルオキシ、ハロアルケニルオキシ、アルキニルオキシ又はハロアルキニルオキシの如き他の基及び化合物の構造要素としてのアルケニル及びアルキニルは直鎖又は有枝鎖であり、そしてそれぞれの場

50

合において2又は好ましくは1の不飽和炭素-炭素結合を含む。例として、ヴィニル、プロブ-2-エン-1-イル、2-メチルプロブ-2-エン-1-イル、プト-2-エン-1-イル、プト-3-エン-1-イル、プロブ-2-イン-1-イル、プト-2-イン-1-イル及びプト-3-イン-1-イルについての言及がされうる。

## 【0013】

それ自体基としての及びまた例えば、アルキルの如き他の基及び化合物の構造要素としてのシクロアルキルはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチルである。シクロペンチル及びシクロヘキシル、特にシクロプロピルは好ましい。

## 【0014】

ハロアルキル及びハロアルコキシの如き、ハロゲン置換炭素含有基及び化合物は部分的にハロゲン化され又はペルハロゲン化されることができ、複数のハロゲン化の場合におけるハロゲン置換は同一である又は異なる。それ自体基としての及びまたハロアルコキシの如き他の基及び化合物の構造要素としてのハロアルキルの例は $\text{CH}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3$ 又は $\text{CH}_2\text{Cl}$ の如きフッ素、塩素及び/又は臭素により1~3回置換されたメチル； $\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2\text{CHBr}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CHClF}$ 、 $\text{CF}_2\text{CHBrF}$ 又は $\text{CClFCHClF}$ の如きフッ素、塩素及び/又は臭素により1~5回置換されたエチル； $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ の如きフッ素、塩素及び/又は臭素により1~7回置換されるプロピル又はイソプロピル；及び $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 又は $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ の如きフッ素、塩素及び/又は臭素により1~9回置換されるブチル又はその異性体の1である。

## 【0015】

アリールは特にフェニル又はナフチルであり；フェニルは好ましい。

## 【0016】

ヘテロシクリルはN、O及びSから成る群から選ばれる1~4のヘテロ原子を有する5~7員の飽和又は不飽和、好ましくは芳香族、環である。窒素ヘテロ原子及び、所望の場合、さらなるヘテロ原子、好ましくは窒素、酸素又は硫黄、特に窒素及び酸素を含む芳香族5-及び6-員環は好ましい。好ましいヘテロシクリル基は、例えば、ピローリル、ピラゾリル、イミダゾリル、1,2,4-トリアゾリル、テトラゾリル、ピラジニル、ピロチル、ピリミチニル、ピリダジニル、オキサジアジナニル、チアゾリル、チアチアジニル、イソチアゾリル、イソキサゾリル、インドリル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、フラニル、テトラヒドロフラニル及びチエニルである。

## 【0017】

本発明の内容において好ましい態様は

(2)  $R_1$ 及び $R_2$ は互いに独立にハロゲン、 $C_1$ - $C_2$ アルキル、ハロ- $C_1$ - $C_2$ アルキル、 $C_1$ - $C_2$ アルコキシ又はハロ- $C_1$ - $C_2$ アルコキシである式(I)の(1)に従う化合物；

特に、互いに独立にフッ素、塩素、臭素、メチル、トリフルオロメチル、メトキシ又はトリフルオロメトキシである；

特に、互いに独立にフッ素、塩素、トリフルオロメチル又はトリフルオロメトキシである；

非常に特に好ましくは、 $R_1$ 及び $R_2$ はトリフルオロメチルである；

## 【0018】

(3)  $R_3$ は水素、OH、ハロゲン又は $C_1$ - $C_6$ アルコキシである式(I)の(1)又は(2)に従う化合物；

特に、水素、OH、フッ素又はメトキシ；

特に、水素又はOHであり；非常に特に好ましくは、OHである；

## 【0019】

10

20

30

40

50

(4)  $R_4$ は水素、塩素、フッ素、メトキシ、トリフルオロメチル又はトリフルオロメトキシ；である式(I)の(1)~(3)当たりとしての化合物；特に水素である；

【0020】

(5)  $R_5$ はハロゲン、シアノ、ニトロ、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル又はハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシにより互いに独立に1~3回置換されるC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル、-C(=O)-O-R<sub>7</sub>、-C(=S)-O-R<sub>8</sub>、-C(=Y)-Z-R<sub>8</sub>、-S(=O)<sub>p</sub>-R<sub>9</sub>、フェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル又はフェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシである式(I)の(1)~(4)に従う化合物；好ましくは-C(=O)-O-R<sub>7</sub>、-C(=S)-O-R<sub>8</sub>、-C(=Y)-Z-R<sub>8</sub>、-S(=O)<sub>p</sub>-R<sub>9</sub>又はフェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシである；

10

【0021】

(6)  $R_5$ はC<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>アルキニル、特にC<sub>3</sub>アルキニルである式(I)の(1)~(4)に従う化合物；

【0022】

(7)  $R_5$ は-C(=O)-O-R<sub>7</sub>及びR<sub>7</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキル-S(=O)<sub>p</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル又はベンジルである、式(I)の(1)~(4)に従う化合物、特に、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキニル、特に-CH<sub>2</sub>-C-CHである；

【0023】

(8)  $R_5$ は-C(=S)-O-R<sub>8</sub>である及びR<sub>8</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル又はベンジルである、式(I)の(1)~(4)に従う化合物；

20

【0024】

(9)  $R_5$ は-C(=O)-Z-R<sub>8</sub>である、Zは硫黄である、及び

R<sub>8</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルチオ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル又はベンジルである、式(I)の(1)~(4)に従う化合物；

【0025】

(10)  $R_5$ は-C(=Y)-Z-R<sub>8</sub>である、Zは結合である、

30

YはO又はS、好ましくはOである；及び

R<sub>8</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルチオ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル又はベンジルである式(I)の(1)~(4)に従う化合物；

【0026】

(11)  $R_5$ は-C(=Y)-Z(NR<sub>10</sub>)-R<sub>8</sub>である、

YはO又はS、好ましくはOである；

40

R<sub>8</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルチオ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル又はベンジルである；及び

R<sub>10</sub>は水素又はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、特に水素である、式(I)の(1)~(4)に従う化合物；

【0027】

(12)  $R_5$ は-S(=O)<sub>p</sub>-R<sub>9</sub>である；

R<sub>9</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル又はベンジル；特にC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキル又はハロ-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキルである；及び

pは2である式(I)の(1)~(4)に従う化合物；

50

## 【0028】

(13)  $R_5$ はフェニル又はハロゲン、トリフルオロメチル又はトリフルオロメトキシにより互いに独立に1回又は2回置換されるフェニルである式(I)の(1)~(4)に従う化合物；

## 【0029】

(14)  $R_6$ は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル又はベンジル；特に $C_1 - C_6$ アルキル又は水素；非常に特に水素である式(I)の(1)~(13)に従う化合物；

## 【0030】

(15)  $q$ は1である式(I)の(1)~(14)に従う化合物；

10

## 【0031】

(16)  $R_5$ 及び $R_6$ はそれらが結合する窒素原子と共に結合して、置換されない又は置換されるヘテロ環状環を形成する式(I)の(1)~(3)に従う化合物である。

## 【0032】

上記表中に列挙される式(I)の化合物は本発明の内容において特に好ましい。

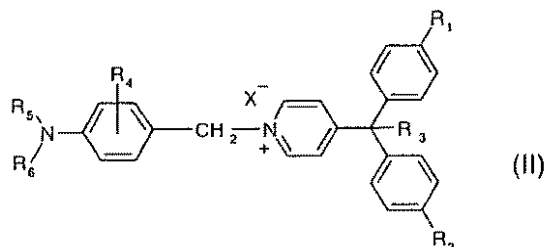
## 【0033】

本発明は、

(a)  $q$ は0である式(I)の化合物の調製のために、以下の式の化合物：

## 【化2】

20



30

{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は式(I)について上記に定義されるとおりである及び $X$ はハロゲン、硫酸又はリン酸の如き対イオンである } を、例えば、選択された反応条件下で不活性である溶媒の不存在下又は存在下で、 $NaBH_4$ の如き還元剤で処理すること、及び所望の場合、

## 【0034】

(b)  $q$ は1である式(I)の化合物の調製のために、 $q$ が0である、生ずる式(I)の化合物を、好適な場合には酸化剤、特に $H_2O_2$ と反応させることを含む、式(I)の化合物又はその塩の調製プロセスをさらに提供する。

40

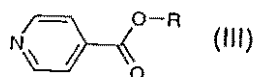
## 【0035】

本発明は、

(c)  $R_1$ 及び $R_2$ が同一である場合、既知の又は慣用のプロセスにより調製されうる以下の式の化合物：

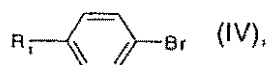
## 【化3】





{ 式中、R は  $C_1 - C_{12}$  アルキル又はベンジルである } をマグネシウム又は  $n$  - ブチルリチウムの存在下で既知の又は慣用のプロセスにより調製されうる 2 モルの以下の式の化合物： 10

【化 4】



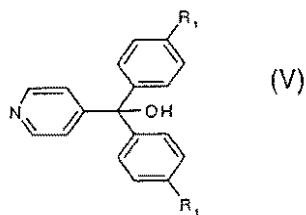
20

{ 式中、 $R_1$  は式 (I) について上記に定義されるとおりである } と反応させること；及び

【0036】

(d) 既知の又は慣用のプロセスにより調製されうる、生ずる以下の式の化合物：

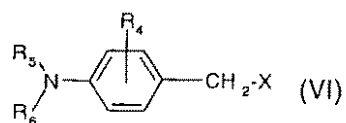
【化 5】



30

{ 式中、 $R_1$  は式 (I) について上記に定義されるとおりである } を以下の式の化合物：  
【化 6】

40



{ 式中、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は式 (I) について上記に定義されるとおりである及び X は脱離基、好ましくは塩素又は臭素である } と反応させること

50

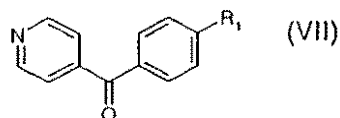
を含む、式 ( I I ) の化合物又はその塩の調製用プロセスを追加的に提供する。

【 0 0 3 7 】

本発明は、

( e )  $R_1$  及び  $R_2$  は同一である又は異なる、 $R_3$  は  $OH$  である及び  $q$  は 0 である式 ( I ) の化合物の調製のために、式 ( I V ) の化合物をマグネシウム又は  $n$  - ブチルリチウムの存在下でイソニコチノニトリルと反応させること及び酸性加水分解に続いて得られた、それ自体既知の、以下の式の化合物：

【化 7】

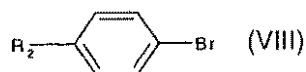


10

{ 式中、 $R_1$  は式 ( I ) について上記に定義されるとおりである } をマグネシウム又は  $n$  - ブチルリチウムの存在下で既知の又は慣用のプロセスにより調製されうる以下の式の化合物：

20

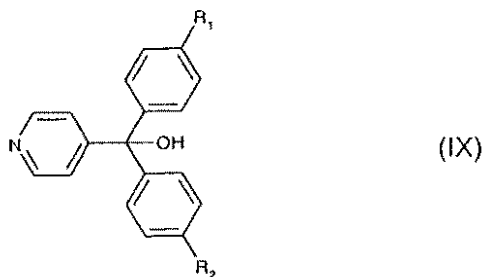
【化 8】



{ 式中、 $R_2$  は式 ( I ) について上記に定義されるとおりである } と反応させること；及びさらに既知の、生ずる以下の式の化合物：

30

【化 9】



40

{ 式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は式 ( I ) について上記に定義されるとおりである } をプロセス段階 ( d )、( a ) 及び、好適な場合には、( b ) に類似して反応させ、式 ( I ) の化合物を与えること；又は

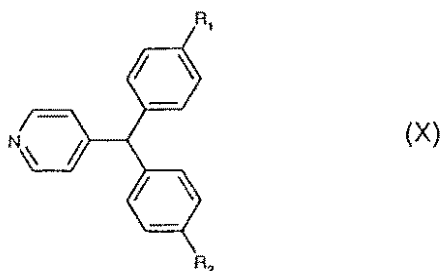
【 0 0 3 8 】

( f )  $R_3$  が水素である、式 ( I ) の化合物の調製のために、式 ( I X ) の化合物を例え

50

ば、トリフルオロ酢酸又はトリフルオロメタンスルホン酸の存在下で、トリエチルシランの如き還元剤と反応させ、それ自体既知の以下の式の化合物：

【化 1 0】



10

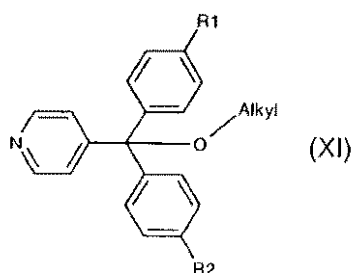
{ 式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は式( I )について上記に定義されるとおりである } を与えること及び式( X )のこの化合物をプロセス段階( d )、( a )及び、好適な場合には、( b )に類似して反応させること；

【 0 0 3 9】

20

( g )  $R_3$ がアルコキシである式( I )の化合物の調製のために、式( IX )の化合物を、水酸化ナトリウムの如き強塩基の存在下でアルキルハライドとさらに反応させ、例えば、それ自体既知の以下の式の化合物：

【化 1 1】



30

{ 式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は式( I )について上記に定義されるとおりである } を与えること及びさらに式( XI )のこの化合物をプロセス段階( d )、( a )及び、好適な場合には、( b )と類似して反応させ、式( I )の化合物を与えること；

40

及び/又は、所望の場合には上記プロセス又は別の方法にしたがって得られうる遊離形の又は塩形の式( I )の化合物を式( I )の他の化合物に変換すること、上記プロセスにしたがって得られうる異性体混合物を分解し、そして所望の異性体を単離すること、及び/又は上記プロセス又は別の方法にしたがって得られうる遊離の式( I )の化合物を塩に変換すること又は上記プロセス又は別の方法にしたがって得られうる式( I )の化合物の塩を遊離の式( I )の化合物に又は他の塩に変換すること

を含む、上記に定義される、 $q$ が0である式( I )の化合物又はその塩の製造方法をも提供する。

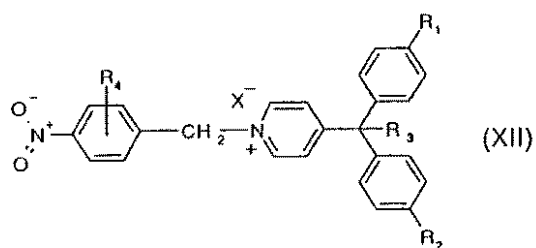
【 0 0 4 0】

本発明は、

50

(h) 上記に定義するプロセス段階(c)~(g)に類似して、以下の式の化合物：

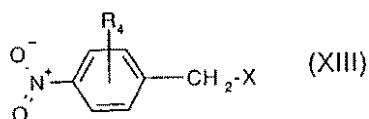
【化12】



10

{式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $X$ は式(I)について上記に定義されるとおりである、及びプロセス段階(d)における式(VI)の化合物の代わりに既知の又は慣用のプロセスにより調製されうる、以下の式の化合物：

【化13】



20

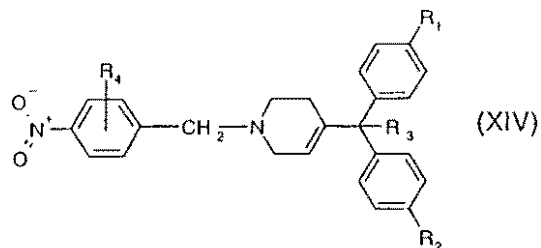
{式中、 $R_4$ 及び $X$ は式(VI)について定義されるとおりである}が使用される}を調製すること；

【0041】

30

(i) 上記プロセス段階(a)に類似して生ずる上記式(XII)の化合物を還元して、以下の式の化合物：

【化14】



40

{式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は式(I)について上記に定義されるとおりである}にすること

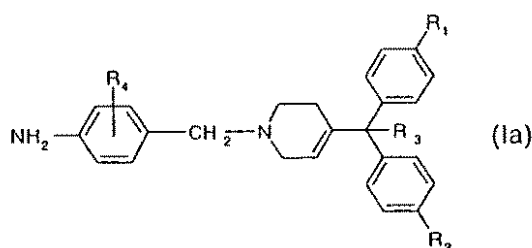
【0042】

(j) 生ずる式(XIV)の化合物を水素化触媒、好ましくはRaneyニッケルの存在

50

下で水素で還元して、以下の式の化合物：

【化 1 5】



10

{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は式 ( I ) について上記に定義されるとおりである } にすること；及び

【 0 0 4 3】

( k )  $R_5$ は置換されない又はハロゲン化 $C_1 - C_{12}$ アルキル、置換されない又はハロゲン化 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、置換されない又はハロゲン化 $C_2 - C_{12}$ アルキニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $C(=O) - O - R_7$ 、 $C(=S) - O - R_8$ 、 $C(=Y) - R_8$ 、 $S(=O)_p - R_9$ 、アリール、アリール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；又は置換されない又は置換される $C_3 - C_8$ シクロアルキル、アリール、アリール -  $C_1 - C_6$ アルキル、ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキルである；及び

20

【 0 0 4 4】

$R_6$ は水素である、及び $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 及び $p$ は上記に定義されるとおりである式 ( I ) の化合物の調製のために；式 ( I a ) の化合物を置換されない又はハロゲン化 $Q - C_1 - C_{12}$ アルキル、置換されない又はハロゲン化 $Q - C_2 - C_{12}$ アルケニル、置換されない又はハロゲン化 $Q - C_2 - C_{12}$ アルキニル、 $Q - C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $Q - C(=O) - O - R_7$ 、 $Q - C(=S) - O - R_8$ 、 $Q - C(=Y) - R_8$ 、 $Q - S(=O)_p - R_9$ 、 $Q -$ アリール、アリール -  $C_1 - C_6$ アルキル -  $Q$ 、 $Q -$ ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキル -  $Q$ ；又は置換されない又は置換される $Q - C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $Q -$ アリール、アリール -  $C_1 - C_6$ アルキル -  $Q$ 、 $Q -$ ヘテロシクリル又はヘテロシクリル -  $C_1 - C_6$ アルキル -  $Q$ 、ここで $Q$ は脱離基であり、及び $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 及び $p$ は上記に定義されるとおりである；と反応させること

30

【 0 0 4 5】

( l )  $R_5$ はプロセス変形 ( k ) の下で示される定義を有する及び $R_6$ は $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ アルキニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル又はベンジルである式 ( I ) の化合物の調製のために、得られうる式 ( I ) の化合物を例えば、プロセス変形 ( k ) にしたがって、式 $Q - C_1 - C_{12}$ アルキル、 $Q - C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $Q - C_2 - C_{12}$ アルキニル、 $Q - C_3 - C_8$ シクロアルキル又は $Q -$ ベンジルの化合物、ここで、 $Q$ は脱離基である；と反応させること；又は

40

【 0 0 4 6】

( m )  $R_5$ は $-C(=Y) - NH - R_8$ である及び $R_6$ は水素である、及び $R_8$ 及び $Y$ は上記に定義されるとおりである式 ( I ) の化合物の調製のために、上記の式 ( I a ) の化合物を式 ( Y = )  $CN R_8$ の化合物と反応させること；及び、好適な場合には

【 0 0 4 7】

( n )  $q$ は0である、生ずる式 ( I ) の化合物をプロセス段階 ( b ) に類似して反応させ、 $q$ は1である化合物を与えること

50

を含む、上記に定義される式 ( I ) の化合物の調製用プロセスをさらに提供する。

【 0 0 4 8 】

式 ( I ) の化合物の調製に使用される式 ( I I I ) ~ ( X I ) 及び ( X I I I ) の上記及び以下に示される出発物質は既知である又は慣用の方法により調製されうる。式 ( I a )、( I I ) ( X I I ) 及び ( X I V ) の化合物は新規であり、及びそれゆえ本発明により同様に提供される。化合物 ( I a )、( I I )、( X I I ) 及び ( X I V ) の置換基について、上記同じ好みは上記式 ( I ) の化合物について適用される。

【 0 0 4 9 】

上記及び以下に示される反応はそれ自体既知の様式；例えば、好適な溶媒又は希釈剤又はそれらの混合物の不存在下又は、好適な場合には、存在下で、必要な場合には、室温で冷却して又は例えば、約 - 8 0 ~ 上記反応混合物の沸点、好ましくは約 - 2 0 ~ 約 + 1 5 0 の温度範囲で熱して、及び必要な場合には、密閉された容器内で、圧力下で、不活性ガス気体中で及び/又は無水条件下で操作して、行われる。特に有用な反応条件は実施例から推測されうる。

10

【 0 0 5 0 】

上記及び以下の、脱離基または対イオンについての引用文献は、当業者に知られる、化学反応において一般に好適である全ての除去しうる基、特にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素の如きハロゲン、 $-O-C(=O)-A$ 、 $-O-P(=O)(W)_2$ 、 $-O-Si(C_1-C_8 \text{アルキル})_3$ 、 $-O-(C_1-C_8 \text{アルキル})$ 、 $-O$ -アリール、 $-O-S(=O)_2W$ 、 $-S-P(=O)(W)_2$ 、 $-S-P(=S)(W)_2$ 、 $-S-S-(C_1-C_8 \text{アルキル})$ 、 $-S-S$ -アリール、 $-S-(C_1-C_8 \text{アルキル})$ 、 $-S$ -アリール、 $-S(=O)W$  又は  $-S(=O)_2W$ 、ここで、Wは置換されない又は置換される  $C_1-C_8$ アルキル、 $C_2-C_8$ アルケニル、 $C_2-C_8$ アルキニル、置換されない又は置換されるアリール、置換されない又は置換されるベンジル、 $C_1-C_8$ アルコキシ又は  $-(C_1-C_8 \text{アルキル})$ アミンである、ここで上記アルキル基は互いに独立に； $NO_3$ 、 $NO_2$ 又は硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、カルボキシレート、イミノエステル、 $N_2$ 又はカルバメート；又は対イオンの場合には、前記基の陰イオンである；を意味すると理解されるべきである。特に好ましい脱離基は塩素又は臭素、特に塩素；又は、それぞれ、塩素又は臭素、特に塩素である。

20

【 0 0 5 1 】

使用される酸化剤の例は、例えば、過ホウ酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム又は過酸化水素の如き無機過酸化物；又は過安息香酸又は過酢酸の如き有機過酸、又は酢酸/過酸化水素の如き有機酸及び過酸化水素の混合物である。

30

【 0 0 5 2 】

プロセス ( a ) 及び ( i ) の反応は、例えば、0 ~ + 5 0 の温度範囲で、好ましくは室温で、メタノール又はエタノールの如きアルコール中で好ましく起こる。好ましい還元剤はナトリウムボロヒドリドである。

【 0 0 5 3 】

プロセス変法 ( b ) 及び ( n ) において、溶媒として、例えばメタノール又はエタノールの如きアルコールを使用することが好ましい。室温 ~ 5 0 で操作することが好ましい；好適な酸化剤は上記に挙げられるもの、特に  $H_2O_2$  又は過酸、特に  $H_2O_2$  である。

40

【 0 0 5 4 】

プロセス変法 ( c ) 及び ( e ) の場合には、溶媒としてジアルキルエーテル又はテトラヒドロフランを用いることが好ましい；上記プロセスは - 7 0 ~ 室温の温度範囲で操作される、及び使用される金属化剤はマグネシウム又は n - ブチルリチウムである。

【 0 0 5 5 】

プロセス変法 ( d ) の場合には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ニトロメタン又はニトロエタンの如き不活性溶媒が使用される。上記温度範囲は室温 ~ 対応する溶媒の還流に定められ、上

50

記還流温度が好ましい。

【0056】

プロセス変法 ( f ) の場合には、使用される還元剤は、例えば、トリフルオロ酢酸又はトリフルオロメタンスルホン酸の如き、酸の存在下で好ましくはトリエチルシランである。

【0057】

プロセス変法 ( g ) の場合には、特に好適な溶媒はジメチルフォルムアミド又はテトラヒドロフラン、好ましくはジメチルフォルムアミドである；好ましい塩基はナトリウムヒドリドである。

【0058】

プロセス変法 ( j ) は、例えば、室温で、テトラヒドロフランの如きエーテル中で好ましく行われる。

【0059】

プロセス変法 ( k )、( l ) 及び ( m ) の場合には、使用される好ましい溶媒は非双極性炭化水素、例えばクロロフォルム又はジクロロメタンの如き水素化炭化水素、又はテトラヒドロフラン又はチオキサンの如きエーテルである；及び使用される好ましい塩基は例えば、トリエチルアミンの如き第三アミン；又はヘテロ環状芳香族、好ましくはピリジンである。室温での操作は好ましい。

【0060】

上記プロセス又は別の方法にしたがって得られうる式 ( 1 ) の化合物は本発明にしたがう1以上の他の置換基により慣用の様式で式 ( 1 ) の出発化合物の1以上の置換基を置換することにより式 ( 1 ) の他の化合物に慣用的に変換されうる。

【0061】

特定の好適な反応条件及び出発物質の選択に因り、1の反応段階において本発明にしたがう他の置換基により1の置換基のみを置換することは可能であり、又は同じ反応段階において本発明に従う他の置換基により2以上の置換基を置換することは可能である。

【0062】

式 ( 1 ) の化合物の塩は慣用的に調製されうる。例えば、塩基を伴う式 ( 1 ) の化合物の塩は適切な塩基又は適切なイオン交換剤で遊離化合物を処理することにより得られる。

【0063】

式 ( 1 ) の化合物の塩は、例えば、好適な酸又は好適なイオン交換剤での処理方法により式 ( 1 ) の遊離化合物に慣用的に変換されうる。

【0064】

式 ( 1 ) の化合物の塩は式 ( 1 ) の化合物の他の塩に慣用的に転換されうる。  
遊離形の又は塩形の式 ( 1 ) の化合物は：例えば、上記分子中の不斉炭素原子の数、絶対的な及び相対的な配置及び/又は上記分子中の非芳香族二重結合の配置に因り、エナンチオマー及び/又はジアステレオマーの如き純異性体として又はエナンチオマー混合物、例えば、ラセミ体、ジアステレオマー混合物又はラセミ体混合物の如き異性体混合物として、可能な異性体の1の形態で又はその混合物として存在しうる。本発明は純異性体に及び全ての可能な異性体混合物に関連し、そして立体化学の詳細はそれぞれの場合において特に挙げられていない場合であっても、上記及び以下のそれぞれの場合においてそのように理解されるべきである。

【0065】

出発物質及び手順の選択に因る - 上記プロセス又は別の方法にしたがって得られる、遊離形の又は塩形の式 ( 1 ) の化合物のジアステレオマー混合物、ラセミ体混合物及び二重結合異性体の混合物は、例えば、分別結晶作用、蒸留及び/又はクロマトグラフィーにより、上記構成要素の物理化学的相違に基づいて既知の方法で純ジアステレオマー又はラセミ体に分解されうる。

【0066】

ラセミ体の如き、そのようにして得られうるエナンチオマー混合物は既知の方法により、

10

20

30

40

50

例えば、光学活性溶媒からの再結晶化により、好適な微生物の助けを伴って、キラル吸着薬上のクロマトグラフィー、例えば、アセチルセルロース上の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により、1のエナンチオマーのみが複合化される、例えば、キラルクラウンエーテルを用いる封入体化合物の形成を介して、特定の固定化された酵素での切断により、又はジアステレオマー塩への変換及び、例えば、それらの異なる溶解性に基づくジアステレオマーへの分別結晶作用によるこの方法において得られたジアステレオマー混合物の分離、そこから所望のエナンチオマーが好適な剤の活性により解放されることにより、光学異性体に分離されうる。

**【0067】**

対応する異性体混合物の分解によることを除いては、純ジアステレオマー及びエナンチオマー、それぞれは、ジアステレオ選択的又はエナンチオ選択的合成の一般的に知られる方法により、例えば、好適な立体化学の出発物質で本発明のプロセスを行うことにより、本発明にしたがって得られうる。

**【0068】**

生物学的により活性な異性体、例えば、エナンチオマー又はジアステレオマー又は異性体混合物、例えば、エナンチオマー混合物又はジアステレオマー混合物は有用に単離され及び/又は合成され、上記個々の構成成分は異なる生物学的活性を有する。

**【0069】**

遊離形の又は塩形の式(1)の化合物はそれらの水和物の形態で得られうる及び/又は他の溶媒を含むことができ、例は、好適な場合には、固体形で存在する化合物の結晶化のために使用されるものである。

**【0070】**

本発明は出発生成物又は中間体として上記プロセスのどの段階でも得られる化合物から出発する上記プロセスの全てのそれらの態様に関し、及びその中で全ての又はいくつかの不在の段階が行われる又は出発物質は誘導体及び/又は塩及び/又はそのラセミ体及び/又はエナンチオマーの形態で使用される又は特に反応条件下で形成される。

**【0071】**

本発明のプロセスにおいて、特に価値あるものとして最初に示された式(I)の化合物、及びそれぞれ、それらの塩を導く、遊離形の又は塩形のそれぞれの場合においてそれらの出発物質及び中間体を使用することは好ましい。

**【0072】**

本発明は特に実施例H1中に示される調製プロセスに関する。

**【0073】**

式(I)の本発明に係る化合物は、恒温動物、魚及び植物により好ましく耐えられる一方で、低使用濃度でさえも、害虫制御の分野において非常に好ましい殺生物スペクトルを有する予防として及び/又は処置として価値のある活性成分である。本発明に係る活性成分は昆虫又はダニ目の代表者の如き、通常感受性であるが、耐性でもある、動物害虫の全ての又は個々の発達段階対して活性である。本発明に係る活性成分の殺昆虫又は殺ダニ活性は直接的に、すなわち、直接的に又はある時間の後にのみ、例えば、脱皮の間に起こる、上記害虫の死において、又は間接的に、例えば、減少した産卵及び/又は孵化率において明示されることができ、よい活性は少なくとも50~60%の殺虫率(死亡率)に一致する。

**【0074】**

挙げられた動物害虫の例は欧州特許出願EP-A-736252、5ページ55行~6ページ55行中に示されるものを含む。その中に挙げられる害虫をそれゆえ本発明の主題において援用する。本発明に係る活性成分は *Boophilus microplus*、*Nilaparvata lugens* 及び *Tetranychus urticae* の制御に、好ましくは野菜、果物及び米耕作におけるこれらの害虫の制御に特に好適である。

**【0075】**

本発明に従う上記化合物を用いて線虫綱の害虫を制御することも可能である。上記害虫は



、例えば、根こぶ線虫、嚢形成線虫及び茎及び葉線虫；特に、*Heterodera* spp.、例えば、*Heterodera schachtii*、*Heterodera avenae*及び*Heterodera trifolii*；*Globodera* spp.、例えば、*Globodera rostochiensis*；*Meloidogyne* spp.、例えば、*Meloidogyne incognita*及び*Meloidogyne javanica*；*Radopholus* spp.、例えば、*Radopholus simiis*；*Pratylenchus*、例えば、*Pratylenchus neglectans*及び*Pratylenchus penetrans*；*Tylenchulus*、例えば、*Tylenchulus semipenetrans*；*Longidorus*、*Trichodorus*、*Xiphinema*、*Ditylenchus*、*Apheenchoides*及び*Anguina*；*insbesondere Meloidogyne*、例えば、*Meloidogyne incognita*、及び*Heterodera*、例えば、*Heterodera glycines*を含む。

10

## 【0076】

本発明に係る活性成分は、農業において、園芸において及び林業において、植物に、特に有用な植物及び観賞用植物に、又は果実、花、葉、茎、塊茎又は根の如き、上記植物の部分に起こる挙げられた型の害虫制御に特に使用されることができ、上記制御はいくつかの場合には後の時点に形成される植物の部分にも延びるこれらの害虫に対する保護を伴う抑制又は破壊を意味する。

20

## 【0077】

特に好適な標的耕作物は小麦、ライ麦、大麦、オート麦、米、トウモロコシ又はサトウモロコシの如き穀物；テンサイ又は飼料ビートの如きビート；果物、例えば、リンゴ、ナシ、プラム、桃、アーモンド、サクランボ又はベリー、例えば、苺、ラズベリー、ブラックベリーの如き仁果、石果及び小果樹；豆、レンズマメ、エンドウ又は大豆の如き豆類；油種ナタネ、マスタード、ポピー、オリーブ、ヒマワリ、ココナッツ、キャストアーブラ植物、カカオ又はピーナッツの如き油農作物；カボチャ、キュウリ又はメロンの如きウリ科植物；綿、亜麻、麻又はジュートの如き繊維農作物；オレンジ、レモン、グレープフルーツ又はタンジェリンの如き柑橘果実；ハウレンソウ、レタス、アスパラガス、キャベツ、ニンジン、タマネギ、トマト、ジャガイモ又はトウガラシの如き野菜；アボカド、シナモン又はカンファアの如きクスノキ科植物；及びまたタバコ、ナッツ、コーヒー、ナス、サトウキビ、茶、コショウ、ブドウ、ホップ、ショウガ、ラテックス植物及び観賞用植物を含む。

30

## 【0078】

本発明に係る活性成分の使用のさらなる分野は貯蔵生成物及び貯蔵の及び材料の保護において及びまた衛生学部門、特に挙げられた型の害虫に対する家畜及び牧畜の保護にある。

## 【0079】

それゆえ、本発明は - 意図された目的物及び一般の状況にしたがって選択されるべき - 少なくとも1の本発明に係る活性成分を含む、乳化可能な濃縮物、懸濁濃縮物、直接噴霧可能な又は希釈可能な溶液、広げることのできるペースト、希釈エマルジョン、噴霧可能な粉末、可溶性粉末、分散可能な粉末、吸湿性粉末、粉塵、顆粒又は重合体材料中への封入の如き殺虫組成物（殺虫剤）にも関する。

40

## 【0080】

これらの組成物において、上記活性成分は直線形、固体活性成分、例えば、特定の粒子の大きさで又は好ましくは、増量剤、例えば、溶媒又は固体担体の如き、又は界面活性化合物（界面活性剤）の如き、少なくとも1の調合分野において一般的な補助剤と共に使用される。

## 【0081】

使用される調合補助剤の例は固体担体、溶媒、安定化剤、遅い放出補助剤、着色料、及び、好適な場合には、界面活性物質（界面活性剤）を含む。好適な担体及び補助剤はここで

50

、植物保護組成物、特にナメクジ及びカタツムリ制御組成物（軟体動物駆除剤）において一般的に使用される全ての物質を含む。本発明にしたがって使用される組成物における、溶媒、固体担体、界面活性化合物、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤及びさらなる補助剤の如き好適な補助剤は、例えば、EP-A-736252、7ページ、51行～8ページ39行中に示されるものと同じである。それらは本発明の主題において援用する。

【0082】

上記組成物は一般的に、0.1～99%、特に0.1～95%の活性成分及び1～99.9%、特に5～99.9%の少なくとも1の固体又は液体補助剤を含み、一般的に0～25%、特に0.1～20%の組成物が界面活性剤（%はそれぞれの場合において重量%を示す）を含むことが可能である。濃縮された組成物は好ましい商業的生成物である傾向がある一方で、最終使用者は一般的に実質的に低い活性成分濃度の希釈組成物を使用する。好ましい組成物は特に以下のように作成される（% = 重量%）：

10

【0083】

乳化可能な濃縮物：

活性成分： 1～95%、好ましくは5～20%  
 界面活性剤： 1～30%、好ましくは10～20%  
 溶媒： 5～98%、好ましくは70～85%

【0084】

粉剤：

活性成分： 0.1～10%、好ましくは0.1～1%  
 固体担体： 99.9～90%、好ましくは99.9～99%

20

【0085】

懸濁濃縮物：

活性成分： 5～75%、好ましくは10～50%  
 水： 94～24%、好ましくは88～30%  
 界面活性剤： 1～40%、好ましくは2～30%

【0086】

吸湿性粉末：

活性成分： 0.5～90%、好ましくは1～80%  
 界面活性剤： 0.5～20%、好ましくは1～15%  
 固体担体： 5～99%、好ましくは15～98%

30

【0087】

顆粒：

活性成分： 0.5～30%、好ましくは3～15%  
 固体担体： 99.5～70%、好ましくは97～85%

【0088】

本発明に係る組成物の活性は他の活性殺昆虫成分の添加をとおして、一般の条件に実質的に広げられ及び適合されうる。好適な活性成分追加は、例えば、以下の活性成分の種類：有機リン化合物、ニトロフェノール及び誘導体、フォルムアミジン、アシルウレア、カルバメート、ピレスロイド、ニトロエナミン及び誘導体、ピロール、チオウレア及び誘導体、塩素化炭化水素、及び*Bacillus thuringiensis*調製物：からの代表者を含む。

40

【0089】

本発明に係る組成物はさらに安定化剤、例えば、非エポキシ化又はエポキシ化植物油（例えば、エポキシ化ココナツ油、ナタネ油又は大豆油）、泡立ち除去剤、例えば、シリコン油、保存剤、粘性調節剤、結合剤及びノ又は増粘剤、及びまた肥料又は、例は殺ダニ剤、殺微生物剤、殺真菌剤、殺線虫剤、軟体動物駆除剤又は選択的除草剤である特定の効果を達成するための他の活性成分の如き、固体又は液体補助剤をも含むうる。

【0090】

50

特に好適な混合する相手の例は：アザメチフォス；クロルフェンヴィンフォス；ブピリメート；シベルメスリン、シベルメスリン ハイ - シス；シロマジン；チアフェンシウロン；チアジノン；チクロルヴォス；チクロトフォス；チシクラニル；フェノキシカルブ；フルアズロン；フラチオカルブ；イサゾフォス；ヨードフェンフォス；キノブレン；ルフェヌロン；メタクリフォス；メチダチオン；モノクロトフォス；フォスファミドン；プロフェノフォス；チオフェノラン；*Bacillus thuringiensis* 株 GC 91 から又は NCTC 11821 から得られうる物質；ピメトロジン；プロモプロピレート；メトブレン；

## 【0091】

チスルフォトン；キナルフォス；タウフルヴァリネート；チオシクラム；チオメトン；アルチカルブ；アジンフォス - メチル；ベンフラカルブ；ピフェンスリン；ブプロフェジン；カルボフラン；チブチルアミノチオ；カルタップ；チオルフルアズロン；クロルピリフォス；シフルスリン；アルファ - シベルメスリン；ゼタ - シベルメスリン；デルタメスリン；チフルベンズロン；デンドサルタン；エチオフェンカルブ；フェニトロチオン；フェナザキン；フェノブカルブ；フェンヴァレレート；フォルモチオン；メチオカルブ；ヘブテノフォス；イミダクロプリド；イソプロカルブ；メタミドフォス；メトミル；メヴィンフォス；パラチオン；パラチオン - メチル；フォサロン；ピリミカルブ；プロボクサル；テフルベンズロン；テルブフォス；トリアザメート；アバメクチン；

## 【0092】

フェノブカルブ；テブフェノジド；フィプロニル；ベータ - シフルスリン；シラフルオフエン；フェンピロキシメート；ピリダベン；プリミカルブ；ピリプロキシフェン；プリミチフェン；ネマトリン；ネフェンピラム；NI - 5、アセタミプリド；アヴェルメクチン B<sub>1</sub> (アバメクチン)；植物からの昆虫活性抽出物；昆虫活性線虫を含む調製物；*Bacillus subtilis* から得られうる調製物；昆虫活性真菌を含む調製物；昆虫活性ウイルスを含む調製物；AC303630；アセフェート；アクリナスリン；アラニカルブ；アルファメスリン；アミトラズ；

## 【0093】

AZ60541；アジンフォス A；アジンフォス M；アゾシクロチン；ベンチオカルブ；ベンサルタップ；ベタシフルスリン；BPMC；プロフェンブロックス；プロモフォス A；ブフェンカルブ；プトカルボキシム；ブチルピリダベン；カツサフォス；カルバリル；カルボフェノチオン；クロエトカルブ；クロルエトキシフォス；クロルメフォス；シス - レス - メスリン；クロシスリン；クロフェンテジン；シアノフォス；シクロプロスリン；シヘキサチン；デメトン M；デメトン S；デメトン - S - メチル；チクロフェンチオン；チクリフォス；チエチオン；チメトエート；チメチルヴィンフォス；

## 【0094】

チオキサチオン；エチフェンフォス；エマメクチン；エスフェンヴァレレート；エチオン；エトフェンブロックス；エトプロフォス；エトリムフォス；フェナミフォス；酸化フェンブタチン；フェノチオカルブ；フェンプロパスリン；フェンピラド；フェンチオン；フルアジナム；フルシクロクスロン；フルシスリネート；フルフェノクスロン；フルフェンブロックス；フォノフォス；フォスチアゼート；フブフェンブロックス；HCH；ヘキサフルムロン；ヘキシチアゾックス；IKI - 220；イプロベンフォス；イソフェンフォス；イソキサチオン；イヴェルメクチン；ラムブダ - シハロスリン；マラチオン；メカルバム；メスルフェンフォス；メタルデヒド；メトルカルブ；メルベメクチン；モキシデクチン；ナレド；NC184；オメトエート；オキサミル；オキシデメトン M；オキシデブプロフォス；メルメスリン；フェントエート；フォレート；フォスメット；フォキシム；ピリミフォス M；ミリミフォス A；プロメカルブ；プロパフォス；プロチオフォス；プロトエート；ピラクロフォス；

## 【0095】

ピラダ - フェンチオン；ピレスメスリン；ピレスラム；RH5992；サリチオン；セブフォス；スルフォテップ；スルプロフォス；テブフェンピラド；テブピリムフォス；テフ

ルスリン；テメフォス；テルバム；テトラクロルヴィンフォス；チアクロプリド；チアメトキサム；チアフェノックス；チカヂカルブ；チオファノックス；チオナジン；スリンジエンシン；トラロメスリン；トリアラテン；トリアゾフォス；トリアズロン；トリクロルフォン；トリフルムロン；トリメタカルブ；ヴァミドチオン；キシリルカルブ；Y I 5 3 0 1 / 5 3 0 2；ゼタメスリン；D P X - M P 0 6 2；R H - 2 4 8 5；D 2 3 4 1又はX M C ( 3 , 5 - キシリルメチルカルバメート)を含む。

【0096】

本発明に係る組成物は、例えば、固体活性成分又は活性成分の混合物をひく、ふるいにかける及び/又は圧縮することにより、例えば、特定の粒子の大きさに、補助剤の非存在下で、及び例えば、活性成分又は活性成分の混合物を補助剤又は補助剤等と共に親密に混合すること及び/又はひくことにより少なくとも1の補助剤の存在下で、既知の方法で調製される。本発明に係る組成物を調製するためのこれらのプロセス及びこれらの組成物を調製するための化合物(I)の使用は本発明によりそのように提供される。

10

【0097】

本発明は上記組成物のための使用技術、すなわち、所望の目的物及び一般の状況にしたがって選択されるべき、噴霧、霧化、粉塵化、ブラッシング、ドレッシング、散布又は注入の如き、上記に挙げた型の害虫の制御方法にも関し、そして上記に挙げた型の害虫制御用組成物の使用も本発明により提供される。典型的な使用濃度は0.1~1000ppm、好ましくは0.1~500ppmの活性成分である。ヘクター当たり使用率は一般的にヘクター当たり1~2000gの活性成分、特に10~1000g/ha、好ましくは20~600g/haである。

20

【0098】

農作物保護の分野における好ましい使用技術は植物の葉への使用(葉の使用)のものであり、使用の頻度及び率は問題の害虫の蔓延の強さにより導かれる。しかしながら、上記活性成分は、上記植物の場所が、例えば、土壌に例えば顆粒の形態で(土壌使用)、上記植物の場所に導入される液体組成物又は固体形の活性成分で浸されることにより、根系をとおして(体系活性)植物へ入りうる。稲作の場合には、上記顆粒は灌漑した水田に使用されうる。

【0099】

本発明に係る組成物は、動物害虫に対する、遺伝子的に改変された繁殖材料、例えば、果実、塊茎または仁のごとき種、又は植物の切り枝を含む、植物繁殖材料の保護にも好適である。上記繁殖材料は栽培の前に上記組成物で処理されうる；例えば、種はまく前にドレッシングされうる。本発明に係る活性成分は上記仁を液体組成物中に浸すこと又はそれらを固体組成物でコーティングすることにより種の仁にも使用されうる(コーティング)。上記組成物は、例えば、まく時に種溝に、上記繁殖材料が使用されるとき、使用部位に使用されうる。植物繁殖材料についてのこれらの処理方法、及びそのように処理される上記植物繁殖材料はさらに本発明により提供される。

30

【0100】

以下の実施例は本発明を例示するのに役立つ。それらは本発明を制限しない。温度は摂氏で、溶媒の割合は容積部分で示される。

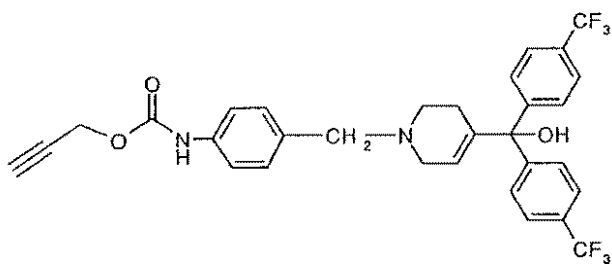
40

【0101】

調製実施例

実施例H1)：以下の式の化合物の調製：

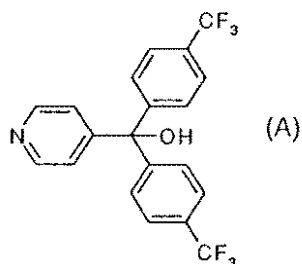
【化16】



10

H 1 a ) 以下の式の化合物の調製 :

【化 1 7】



20

600 ml のテトラヒドロフラン中の 100 g の 4 - ブロモベンゾトリフルオリドの溶液を 278 ml の n - ブチルリチウム ( 1 . 6 モーラー n - ヘキサン溶液 ) で - 60 で一滴ずつ混合し、そして上記反応温度を - 40 に上げる。その後、 - 65 で 20 . 2 ml のエチルイソニコチネートを 1 時間の過程にわたり一滴ずつ添加し、続いてさらに 1 時間 0 で攪拌する。

30

【 0 1 0 2】

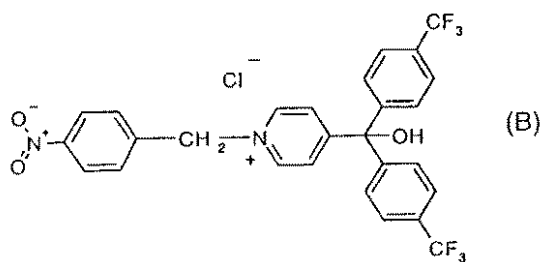
上記反応混合物をその後 300 ml の酢酸 ( 10 % ) で加水分解し、上記水の相を分離し、そして上記有機相を塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、そして減圧下で濃縮する。上記残留物をシリカゲル ( 溶離液 : 第三 - ブチルメチルエーテル / ヘキサン = 3 : 1 ) 上でろ過する。これは 160 ~ 163 の融点を有する化合物 ( A ) を与える。

【 0 1 0 3】

40

H 1 b ) 以下の式の化合物の調製 :

【化 1 8】



10

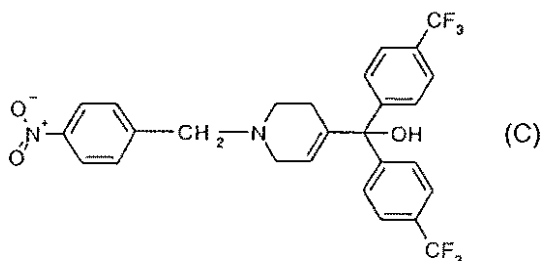
15.9 g of compound (A) and 7.2 g of 4-nitrobenzyl chloride in 200 ml of nitromethane with 110 of 48 hours stirring. The above reaction mixture is then concentrated under reduced pressure, and the above residue is crystallized from dichloromethane / third-butyl methyl ether: beige crystals. This is 202 ~ 204 of melting point of compound (B) is given.

【0104】

H1c) : The following compound is prepared:

【化19】

20



30

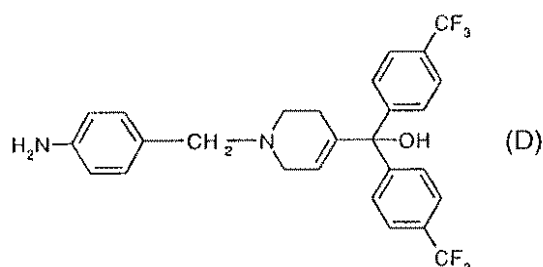
400 ml of methanol of 19.1 g of compound (B) is mixed with 19.1 g of sodium borohydride, and the above mixture is stirred for 1 hour. To this, 5 ml of acetone is added, and the above reaction mixture is concentrated under reduced pressure, and the above residue is washed with third-butyl methyl ether / water, and the water phase is separated. The above organic phase is washed with sodium chloride, dried (sodium sulfate), and concentrated under reduced pressure. The above residue is passed through silica gel (third-butyl methyl ether / hexane = 1 : 1). This is compound (C) as a resin.

40

【0105】

H1d) The following compound is prepared:

【化20】



10

150 ml のテトラヒドロフラン中の 15 g の化合物 (C) の溶液を大気圧下で室温で 18 時間水素気体中で 7.5 g の Raney ニッケルの存在下で攪拌する。上記触媒をろ過し、そして上記溶媒を 40 の最高浴槽温度で減圧下で蒸留する。これは化合物 (D) を泡沫として与える。

【0106】

H1e) 上記表題の化合物の調製：

20

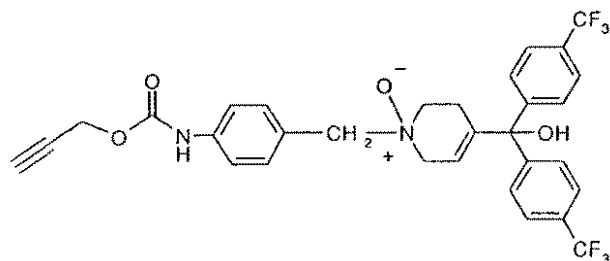
50 ml のジクロロメタン中の 2.03 g の上記化合物 (D) を 0.48 ml のピリジン及び 0.47 ml のプロパルジルククロロフォルメートと混合し、そして上記混合物を 2 時間攪拌する。上記反応混合物をその後 50 ml のジクロロメタン及び 50 ml の水で攪拌し、上記水の相を分離し、そして上記有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、そして減圧下で濃縮する。上記残留物をジクロロメタン/メタノール = 19 : 1 を用いてシリカゲル上でクロマトグラフィーにかける。これは上記表題の化合物を泡沫として与える。(化合物 1.1)

【0107】

実施例 H2) : 以下の式の化合物の調製：

30

【化21】



40

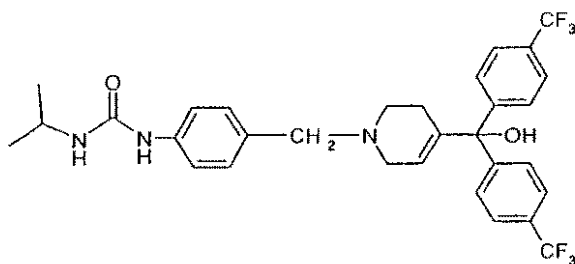
40 ml のメタノール中の実施例 H1) 中で調製される 1.41 g の化合物を 7.4 ml の 30% 過酸化水素溶液と共に 24 時間 50 で攪拌する。酢酸エチルを反応混合物に添加し、それを水及び塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥させ (硫酸ナトリウム) 及び減圧下で濃縮する。上記生成物をジクロロメタン/第三-ブチルメチルエーテルから再結晶する。これは 142 ~ 145 の融点を有する上記表題の化合物を与える (分解)。(化合物 1.2)

【0108】

50

実施例 H 3 ) : 以下の式の化合物の調製 :

【化 2 2】



10

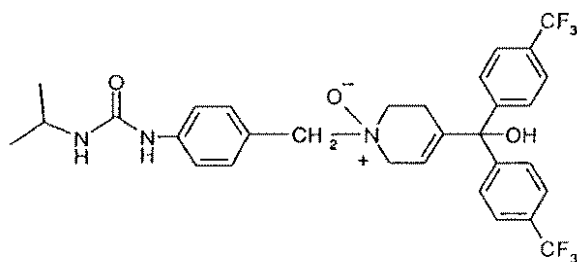
50 ml のジクロロメタン中の 2.03 g の上記化合物 (D) を 0.1 ml のトリエチルアミン及び 0.43 ml のイソプロピルイソシアネートと混合し、そして上記混合物を 7 2 時間攪拌する。上記反応混合物を減圧下で濃縮し、そして上記残留物をジクロロメタン / メタノール = 19 : 1 を用いてシリカゲル上でクロマトグラフィーにかける。これは上記表題の化合物を泡沫として与える (化合物 1.11)。

20

【0109】

実施例 H 4 ) : 以下の式の化合物の調製 :

【化 2 3】



30

30 ml のメタノール中の実施例 H 3 ) にしたがって調製される 1 g の上記化合物を 5.2 ml の 30% 過酸化水素溶液と共に 24 時間 50 で攪拌する。酢酸エチルを上記反応混合物に添加し、それを水及び塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥させ (硫酸ナトリウム)、及び減圧下で濃縮する。ジクロロメタン / ヘキサンから 172 ~ 174 の融点を有する上記表題の化合物をそのようにして得る (分解、化合物 1.12)。

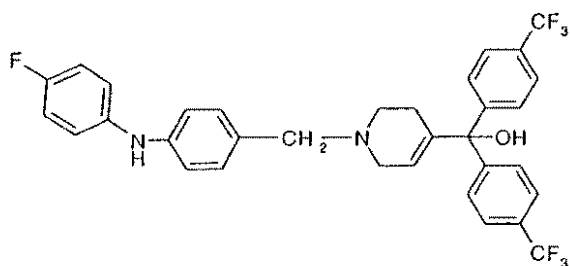
40

【0110】

実施例 H 5 ) : 以下の式の化合物の調製 :

【化 2 4】





10

50 ml のジクロロメタン中の 2.03 g の化合物 (D)、2.81 ml のトリエチルアミン、1.12 g の 4-フルオロフェニルホウ酸及び 1.09 g の酢酸銅 (II) の混合物を室温で 96 時間攪拌する。上記反応混合物を続いてろ過し、そして減圧下で濃縮し、そして上記残留物を酢酸エチル/ヘキサン = 3 : 2 を用いてシリカゲル上でクロマトグラフィーにかける。これは上記表題の化合物を泡沫として与える (化合物 1.33)。

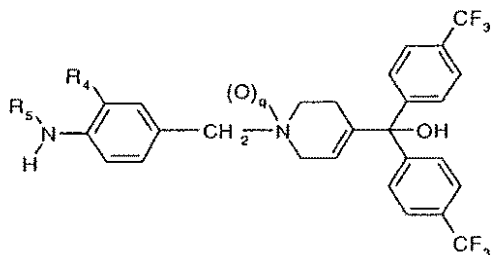
【0111】

実施例 H 6) : 上記に示されるものと類似の様式において、以下の表のさらなる化合物が調製されうる。

20

表 1 : 以下の式の化合物 :

【化 25】



30

【表 1】

実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	融点
1.1	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	フォーム
1.2	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	142-145°C(分解)
1.3	H	COSエチル	0	フォーム
1.4	H	COSエチル	1	
1.5	H	CONHメチル	0	
1.6	H	CONHメチル	1	
1.7	H	CONHエチル	0	
1.8	H	CONHエチル	1	

10

【表 2】

実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	融点	
1.9	H	CONH-n-プロピル	0		
1.10	H	CONH-n-プロピル	1		
1.11	H	CONH-i-プロピル	0	フォーム	
1.12	H	CONH-i-プロピル	1	172-174°C(分解)	
1.13	H	CSNH-メチル	0		
1.14	H	CSNH-メチル	1		10
1.15	H	CSNH-エチル	0		
1.16	H	CSNH-エチル	1		
1.17	H	CO-メチル	0		
1.18	H	CO-メチル	1		
1.19	H	CO-エチル	0	フォーム	
1.20	H	CO-エチル	1	190-193°C	
1.21	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	0	195-204°C	
1.22	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	0	257-261°C	
1.23	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1	フォーム	
1.24	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	0		20
1.25	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	1		
1.26	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0		
1.27	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1		
1.28	H	SO <sub>2</sub> エチル	0		
1.29	H	SO <sub>2</sub> エチル	1		
1.30	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0		
1.31	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1		
1.32	H	フェニル	0		
1.33	H	4-F-フェニル	0	フォーム	
1.34	H	3-CF <sub>3</sub> -フェニル	0		30
1.35	H	4-CF <sub>3</sub> -フェニル	0		
1.36	H	4-OCF <sub>3</sub> -フェニル	0		
1.37	H	4-Cl-フェニル	0		
1.38	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	227-230°C	
1.39	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1		
1.40	CH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	0		

【表3】

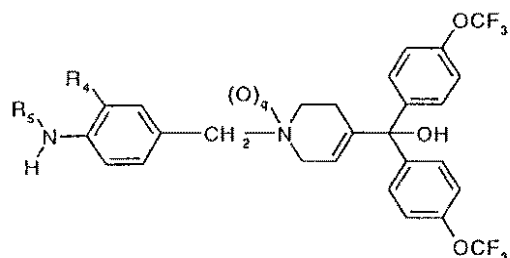
実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	融点
1.41	CH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	1	
1.42	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	156-166°C
1.43	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	
1.44	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	0	
1.45	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	1	10
1.46	H	CSNH-i-プロピル	0	
1.47	H	CSNH-i-プロピル	1	
1.48	H	-COCH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	249-252°C
1.49	H	-COCH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	163°C

【 0 1 1 2 】

表 2 : 以下の式の化合物 :

20

【 化 2 6 】



30

【 表 4 】

実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	融点
2.1	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	158-162°C
2.2	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	150-154°C
2.3	H	COSエチル	0	
2.4	H	COSエチル	1	
2.5	H	CONHメチル	0	
2.6	H	CONHメチル	1	
2.7	H	CONHエチル	0	
2.8	H	CONHエチル	1	
2.9	H	CONH-n-プロピル	0	
2.10	H	CONH-n-プロピル	1	
2.11	H	CONH-i-プロピル	0	
2.12	H	CONH-i-プロピル	1	

10

20

【表 5】

実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	融点
2.13	H	CSNH-メチル	0	
2.14	H	CSNH-メチル	1	
2.15	H	CSNH-エチル	0	
2.16	H	CSNH-エチル	1	
2.17	H	CO-メチル	0	
2.18	H	CO-メチル	1	10
2.19	H	CO-エチル	0	
2.20	H	CO-エチル	1	
2.21	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	0	
2.22	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	0	
2.23	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1	
2.24	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	0	
2.25	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	1	
2.26	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	
2.27	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	
2.28	H	SO <sub>2</sub> エチル	0	20
2.29	H	SO <sub>2</sub> エチル	1	
2.30	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0	
2.31	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	
2.32	H	フェニル	0	
2.33	H	4-F-フェニル	0	
2.34	H	3-CF <sub>3</sub> -フェニル	0	
2.35	H	4-CF <sub>3</sub> -フェニル	0	
2.36	H	4-OCF <sub>3</sub> -フェニル	0	
2.37	H	4-Cl-フェニル	0	
2.38	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	30
2.39	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	
2.40	CH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	0	
2.41	CH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	1	
2.42	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	
2.43	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	
2.44	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	0	

【表6】

40

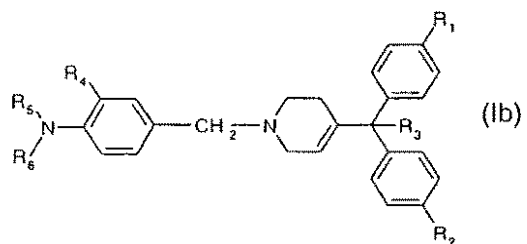
実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	融点
2.45	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	1	
2.46	H	CSNH-i-プロピル	0	
2.47	H	CSNH-i-プロピル	1	

50

【 0 1 1 3 】

表 A : 以下の式 :

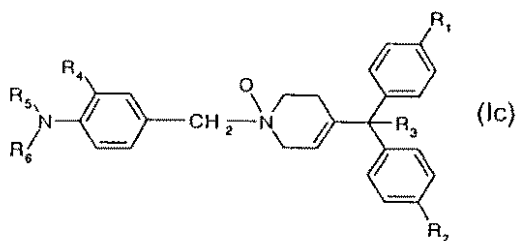
【 化 2 7 】



10

、及び以下の式 :

【 化 2 8 】



20

の化合物

【 表 7 】

30

実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	
A. 1	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	H	
A. 2	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>	
A. 3	H	COSエチル	H	
A. 4	H	COSエチル	CH <sub>3</sub>	
A. 5	H	CONHメチル	H	10
A. 6	H	CONHメチル	CH <sub>3</sub>	
A. 7	H	CONHエチル	H	
A. 8	H	CONHエチル	CH <sub>3</sub>	
A. 9	H	CONH-n-プロピル	H	
A. 10	H	CONH-n-プロピル	CH <sub>3</sub>	
A. 11	H	CONH-i-プロピル	H	
A. 12	H	CONH-i-プロピル	CH <sub>3</sub>	
A. 13	H	CSNH-メチル	H	20
A. 14	H	CSNH-メチル	CH <sub>3</sub>	

【表 8】



実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	
A. 15	H	CSNH-エチル	H	
A. 16	H	CSNH-エチル	CH <sub>3</sub>	
A. 17	H	CO-メチル	H	
A. 18	H	CO-メチル	CH <sub>3</sub>	
A. 19	H	CO-エチル	H	
A. 20	H	CO-エチル	CH <sub>3</sub>	10
A. 21	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	H	
A. 22	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	
A. 23	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	
A. 24	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
A. 25	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	H	
A. 26	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
A. 27	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	
A. 28	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
A. 29	H	SO <sub>2</sub> エチル	H	
A. 30	H	SO <sub>2</sub> エチル	CH <sub>3</sub>	20
A. 31	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	
A. 32	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
A. 33	H	フェニル	H	
A. 34	H	フェニル	CH <sub>3</sub>	
A. 35	H	4-F-フェニル	H	
A. 36	H	4-F-フェニル	CH <sub>3</sub>	
A. 37	H	3-CF <sub>3</sub> -フェニル	H	
A. 38	H	3-CF <sub>3</sub> -フェニル	CH <sub>3</sub>	
A. 39	H	4-CF <sub>3</sub> -フェニル	H	
A. 40	H	4-CF <sub>3</sub> -フェニル	CH <sub>3</sub>	30
A. 41	H	4-OCF <sub>3</sub> -フェニル	H	
A. 42	H	4-OCF <sub>3</sub> -フェニル	CH <sub>3</sub>	
A. 43	H	4-Cl-フェニル	H	
A. 44	H	4-Cl-フェニル	CH <sub>3</sub>	
A. 45	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	H	
A. 46	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>	

【表 9】

実施例番号	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
A. 47	CH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	H
A. 48	CH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	CH <sub>3</sub>
A. 49	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	H
A. 50	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>
A. 51	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	H
A. 52	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-プロピル	CH <sub>3</sub>
A. 53	H	CSNH-i-プロピル	H
A. 54	H	CSNH-i-プロピル	CH <sub>3</sub>

10

## 【0114】

表3：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はHであり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

20

対応する、一般式(I b)の化合物。

## 【0115】

表4：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はOHであり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

対応する、一般式(I b)の化合物。

## 【0116】

表5：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はFであり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

対応する、一般式(I b)の化合物。

## 【0117】

表6：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はOCH<sub>3</sub>であり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

対応する、一般式(I b)の化合物。

30

## 【0118】

表7：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はHであり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

対応する、一般式(I c)の化合物。

## 【0119】

表8：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はOHであり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

対応する、一般式(I c)の化合物。

40

## 【0120】

表9：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はFであり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

対応する、一般式(I c)の化合物。

## 【0121】

表10：R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCF<sub>3</sub>であり、及びR<sub>3</sub>はOCH<sub>3</sub>であり、及び1の化合物についての置換基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の組み合わせは表A中のA. 1～A. 54行にそれぞれの場合において

対応する、一般式(I c)の化合物。

## 【0122】

50

表 1 1 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 2 3 】

表 1 2 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 2 4 】

表 1 3 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

10

【 0 1 2 5 】

表 1 4 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 2 6 】

表 1 5 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 2 7 】

表 1 6 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

20

【 0 1 2 8 】

表 1 7 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 2 9 】

表 1 8 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

30

【 0 1 3 0 】

表 1 9 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 3 1 】

表 2 0 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 3 2 】

表 2 1 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

40

【 0 1 3 3 】

表 2 2 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 3 4 】

表 2 3 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合にお

50

いて対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 3 5 】

表 2 4 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 3 6 】

表 2 5 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 3 7 】

表 2 6 :  $R_1$  及び  $R_2$  は  $OCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 3 8 】

表 2 7 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 3 9 】

表 2 8 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 4 0 】

表 2 9 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 4 1 】

表 3 0 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 4 2 】

表 3 1 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 4 3 】

表 3 2 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 4 4 】

表 3 3 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 4 5 】

表 3 4 :  $R_1$  は  $CF_3$  であり、 $R_2$  は  $F$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 4 6 】

表 3 5 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

50

表 3 6 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 4 8 】

表 3 7 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

【 0 1 4 9 】

表 3 8 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I b ) の化合物。

10

【 0 1 5 0 】

表 3 9 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $H$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 5 1 】

表 4 0 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OH$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 5 2 】

20

表 4 1 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $F$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 5 3 】

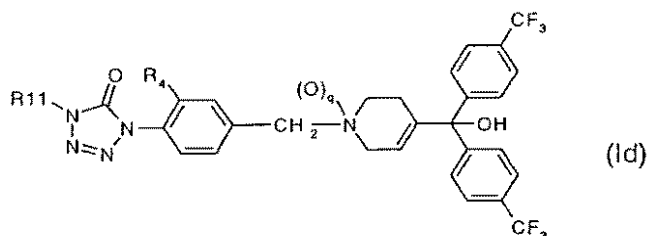
表 4 2 :  $R_1$  は及び  $R_2$  は  $SCF_3$  であり、及び  $R_3$  は  $OCH_3$  であり、及び 1 の化合物についての置換基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の組み合わせは表 A 中の A . 1 ~ A . 5 4 行にそれぞれの場合において対応する、一般式 ( I c ) の化合物。

【 0 1 5 4 】

表 4 3 : 以下の一般式の化合物 :

【 化 2 9 】

30



40

【 表 1 0 】

実施例番号	R <sub>1</sub>	q	融点
43.1	エチル	0	149-152°C
43.2	エチル	1	フォーム
43.3	メチル	0	173-176°C
43.4	メチル	1	フォーム
43.5	イソプロピル	0	フォーム
43.6	イソプロピル	1	フォーム

10

## 【0155】

調合実施例（% = 重量パーセント）

**実施例F1：エマルジョン濃縮物**

	a)	b)	c)
活性成分	25%	40%	50%
カルシウムドデシルベンゼンスルフォネート	5%	8%	6%
キャスター油ポリエチレングリコールエーテル（36mol EO）	5%	—	—
トリブチルフェノールポリエチレングリコールエーテル（30mol EO）	—	12%	4%
シクロヘキサノン	—	15%	20%
キシレン混合物	65%	25%	20%

20

30

## 【0156】

細かくひいた活性成分及び添加物の混合は、水での希釈により所望の濃度のエマルジョンを提供するエマルジョン濃縮物を与える。

## 【0157】

**実施例F2：溶液**

	a)	b)	c)	d)
活性成分	80%	10%	5%	95%
エチレングリコールモノメチルエーテル	20%	—	—	—
ポリエチレングリコール（MW 400）	—	70%	—	—
N-メチルピロリド-2-オン	—	20%	—	—
エポキシ化ココナッツ油	—	—	1%	5%
石油スピリット（沸騰範囲：160～190°C）	—	—	94%	—

40

## 【0158】

細かくひいた活性成分及び添加物の混合は非常に小さい水滴の形態での使用に好適な溶液を与える。

## 【0159】

50

**実施例F3：顆粒**

	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	8%	21%
カオリン	94%	—	79%	54%
高分散シリカ	1%	—	13%	7%
Attapulgite	—	90%	—	18%

**【0160】**

上記活性成分をチクロロメタン中に溶解し、上記溶液を上記担体材料混合物上に噴霧し、  
そして上記溶媒を減圧下で蒸発させる。

10

**【0161】****生物学の実施例****実施例B1：Heliothis virescensイモムシに対する活性**

若い大豆植物に400ppmの活性成分を含む水性エマルジョン噴霧液体を噴霧する。上記噴霧コーティングが乾いた後、上記大豆植物に10の初期段階の*Heliothis virescens*のイモムシを置き、そしてプラスチック容器内に置く。評価は6日後に行う。数における減少パーセンテージ又は食餌損傷における減少パーセンテージ(%活性)は処理済み植物上の死んだイモムシの数及び食餌損傷を無処理の植物上のものと比較することにより決定される。

20

**【0162】**

上記表の化合物はこの試験において*Heliothis virescens*に対してよい活性を示す。特に、化合物1.1、1.2、1.38及び1.42は80%超の活性を示す。

**【0163】****実施例B2：Plutella xylostellaイモムシに対する活性**

若いキャベツ植物に400ppmの上記活性成分を含む水性エマルジョン噴霧液体を噴霧する。噴霧コーティングが乾いた後、上記キャベツ植物に10の3段階の*Plutella xylostella*のイモムシを置き、そしてプラスチック容器内に置く。評価は3日後に行う。数における減少パーセンテージ又は食餌損傷における減少パーセンテージ(%活性)は処理済み植物上の死んだイモムシの数及び食餌損傷を無処理の植物上のものと比較することにより決定される。

30

**【0164】**

上記表の化合物はこの試験において*Plutella xylostella*に対するよい活性を示す。特に、化合物1.1、1.2、1.38及び1.42は80%超の活性を示す。

**【0165】****実施例B3：Diabrotica balteata幼虫に対する活性**

トウモロコシ苗木に400ppmの上記活性成分を含む水性エマルジョン噴霧液体を噴霧する。噴霧コーティングが乾いた後、上記トウモロコシ苗木に10の2段階の*Diabrotica balteata*の幼虫を置き、そしてプラスチック容器内に置く。評価は6日後に行う。数における減少パーセンテージ(%活性)は処理済み植物上の死んだ幼虫の数を無処理の植物上のものと比較することにより決定される。

40

**【0166】**

上記表の化合物はこの試験において*Diabrotica balteata*に対するよい活性を示す。特に、化合物1.1、1.2、1.38及び1.42は80%超の活性を示す。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
6 September 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/068392 A1

(51) International Patent Classification: C07D 211/70, A01N 43/40, C07D 211/94, 401/06 (74) Agent: BASTIAN, Werner; Syngenta Participations AG, Intellectual Property, P.O. Box, CH-4002 Basel (CH)

(21) International Application Number: PCT/EP02/01129

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, HN, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) International Filing Date: 4 February 2002 (04.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 0198/01 5 February 2001 (05.02.2001) CH

(71) Applicant (for all designated States except US): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH]; Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH)

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); Lusitania patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

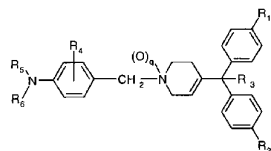
(75) Inventors/Applicants (for US only): TRAH, Stephan [DE/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). EHRENFREUND, Josef [AU/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). MAIENFISCH, Peter [CH/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). JEANGUENAT, André [CH/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). FAROOQ, Saleem [CH/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

Published: with international search report before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: N-SUBSTITUTED TETRAHYDROPYRIDINES AND THEIR USE AS PESTICIDES

WO 02/068392 A1



(I)

(57) Abstract: A description is given of compounds of the formula in which R1 and R2 independently of one another are halogen, C1-C6alkyl, halo-C1-C6alkyl, C1-C6alkoxy, halo-C1-C6alkoxy, or SF5, R3 is hydrogen, OH, halogen, C1-C6alkoxy or -O-C(=O)-C1-C6alkyl, R4 is for example hydrogen, halogen, C1-C6alkyl, halo-C1-C6alkyl, C1-C6alkoxy, halo-C1-C6alkoxy or -SNC; R5 and R6 independently of one another are for example hydrogen, C1-C6alkyl, halo-C1-C6alkyl, C2-C6alkenyl, halo-C2-C6alkenyl or C2-C6alkynyl; and q is 0 or 1; and, where appropriate, E/Z isomers, E/Z isomer mixtures and/or tautomers, each in free form or in salt form; a

process for the preparation of these compounds and their use, pesticide compositions whose active ingredient is selected from these compounds, or an agrochemically useable salt thereof, a process for preparing these compositions, and their use, plant propagation material treated with these compositions, and a method of combating pests.



WO 02/068392

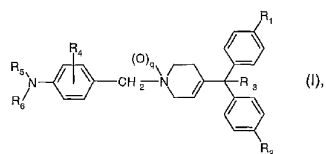
PCT/EP02/01129

- 1 -

N-SUBSTITUTED TETRAHYDROPYRIDINES AND THEIR USE AS PESTICIDES

The present invention provides

(1) a compound of the formula



in which

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> independently of one another are halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy, -S(=O)<sub>p</sub>-R<sub>6</sub> or SF<sub>5</sub>,

R<sub>3</sub> is hydrogen, OH, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy or -O-C(=O)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl,

R<sub>4</sub> is hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy, -S(=O)<sub>p</sub>-R<sub>6</sub> or -SCN;

R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> independently of one another are hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkenyl, halo-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkynyl, halo-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, -C(=O)-O-R<sub>7</sub>, -C(=S)-O-R<sub>8</sub>, -C(=Y)-Z-R<sub>8</sub>, -S(=O)<sub>p</sub>-R<sub>6</sub>, aryl, aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl; or are C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, aryl, aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl each substituted in the ring, depending on substitution possibilities, from one to five times independently of one another by halogen, hydroxyl, cyano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy or halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy; or

in common, together with the nitrogen atom to which they are attached, form a heterocyclic ring which is unsubstituted or substituted;

Y is oxygen or sulfur;

Z is a bond, -NR<sub>10</sub>- or sulfur;

R<sub>7</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl-S(=O)<sub>p</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, aryl, aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl; or is C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, aryl, aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl each substituted in the ring, depending on substitution possibilities,

**SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)**

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 2 -

from one to five times independently of one another by halogen, cyano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy or halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy;

R<sub>8</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl-S(=O)<sub>p</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, aryl, aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl; or is C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, aryl, aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl each substituted in the ring, depending on substitution possibilities, from one to five times independently of one another by halogen, cyano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy or halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy;

R<sub>9</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl or benzyl;

R<sub>10</sub> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl or benzyl;

p is 0, 1 or 2; and

q is 0 or 1;

and, where appropriate, E/Z isomers, E/Z isomer mixtures and/or tautomers, each in free form or in salt form;

a process for the preparation of these compounds and their use, pesticide compositions whose active ingredient is selected from these compounds, or an agrochemically useable salt thereof, a process and intermediates for preparing these compositions, and their use, plant propagation material treated with these compositions, and a method of combating pests.

The literature proposes certain piperidine derivatives as active ingredients in pesticide compositions. The biological properties of these known compounds are, however, unable to provide full satisfaction in the field of pest control, and so there is a need to provide further compounds having pesticidal properties, particularly for the control of insects and representatives of the order Acarina, this object being achieved in accordance with the invention through the provision of the present compounds of the formula (I).

The compounds of the formula (I) and, where appropriate, their tautomers may form salts, e.g. acid addition salts. These salts are formed, for example, with strong inorganic acids, such as mineral acids, e.g. sulfuric acid, a phosphoric acid or a hydrohalic acid, with strong organic carboxylic acids, such as C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkanecarboxylic acids, unsubstituted or substituted, for example by halogen, e.g. acetic acid, such as saturated or unsaturated dicarboxylic acids. e.g. oxalic, malonic, maleic, fumaric or phthalic acid, such as

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 3 -

hydroxycarboxylic acids, e.g. ascorbic, lactic, malic, tartaric or citric acid, or such as benzoic acid, or with organic sulfonic acids, such as C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkanesulfonic or arylsulfonic acids, unsubstituted or substituted, for example by halogen, e.g. methanesulfonic or p-toluenesulfonic acid. Furthermore, compounds of the formula (I) containing at least one acidic group may form salts with bases. Suitable salts with bases are, for example, metal salts, such as alkali metal or alkaline earth metal salts, e.g. sodium, potassium or magnesium salts, or salts with ammonia or with an organic amine, such as morpholine, piperidine, pyrrolidine, a mono-, di- or tri-lower alkylamine, e.g. ethyl-, diethyl-, triethyl- or dimethylpropylamine, or a mono-, di- or trihydroxy-lower alkylamine, e.g. mono-, di- or triethanolamine. Furthermore, corresponding inner salts may be formed where appropriate. Preference is given on the one hand to the free form. Among the salts of compounds of the formula (I), the agrochemically advantageous salts are preferred. Above and below, references to the free compounds of the formula (I) and/or their salts should also be understood where appropriate as referring to the corresponding salts, and, conversely, references to the salts should be understood to include the free compounds of the formula (I). Similar comments apply to tautomers of compounds of the formula (I) and their salts.

The general terms used above and below, unless differently defined, have the meanings set out below.

Halogen (halo), as a group per se and also as a structural element of other groups and compounds, such as of haloalkyl, halocycloalkyl, haloalkenyl, haloalkynyl and haloalkoxy, is fluorine, chlorine, bromine or iodine, especially fluorine, chlorine or bromine, but particularly fluorine or chlorine, especially chlorine.

Carbon-containing groups and compounds contain, unless differently defined, in each case from 1 up to and including 20, preferably from 1 up to and including 18, in particular from 1 up to and including 10, especially from 1 up to and including 6, in particular from 1 up to and including 4, especially from 1 up to and including 3, in particular 1 or 2, carbon atoms; methyl is very particularly preferred.

Alkyl, as a group per se and also as a structural element of other groups and compounds, such as, for example, of haloalkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, haloalkoxy, alkoxy-carbonyl, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfonyl and alkylsulfonyloxy, in each case with appropriate account being taken of the particular number of carbon atoms present in the corresponding group or compound, is either straight-chain, e.g. methyl, ethyl, n-propyl, n-

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 4 -

butyl, n-hexyl, n-octyl, n-decyl, n-dodecyl, n-hexadecyl or n-octadecyl, or branched, e.g. isopropyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, isopentyl, neopentyl or isohexyl.

Alkenyl and alkynyl, as groups per se and also as structural elements of other groups and compounds, such as of haloalkenyl, haloalkynyl, alkenyloxy, haloalkenyloxy, alkynyloxy or haloalkynyloxy, are straight-chain or branched and contain in each case two or preferably one unsaturated carbon-carbon bond(s). By way of example, mention may be made of vinyl, prop-2-en-1-yl, 2-methylprop-2-en-1-yl, but-2-en-1-yl, but-3-en-1-yl, prop-2-yn-1-yl, but-2-yn-1-yl and but-3-yn-1-yl.

Cycloalkyl, as a group per se and also as a structural element of other groups and compounds, such as, for example, of alkyl, is cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl and cyclooctyl. Preference is given to cyclopentyl and cyclohexyl, especially cyclopropyl.

Halogen-substituted carbon-containing groups and compounds, such as haloalkyl and haloalkoxy, may be partly halogenated or perhalogenated, the halogen substituents in the case of multiple halogenation being identical or different. Examples of haloalkyl, as a group per se and also as a structural element of other groups and compounds, such as of haloalkoxy, are methyl substituted from one to three times by fluorine, chlorine and/or bromine, such as  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  or  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ; ethyl substituted from one to five times by fluorine, chlorine and/or bromine, such as  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{CHBr}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CHClF}$ ,  $\text{CF}_2\text{CHBrF}$  or  $\text{CClFCHClF}$ ; propyl or isopropyl substituted from one to seven times by fluorine, chlorine and/or bromine, such as  $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$  or  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; and butyl or one of its isomers substituted from one to nine times by fluorine, chlorine and/or bromine, such as  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$ ,  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$  or  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ .

Aryl is particularly phenyl or naphthyl; phenyl is preferred.

Heterocyclyl is a 5- to 7-membered saturated or unsaturated, preferably aromatic, ring having from one to four heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S. Preference is given to aromatic 5- and 6-membered rings containing a nitrogen heteroatom and, if desired, a further heteroatom, preferably nitrogen, oxygen or sulfur, especially nitrogen and oxygen. Preferred heterocyclyl radicals are, for example, pyrrolyl, pyrazolyl, imidazolyl, 1,2,4-triazolyl, tetrazolyl, pyrazinyl, pyridyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, oxadiazinyl, thiazolyl, thiadiazinyl, isothiazolyl, isoxazolyl, indolyl, indazolyl, benzimidazolyl, benzothiazolyl, furanyl, tetrahydrofuranyl and thienyl.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 5 -

Preferred embodiments in the context of the invention are

(2) Compounds as per (1) of the formula (I) in which  $R_1$  and  $R_2$  independently of one another are halogen,  $C_1$ - $C_2$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_2$ alkyl,  $C_1$ - $C_2$ alkoxy or halo- $C_1$ - $C_2$ alkoxy;

in particular, are independently of one another fluorine, chlorine, bromine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or trifluoromethoxy;

especially are independently of one another fluorine, chlorine, trifluoromethyl or trifluoromethoxy;

with very particular preference, in which  $R_1$  and  $R_2$  are trifluoromethyl;

(3) Compounds as per (1) or (2) of the formula (I) in which  $R_3$  is hydrogen, OH, halogen or  $C_1$ - $C_6$ alkoxy;

in particular is hydrogen, OH, fluorine or methoxy;

especially, is hydrogen or OH; with very particular preference, is OH;

(4) Compounds as per (1) to (3) of the formula (I) in which  $R_4$  is hydrogen, chlorine, fluorine, methoxy, trifluoromethyl or trifluoromethoxy; in particular is hydrogen;

(5) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which

$R_5$  is  $C_1$ - $C_8$ alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ cycloalkyl,  $-C(=O)-O-R_7$ ,  $-C(=S)-O-R_8$ ,  $-C(=Y)-Z-R_8$ ,  $-S(=O)_p-R_8$ , phenyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, or phenyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl substituted from one to three times independently of one another by halogen, cyano, nitro, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl or halo- $C_1$ - $C_6$ alkoxy;

preferably is  $-C(=O)-O-R_7$ ,  $-C(=S)-O-R_8$ ,  $-C(=Y)-Z-R_8$ ,  $-S(=O)_p-R_8$  or phenyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl;

(6) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  $R_5$  is  $C_3$ - $C_{12}$ alkynyl, especially  $C_3$ alkynyl;

(7) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  $R_5$  is  $-C(=O)-O-R_7$  and

$R_7$  is  $C_1$ - $C_2$ alkoxy- $C_1$ - $C_2$ alkyl,  $C_3$ - $C_8$ alkynyl,  $C_1$ - $C_2$ alkyl- $S(=O)_p$ - $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_3$ - $C_8$ cycloalkyl, phenyl, or benzyl,

in particular is  $C_3$ - $C_8$ alkynyl, especially  $-CH_2-C\equiv CH$ ;

(8) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  $R_5$  is  $-C(=S)-O-R_8$  and

$R_8$  is  $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_2$ - $C_8$ alkenyl,  $C_3$ - $C_8$ alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ cycloalkyl, phenyl or benzyl;

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 6 -

- (9) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  $R_6$  is  $-C(=O)-Z-R_8$ ,  
Z is sulfur, and  
 $R_8$  is  $C_1-C_6$ alkyl, halo- $C_1-C_6$ alkyl,  $C_1-C_6$ alkoxy- $C_1-C_6$ alkyl,  $C_1-C_6$ alkylthio- $C_1-C_6$ alkyl,  
 $C_2-C_6$ alkenyl,  $C_3-C_6$ alkynyl,  $C_3-C_6$ cycloalkyl, phenyl or benzyl;
- (10) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  $R_6$  is  $-C(=Y)-Z-R_8$ ,  
Z is a bond;  
Y is O or S, preferably O; and  
 $R_8$  is  $C_1-C_6$ alkyl, halo- $C_1-C_6$ alkyl,  $C_1-C_6$ alkoxy- $C_1-C_6$ alkyl,  $C_1-C_6$ alkylthio- $C_1-C_6$ alkyl,  
 $C_2-C_6$ alkenyl,  $C_3-C_6$ alkynyl,  $C_3-C_6$ cycloalkyl, phenyl or benzyl;
- (11) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  $R_6$  is  $-C(=Y)-Z(NR_{10})-R_8$ ,  
Y is O or S, preferably O;  
 $R_8$  is  $C_1-C_6$ alkyl, halo- $C_1-C_6$ alkyl,  $C_1-C_6$ alkoxy- $C_1-C_6$ alkyl,  $C_1-C_6$ alkylthio- $C_1-C_6$ alkyl,  
 $C_2-C_6$ alkenyl,  $C_3-C_6$ alkynyl,  $C_3-C_6$ cycloalkyl, phenyl or benzyl; and  
 $R_{10}$  is hydrogen or  $C_1-C_6$ alkyl, especially hydrogen;
- (12) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  $R_6$  is  $-S(=O)_p-R_9$ ,  
 $R_9$  is  $C_1-C_6$ alkyl, halo- $C_1-C_6$ alkyl,  $C_3-C_6$ cycloalkyl or benzyl; especially  $C_1-C_2$ alkyl or  
halo- $C_1-C_2$ alkyl; and  
p is 2;
- (13) Compounds as per (1) to (4) of the formula (I) in which  
 $R_6$  is phenyl or phenyl which is substituted once or twice independently of one another  
by halogen, trifluoromethyl or trifluoromethoxy;
- (14) Compounds as per (1) to (13) of the formula (I) in which  
 $R_6$  is hydrogen,  $C_1-C_6$ alkyl,  $C_3-C_6$ cycloalkyl or benzyl; especially  $C_1-C_6$ alkyl, or  
hydrogen; very particularly hydrogen;
- (15) Compounds as per (1) to (14) of the formula (I) in which q is 1;
- (16) Compounds as per (1) to (3) of the formula (I) in which  
 $R_5$  and  $R_6$  jointly, together with the nitrogen atom to which they are attached, form a  
heterocyclic ring which is unsubstituted or substituted.

Particular preference is given in the context of the invention to the compounds of the  
formula (I) that are listed in the Tables.

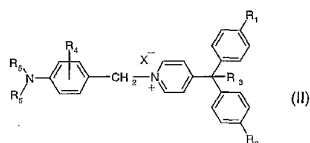
WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 7 -

The invention further provides a process for preparing the compounds of the formula (I), or a salt thereof, which comprises

(a) for preparing a compound of the formula (I) in which q is 0, treating a compound of the formula

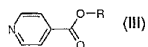


in which R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are as defined above for formula (I) and X is a counterion such as halogen, sulfate or phosphate with a reducing agent such as NaBH<sub>4</sub>, for example, in the absence or presence of a solvent which is inert under the chosen reaction conditions, and, if desired,

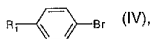
(b) for preparing a compound of the formula (I) in which q is 1, reacting the resultant compound of the formula (I) in which q is 0, where appropriate, with an oxidizing agent, especially H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

The invention additionally provides a process for preparing a compound of the formula (II) or a salt thereof, which comprises

(c) if R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are identical, reacting a compound of the formula



which is known or may be prepared by conventional processes and in which R is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl or benzyl with two moles of a compound of the formula



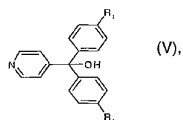
which is known or may be prepared by conventional processes and in which R<sub>1</sub> is as defined above for formula (I) in the presence of magnesium or n-butyllithium; and

(d) reacting the resultant compound of the formula

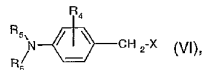
WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 8 -



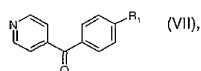
in which R<sub>1</sub> is as defined above for formula (I), and which is known or may be prepared by conventional processes, with a compound of the formula



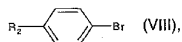
in which R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are as defined above for formula (I) and X is a leaving group, preferably chlorine or bromine.

The invention additionally provides a process for preparing compounds of the formula (I) as defined above and in which q is 0, or a salt thereof, which comprises

(e) for preparing a compound of the formula (I) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are identical or different, R<sub>3</sub> is OH and q is 0, reacting a compound of the formula (IV) with isonicotinonitrile in the presence of magnesium or n-butyllithium and reacting the compound obtained following acidic hydrolysis, of the formula



in which R<sub>1</sub> is as defined above for the formula (I), and which is known per se, with a compound of the formula



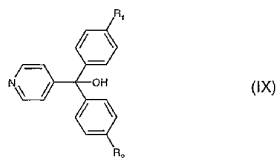
which is known or may be prepared by conventional processes, and in which R<sub>2</sub> is as defined above for formula (I), in the presence of magnesium or n-butyllithium; and further reacting the resulting compound of the formula



WO 02/068392

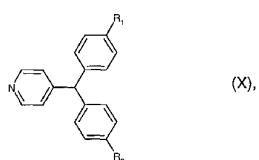
PCT/EP02/01129

- 9 -



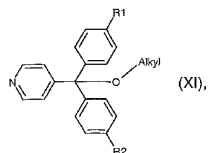
which is known and in which  $R_1$  and  $R_2$  are as defined above for the formula (I) in analogy to process steps (d), (a) and, where appropriate, (b) to give a compound of the formula (I); or

(f) for preparing a compound of the formula (I) in which  $R_3$  is hydrogen, reacting a compound of the formula (IX) with a reducing agent such as triethylsilane, for example, in the presence of trifluoroacetic acid or trifluoromethanesulfonic acid to give a compound of the formula



which is known per se and in which  $R_1$  and  $R_2$  are as defined above for the formula (I) and further reacting this compound of the formula (X) in analogy to process steps (d), (a) and, where appropriate, (b);

(g) for preparing a compound of the formula (I) in which  $R_3$  is alkoxy, further reacting a compound of the formula (IX) with an alkyl halide in the presence of a strong base, such as sodium hydride, for instance, to give a compound of the formula



WO 02/068392

PCT/EP02/01129

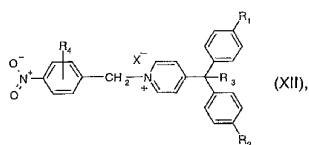
- 10 -

which is known per se and in which  $R_1$  and  $R_2$  are as defined above for the formula (I), and further reacting this compound of the formula (XI) in analogy to process steps (d), (a) and, where appropriate, (b) to give a compound of the formula (I);

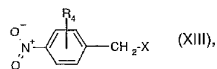
and/or, if desired, converting a compound of the formula (I) in free form or in salt form, obtainable in accordance with the process or otherwise, into another compound of the formula (I), resolving an isomer mixture obtainable in accordance with the process and isolating the desired isomer, and/or converting a free compound of the formula (I) obtainable in accordance with the process or otherwise into a salt or converting a salt of a compound of the formula (I) obtainable in accordance with the process or otherwise into the free compound of the formula (I) or into another salt.

The invention further provides a process for preparing a compound of the formula (I) as defined above, which comprises

(h) in analogy to the above-described process steps (c) to (g), preparing a compound of the formula



in which  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  and X are as defined above for formula (I), and in which instead of a compound of the formula (VI) in process step (d) a compound of the formula



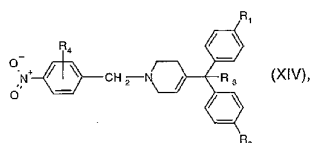
in which  $R_4$  and X are as defined for formula (VI), and which is known or may be prepared by conventional processes, is used;

(i) reducing the resulting compound of the above formula (XII) in analogy to the above process step (a) to a compound of the formula

WO 02/068392

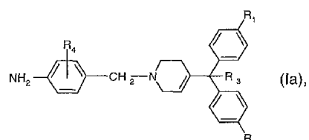
PCT/EP02/01129

- 11 -



in which  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , and  $R_4$  are as defined above for formula (I);

(j) reducing the resulting compound of the formula (XIV) with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst, preferably Raney nickel, to a compound of the formula



in which  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , and  $R_4$  are as defined above for formula (I); and

(k) for preparing a compound of the formula (I) in which  $R_5$  is unsubstituted or halogenated  $C_1$ - $C_{12}$ alkyl, unsubstituted or halogenated  $C_2$ - $C_{12}$ alkenyl, unsubstituted or halogenated  $C_2$ - $C_{12}$ alkynyl,  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl,  $C(=O)$ - $O$ - $R_7$ ,  $C(=S)$ - $O$ - $R_8$ ,  $C(=Y)$ - $R_9$ ,  $S(=O)_p$ - $R_9$ , aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl; or is unsubstituted or substituted  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl; and

$R_6$  is hydrogen, and  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  and  $p$  are as defined above;

reacting the compound of the formula (Ia) with unsubstituted or halogenated  $Q$ - $C_1$ - $C_{12}$ alkyl, unsubstituted or halogenated  $Q$ - $C_2$ - $C_{12}$ alkenyl, unsubstituted or halogenated  $Q$ - $C_2$ - $C_{12}$ alkynyl,  $Q$ - $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl,  $Q$ - $C(=O)$ - $O$ - $R_7$ ,  $Q$ - $C(=S)$ - $O$ - $R_8$ ,  $Q$ - $C(=Y)$ - $R_9$ ,  $Q$ - $S(=O)_p$ - $R_9$ ,  $Q$ -aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl- $Q$ ,  $Q$ -heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl- $Q$ ; or unsubstituted or substituted  $Q$ - $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl,  $Q$ -aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl- $Q$ ,  $Q$ -heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl- $Q$ , in which  $Q$  is a leaving group, and  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  and  $p$  are as defined above; or

(l) for preparing a compound of the formula (I) in which  $R_5$  has the definitions indicated under process variant (k) and  $R_6$  is  $C_1$ - $C_{12}$ alkyl,  $C_2$ - $C_{12}$ alkenyl,  $C_2$ - $C_{12}$ alkynyl,  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl or benzyl, reacting a compound of the formula (I) obtained, for example, in accordance with

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 12 -

process variant (k) with a compound of the formula Q-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, Q-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkenyl, Q-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkynyl, Q-C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>cycloalkyl or Q-benzyl; in which Q is a leaving group; or

(m) for preparing a compound of the formula (I) in which R<sub>5</sub> is -C(=Y)-NH-R<sub>6</sub> and R<sub>6</sub> is hydrogen, and R<sub>5</sub> and Y are as defined above, reacting a compound of the above formula (Ia) with a compound of the formula (Y)CNR<sub>6</sub>; and, where appropriate

(n) reacting a resulting compound of the formula (I) in which q is 0 in analogy to process step (b) to give a compound in which q is 1.

The starting materials set out above and below of the formulae (III) to (XI) and (XIII) which are used for the preparation of the compounds of the formula (I) are known or may be prepared by conventional methods. The compounds of the formulae (Ia), (II), (XII) and (XIV) are novel and are therefore likewise provided by the invention. For the substituents of the compounds (Ia), (II), (XII) and (XIV), the same preferences apply as for the compounds of the formula (I).

The reactions described above and below are conducted in a manner known per se; for example in the absence or, where appropriate, in the presence of a suitable solvent or diluent or a mixture thereof, operating where necessary with cooling, at room temperature or with heating, e.g. in a temperature range from about -80°C to the boiling temperature of the reaction mixture, preferably from about -20°C to about +150°C, and, where necessary, in a closed vessel, under pressure, in an inert gas atmosphere and/or under anhydrous conditions. Particularly advantageous reaction conditions may be inferred from the examples.

Above and below, references to a leaving group or counterion are to be understood as meaning all eliminable groups which are commonly suitable in chemical reactions, such as are known to the skilled worker; especially halogens such as fluorine, chlorine, bromine, iodine, -O-C(=O)-A, -O-P(=O)(W)<sub>2</sub>, -O-Si(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl)<sub>3</sub>, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl), -O-aryl, -O-S(=O)<sub>2</sub>W, -S-P(=O)(W)<sub>2</sub>, -S-P(=S)(W)<sub>2</sub>, -S-S-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl), -S-S-aryl, -S-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl), -S-aryl, -S(=O)W, or -S(=O)<sub>2</sub>W, in which W is unsubstituted or substituted C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>alkynyl, unsubstituted or substituted aryl, unsubstituted or substituted benzyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkoxy or di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl)amine, in which the alkyl groups are independent of one another; NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, or sulfate, sulfite, phosphate, phosphite, carboxylate, imino ester, N<sub>2</sub> or carbamate; or, in the case of counterions, the anions of the said groups. A particularly preferred leaving group is chlorine or bromine, especially chlorine; or, respectively, chloride or bromide, especially chloride.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 13 -

Examples of oxidizing agents used are inorganic peroxides, such as sodium perborate, potassium permanganate or hydrogen peroxide; or organic peracids, such as perbenzoic acid or peracetic acid, or mixtures of organic acids and hydrogen peroxide, such as acetic acid/hydrogen peroxide, for example.

The reaction of process (a) and (f) takes place preferably in alcohols, such as methanol or ethanol, for example, in a temperature range from 0°C to +50°C, preferably at room temperature. A preferred reducing agent is sodium borohydride.

In process variants (b) and (n) it is preferred to use alcohols as solvents, such as methanol or ethanol, for example. It is preferred to operate at from room temperature to 50°C; suitable oxidizing agents are those mentioned above, especially H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or peracides, especially H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

In the case of process variants (c) and (e) preference is given to using dialkyl ethers or tetrahydrofuran as solvents; the process is operated in a temperature range from -70°C to room temperature, and the metallating agent used is magnesium or n-butyllithium.

In the case of process variant (d), inert solvents such as benzene, toluene, xylenes, acetonitrile, propionitrile, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, acetone, diethyl ketone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, nitromethane or nitroethane, for example, are used. The temperature range is situated from room temperature to the reflux of the corresponding solvent, the reflux temperature being preferred.

In the case of process variant (f), the reducing agent used is preferably triethylsilane in the presence of an acid, such as trifluoroacetic acid or trifluoromethanesulfonic acid, for example.

In the case of process variant (g), particularly suitable solvents are dimethylformamide or tetrahydrofuran, preferably dimethylformamide; a preferred base is sodium hydride.

Process variant (j) is conducted preferably in an ether such as tetrahydrofuran, for instance, and at room temperature.

In the case of process variants (k), (l) and (m), preferred solvents used are apolar hydrocarbons, halogenated hydrocarbons such as chloroform or dichloromethane, for instance, or ethers such as tetrahydrofuran or dioxane; and preferred bases used are tertiary amines such as triethylamine, for instance; or heterocyclic aromatics, preferably pyridine. Operation at room temperature is preferred.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 14 -

Compounds of the formula (I) obtainable in accordance with the process or otherwise may be converted conventionally into other compounds of the formula (I) by replacing one or more substituents of the starting compound of the formula (I) in conventional manner by one or more other substituents in accordance with the invention.

Depending on the choice of particular suitable reaction conditions and starting materials, it is possible in one reaction step to replace only one substituent by another substituent in accordance with the invention, or in the same reaction step it is possible to replace two or more substituents by other substituents in accordance with the invention.

Salts of compounds of the formula (I) may be prepared conventionally. For example, salts of compounds of the formula (I) with bases are obtained by treating the free compounds with an appropriate base or an appropriate ion exchange reagent.

Salts of compounds of the formula (I) may be converted conventionally into the free compounds of the formula (I) by means, for example, of treatment with a suitable acid or a suitable ion exchange reagent.

Salts of compounds of the formula (I) may be transformed conventionally into other salts of a compound of the formula (I).

The compounds of the formula (I) in free form or in salt form may be present in the form of one of the possible isomers or as a mixture thereof: for example, depending on the number, absolute and relative configuration of asymmetric carbon atoms in the molecule and/or on the configuration of nonaromatic double bonds in the molecule, as pure isomers, such as enantiomers and/or diastereomers, or as isomer mixtures, such as enantiomer mixtures, e.g. racemates, diastereomer mixtures or racemate mixtures. The invention relates both to the pure isomers and to all possible isomer mixtures and should be understood accordingly in each case above and below, even if stereochemical details are not mentioned specifically in each case.

Diastereomer mixtures, racemate mixtures and mixtures of double-bond isomers of compounds of the formula (I) in free form or in salt form, obtainable in accordance with the process – depending on the choice of starting materials and procedures – or otherwise may be resolved into the pure diastereomers or racemates in a known way on the basis of the physicochemical differences of the constituents, for example by fractional crystallization, distillation and/or chromatography.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 15 -

Enantiomer mixtures obtainable accordingly, such as racemates, may be separated into the optical isomers by known methods, for example by recrystallization from an optically active solvent, by chromatography on chiral adsorbents, for example high-performance liquid chromatography (HPLC) on acetylcellulose, with the aid of suitable microorganisms, by cleavage with specific immobilized enzymes, via the formation of inclusion compounds, for example using chiral crown ethers, in which case only one enantiomer is complexed, or by conversion into diastereomeric salts and separation of the diastereomer mixture obtained in this way, for example by fractional crystallization on the basis of their different solubilities into the diastereomers, from which the desired enantiomer may be liberated by the action of appropriate agents.

Apart from by resolving corresponding isomer mixtures, pure diastereomers and enantiomers, respectively, may also be obtained in accordance with the invention by commonly known methods of diastereoselective or enantioselective synthesis, for example by performing the process of the invention with starting materials of appropriate stereochemistry.

The biologically more active isomer, for example enantiomer or diastereomer, or isomer mixture, for example enantiomer mixture or diastereomer mixture, is advantageously isolated and/or synthesized, where the individual components possess different biological activity.

The compounds of formula (I) in free form or in salt form may also be obtained in the form of their hydrates and/or may include other solvents, examples being those used, where appropriate, for the crystallization of compounds present in solid form.

The invention relates to all those embodiments of the process which start from a compound obtainable at any stage of the process as a starting product or intermediate and in which all or some of the absent steps are carried out or a starting material is used in the form of a derivative and/or salt and/or its racemates and/or enantiomers or in particular is formed under the reaction conditions.

In the process of the present invention, it is preferred to use those starting materials and intermediates, in each case in free form or in salt form, which lead to the compound of the formula (I) described at the outset as being particularly valuable, and, respectively, the salts thereof.

The invention relates in particular to the preparation process described in Example H1.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 16 -

The compounds of the invention of the formula (I) are preventively and/or curatively valuable active ingredients having a very favourable biocidal spectrum in the field of pest control, even at low use concentrations, while being favourably tolerated by homeotherms, fish and plants. The active ingredients of the invention are active against all or individual development stages of normally sensitive, but also resistant, animal pests, such as insects or representatives of the order Acarina. The insecticidal or acaricidal action of the active ingredients of the invention may be manifested directly i.e. in the death of the pests, which occurs directly or only after a certain time, for example during ecdysis, or indirectly, for example in reduced oviposition and/or hatching rate, the good action corresponding to a kill rate (mortality) of at least 50 to 60%.

Examples of the animal pests mentioned include those which are set out in the European Patent Application EP-A-736 252 page 5 line 55 to page 6, line 55. The pests mentioned therein are therefore incorporated by reference in the present invention's subject-matter. The active ingredients of the invention are especially suitable for the control of *Boophilus microplus*, *Nilaparvata lugens* and *Tetranychus urticae*, preferably for the control of these pests in vegetable, fruit and rice cultures.

It is also possible to control pests of the class Nematoda using the compounds according to the invention. Such pests include, for example,

root knot nematodes, cyst-forming nematodes and also stem and leaf nematodes; especially of *Heterodera* spp., e.g. *Heterodera schachtii*, *Heterodera avenae* and *Heterodera trifolii*; *Globodera* spp., e.g. *Globodera rostochiensis*; *Meloidogyne* spp., e.g. *Meloidogyne incognita* and *Meloidogyne javanica*; *Radopholus* spp., e.g. *Radopholus similis*; *Pratylenchus*, e.g. *Pratylenchus neglectans* and *Pratylenchus penetrans*; *Tylenchulus*, e.g. *Tylenchulus semipenetrans*; *Longidorus*, *Trichodorus*, *Xiphinema*, *Ditylenchus*, *Aphelenchoides* and *Anguina*; insbesondere *Meloidogyne*, e.g. *Meloidogyne incognita*, and *Heterodera*, e.g. *Heterodera glycines*.

The active ingredients of the invention may be used in particular to control pests of the type mentioned which occur on plants, especially on useful plants and ornamentals, in agriculture, in horticulture and in forestry, or on parts of such plants, such as fruits, flowers, foliage, stems, tubers or roots, such control meaning containment or destruction, with the protection against these pests in some cases also extending to plant parts which are formed at a later point in time.



WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 17 -

Particularly suitable target cultures include cereals, such as wheat, rye, barley, oats, rice, maize or sorghum; beet, such as sugar beet or fodder beet; fruit, for example pome fruit, stone fruit and soft fruit, such as apples, pears, plums, peaches, almonds, cherries or berries, for example strawberries, raspberries or blackberries; pulses, such as beans, lentils, peas or soya beans; oil crops, such as oil seed rape, mustard, poppies, olives, sunflowers, coconut, castor-oil plant, cacao or peanuts; cucurbits, such as squash, cucumbers or melons; fibre crops, such as cotton, flax, hemp or jute; citrus fruits, such as oranges, lemons, grapefruit or tangerines; vegetables, such as spinach, lettuce, asparagus, cabbages, carrots, onions, tomatoes, potatoes or capsicum; Lauraceae, such as avocado, cinnamon or camphor; and also tobacco, nuts, coffee, egg plants, sugar cane, tea, pepper, grapevines, hops, Musaceae, latex plants and ornamentals.

Further fields of use of the active ingredients of the invention are in the protection of stored products and stores and of material and also in the hygiene sector, in particular the protection of domestic animals and livestock against pests of the type mentioned.

The invention therefore also relates to pesticide compositions (pesticides), such as – to be chosen in accordance with the intended objectives and prevailing circumstances – emulsifiable concentrates, suspension concentrates, directly sprayable or dilutable solutions, spreadable pastes, dilute emulsions, sprayable powders, soluble powders, dispersible powders, wettable powders, dusts, granules or encapsulations in polymeric materials, which comprise at least one of the active ingredients of the invention.

In these compositions the active ingredient is used in straight form, a solid active ingredient for example in a specific particle size, or, preferably, together with at least one of the auxiliaries common in the art of formulation, such as extenders, for example solvents or solid carriers, or such as surface-active compounds (surfactants).

Examples of formulating auxiliaries used include solid carriers, solvents, stabilizers, slow release auxiliaries, colorants, and, where appropriate, surface-active substances (surfactants). Suitable carriers and auxiliaries here include all of the substances commonly used in plant protection compositions, especially slug and snail control compositions (molluscicides). Suitable auxiliaries, such as solvents, solid carriers, surface-active compounds, nonionic surfactants, cationic surfactants, anionic surfactants and further auxiliaries, in the compositions used in accordance with the invention are for example the same as those described in EP-A-736 252, page 7, line 51 to page 8, line 39. They are incorporated by reference in the present invention's subject-matter.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 18 -

The compositions generally include from 0.1 to 99%, in particular from 0.1 to 95%, of active ingredient and from 1 to 99.9%, in particular from 5 to 99.9%, of at least one solid or liquid auxiliary, it being possible in general for from 0 to 25%, in particular from 0.1 to 20%, of the compositions to comprise surfactants (% denotes in each case per cent by weight). While concentrated compositions tend to be the preferred commercial product, the end user generally uses dilute compositions with substantially lower active ingredient concentrations. Preferred compositions are made up in particular as follows (% = per cent by weight):

Emulsifiable concentrates:

Active ingredient: 1 to 95%, preferably 5 to 20%  
Surfactant: 1 to 30%, preferably 10 to 20%  
Solvent: 5 to 98%, preferably 70 to 85%

Dusts:

Active ingredient: 0.1 to 10%, preferably 0.1 to 1%  
Solid carrier: 99.9 to 90%, preferably 99.9 to 99%

Suspension concentrates:

Active ingredient: 5 to 75%, preferably 10 to 50%  
Water: 94 to 24%, preferably 88 to 30%  
Surfactant: 1 to 40%, preferably 2 to 30%

Wettable powders:

Active ingredient: 0.5 to 90%, preferably 1 to 80%  
Surfactant: 0.5 to 20%, preferably 1 to 15%  
Solid carrier: 5 to 99%, preferably 15 to 98%

Granules:

Active ingredient: 0.5 to 30%, preferably 3 to 15%  
Solid carrier: 99.5 to 70%, preferably 97 to 85%

The action of the compositions of the invention may be substantially broadened and adapted to prevailing circumstances through the addition of other active insecticidal ingredients. Suitable active ingredient additions include, for example, representatives from the following classes of active ingredient: organophosphorus compounds, nitrophenols and derivatives, formamidines, acylureas, carbamates, pyrethroids, nitroenamines and derivatives, pyrroles, thioureas and derivatives, chlorinated hydrocarbons, and *Bacillus thuringiensis* preparations.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 19 -

The compositions of the invention may also comprise further solid or liquid auxiliaries, such as stabilizers, for example unepoxidized or epoxidized vegetable oils (e.g. epoxidized coconut oil, rapeseed oil or soya bean oil), defoamers, for example silicone oil, preservatives, viscosity regulators, binders and/or tackifiers, and also fertilizers or other active ingredients for achieving specific effects, examples being acaricides, bactericides, fungicides, nematocides, molluscicides or selective herbicides.

Examples of especially suitable mixing partners include: azamethiphos; chlorfenvinphos; bupirimate; cypermethrin, cypermethrin high-cis; cyromazine; diafenthiuron; diazinon; dichlorvos; dicrotophos; dicyclanil; fenoxycarb; fluazuron; furathiocarb; isazofos; iodfenphos; kinoprene; lufenuron; methacriphos; methidathion; monocrotophos; phosphamidon; profenofos; diofenolan; a substance obtainable from the *Bacillus thuringiensis* strain GC91 or from NCTC11821; pymetrozine; bromopropylate; methoprene; disulfoton; quinalphos; tau-fluvalinate; thiocyclam; thiometon; aldicarb; azinphos-methyl; benfuracarab; bifenthrin; buprofezin; carbofuran; dibutylaminothio; cartap; chlorfluazuron; chlorpyrifos; cyfluthrin; alpha-cypermethrin; zeta-cypermethrin; deltamethrin; diflubenzuron; endosulfan; ethiofencarb; fenitrothion; fenazaquin; fenobucarb; fenvalerate; formothion; methiocarb; heptenophos; imidacloprid; isoprocarb; methamidophos; methomyl; mevinphos; parathion; parathion-methyl; phosalone; pirimicarb; propoxur; teflubenzuron; terbufos; triazamate; abamectin; fenobucarb; tebufenozide; fipronil; beta-cyfluthrin; silafluofen; fenpyroximate; pyridaben; primicarb; pyriproxyfen; pyrimidifen; nematorin; nitenpyram; NI-25, acetamiprid; avermectin B<sub>1</sub> (abamectin); an insect-active extract from a plant; a preparation comprising insect-active nematodes; a preparation obtainable from *Bacillus subtilis*; a preparation comprising insect-active fungi; a preparation comprising insect-active viruses; AC 303 630; acephate; acrinathrin; alanycarb; alphamethrin; amitraz; AZ 60541; azinphos A; azinphos M; azocyclostin; bendiocarb; bensultap; betacyfluthrin; BPMC; brofenprox; bromophos A; bufencarb; butocarboxim; butylpyridaben; cadusafos; carbaryl; carbophenothion; chloethocarb; chlorethoxyfos; chlormephos; cis-res-methrin; clocythrín; clofentazine; cyanophos; cycloprothrin; cyhexatin; demeton M; demeton S; demeton-S-methyl; dichlofenthion; dicliphos; diethion; dimethoate; dimethylvinphos; dioxathion; edifenphos; emamectin; esfenvalerate; ethion; ethofenprox; ethoprophos; etrimphos; fenamiphos; fenbutatin oxide; fenothiocarb; fenpropathrin; fenpyrad; fenthion; fluazinam; flucycloxuron; flucythrinate; flufenoxuron; flufenprox; fonophos; fosthiazate; fubfenprox; HCH; hexaflumuron; hexythiazox; IKI-220; iprobenfos; isofenphos; isoxathion; ivermectin; lambda-cyhalothrin; malathion; mecarbam; mesulfenphos; metaldehyd; metolcarb; milbemectin; moxidectin;

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 20 -

naled; NC 184; omethoate; oxamyl; oxydemethon M; oxydeprofos; permethrin; phenthoate; phorate; phosmet; phoxim; pirimiphos M; pirimiphos A; promecarb; propaphos; prothiofos; prothoate; pyrachlophos; pyrada-phenthion; pyresmethrin; pyrethrum; RH 5992; salithion; sebufos; sulfotep; sulprofos; tebufenpyrad; tebupirimphos; tefluthrin; temephos; terbam; tetrachlorvinphos; thiacloprid; thiamethoxam; thiafenox; thiodicarb; thiofanox; thionazin; thuringiensin; tralomethrin; triarathen; triazophos; triazuron; trichlorfon; triflumuron; trimethacarb; vamidothion; xylylcarb; YI 5301/5302; zetamethrin; DPX-MP062; RH-2485; D 2341 or XMC (3,5-xylyl methylcarbamate).

The compositions of the invention are prepared in a known way, in the absence of auxiliaries for example by grinding, sieving and/or compressing a solid active ingredient or mixture of active ingredients, for example to a particular particle size, and in the presence of at least one auxiliary for example by intimate mixing and/or grinding of the active ingredient or mixture of active ingredients with the auxiliary or auxiliaries. These processes for preparing the compositions of the invention and the use of the compounds I to prepare these compositions are likewise provided by the invention.

The invention also relates to the application techniques for the compositions, i.e. the methods of controlling pests of the abovementioned type, such as spraying, fogging, dusting, brushing, dressing, scattering or pouring, which are to be chosen in accordance with the desired objectives and prevailing circumstances, and the use of the compositions for controlling pests of the abovementioned type, are also provided by the invention. Typical use concentrations are between 0.1 and 1000 ppm, preferably between 0.1 and 500 ppm, of active ingredient. The application rates per hectare are generally from 1 to 2000 g of active ingredient per hectare, in particular from 10 to 1000 g/ha, preferably from 20 to 600 g/ha.

A preferred application technique in the field of crop protection is that of application to the foliage of the plants (foliar application), the frequency and rate of application being guided by the intensity of infestation of the pest in question. However, the active ingredient may also pass into the plants through the root system (systemic action), by the locus of the plants being drenched with a liquid composition or the active ingredient in solid form being incorporated into the locus of the plants, for example into the soil, in the form for example of granules (soil application). In the case of paddy rice cultures, such granules may be added to the flooded paddy field.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

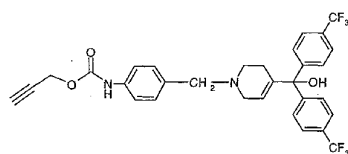
- 21 -

The compositions of the invention are also suitable for protecting plant propagation material, including genetically modified propagation material, for example seed, such as fruits, tubers or kernels, or plant cuttings, against animal pests. The propagation material may be treated with the composition prior to planting; seed, for example, may be dressed before sowing. The active ingredients of the invention may also be applied to seed kernels (coating) by either drenching the kernels in a liquid composition or coating them with a solid composition. The composition may also be applied to the site of application when the propagation material is being applied, for example to the seed furrow at the time of sowing. These treatment methods for plant propagation material, and the plant propagation material thus treated, are further provided by the invention.

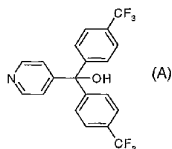
The examples which follow serve to illustrate the invention. They do not restrict the invention. Temperatures are stated in degrees Celsius, proportions of solvents in volume fractions.

#### Preparation Examples

##### Example H1): Preparation of the compound of the formula



##### H1a) Preparation of the compound of the formula



A solution of 100 g of 4-bromobenzotrifluoride in 600 ml of tetrahydrofuran is admixed dropwise at -60°C with 278 ml of n-butyllithium (1.6 molar n-hexane solution) and the reaction temperature is allowed to rise to -40°C. Then at -65°C 20.2 ml of ethyl isonicotinate are added dropwise over the course of one hour followed by stirring for a further hour at 0°C.

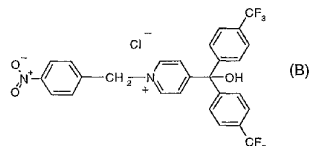
WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 22 -

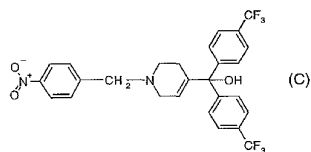
The reaction mixture is then hydrolysed with 300 ml of acetic acid (10%), the water phase is separated off and the organic phase is washed with sodium chloride solution, dried over sodium sulfate and concentrated under reduced pressure. The residue is filtered over silica gel (eluent: tert-butyl methyl ether/hexane = 3:1). This gives the compound (A) having a melting point of 160-163°C.

H1b) Preparation of the compound of the formula



15.9 g of the compound (A) and 7.2 g of 4-nitrobenzyl chloride are stirred in 200 ml of nitromethane at 110°C for 48 hours. The reaction mixture is then concentrated under reduced pressure and the residue is crystallized from dichloromethane/tert-butyl methylether: beige crystals. This gives the compound (B) having a melting point of 202-204°C.

H1c): Preparation of the compound of the formula



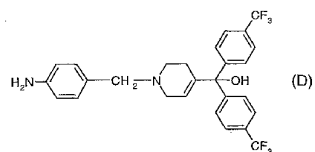
19.1 g of the compound (B) in 400 ml of methanol are admixed in portions with 1.91 g of sodium borohydride and the mixture is stirred for 1 hour. Following the addition of 5 ml of acetone, the reaction mixture is concentrated under reduced pressure, the residue is stirred with tert-butyl methyl ether/water and the water phase is separated off. The organic phase is washed with sodium chloride, dried (sodium sulfate) and concentrated under reduced pressure. The residue is filtered over silica gel (tert-butyl methyl ether/hexane = 1:1). This gives the compound (C) as a resin.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 23 -

H1d) Preparation of the compound of the formula

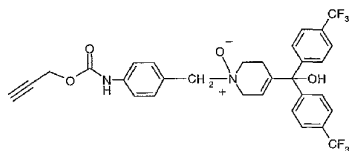


A solution of 15 g of compound (C) in 150 ml of tetrahydrofuran is stirred in the presence of 7.5 g of Raney nickel in a hydrogen atmosphere for 18 hours at room temperature under atmospheric pressure. The catalyst is filtered off and the solvent is distilled off under reduced pressure at a maximum bath temperature of 40°C. This gives the compound (D) as a foam.

H1e) Preparation of the title compound

2.03 g of the compound (D) in 50 ml of dichloromethane are admixed with 0.48 ml of pyridine and 0.47 ml of propargyl chloroformate and the mixture is stirred for 2 hours. The reaction mixture is then stirred with 50 ml of dichloromethane and 50 ml of water, the water phase is separated off and the organic phase is dried over sodium sulfate and concentrated under reduced pressure. The residue is chromatographed on silica gel using dichloromethane/methanol = 19 : 1. This gives the title compound as a foam. (Compound 1.1)

Example H2): Preparation of the compound of the formula



1.41 g of the compound prepared in Example H1) in 40 ml of methanol are stirred at 50°C together with 7.4 ml of 30% hydrogen peroxide solution for 24 hours. Ethyl acetate is added to the reaction mixture, which is washed with water and sodium chloride solution, dried (sodium sulfate) and concentrated under reduced pressure. The product is recrystallized

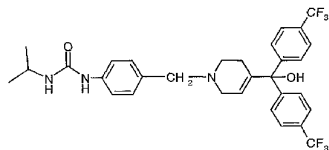
WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 24 -

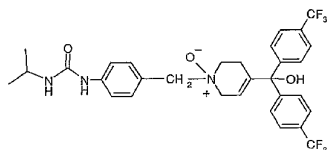
from dichloromethane/tert-butyl methyl ether. This gives the title compound with a melting point of 142-145°C (decomposition). (Compound 1.2)

Example H3): Preparation of the compound of the formula



2.03 g of the compound (D) in 50 ml of dichloromethane are admixed with 0.1 ml of triethylamine and 0.43 ml of isopropyl isocyanate and the mixture is stirred for 72 hours. The reaction mixture is concentrated under reduced pressure and the residue is chromatographed on silica gel using dichloromethane/methanol = 19:1. This gives the title compound as a foam (Compound 1.11).

Example H4): Preparation of the compound of the formula



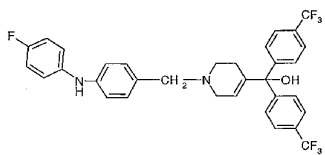
1 g of the compound prepared according to Example H3) in 30 ml of methanol is stirred at 50°C together with 5.2 ml of 30% hydrogen peroxide solution for 24 hours. Ethyl acetate is added to the reaction mixture, which is washed with water and sodium chloride solution, dried (sodium sulfate) and concentrated under reduced pressure. From dichloromethane/hexane the title compound is thus obtained, with a melting point of 172-174°C (decomposition, Compound 1.12).



WO 02/068392

PCT/EP02/01129

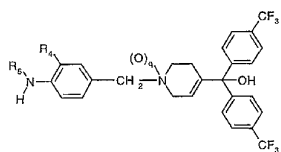
- 25 -

Example H5: Preparation of the compound of the formula

A mixture of 2.03 g of compound (D), 2.81 ml of triethylamine, 1.12 g of 4-fluorophenylboric acid and 1.09 g of copper(II) acetate in 50 ml of dichloromethane is stirred at room temperature for 96 hours. The reaction mixture is subsequently filtered and concentrated under reduced pressure and the residue is chromatographed on silica gel using ethyl acetate/hexane = 3:2. This gives the title compound as a foam (Compound 1.33).

Example H6: In a manner analogous to that described above, the further compounds of the following tables may also be prepared.

Table 1: Compounds of the formula



Ex. No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	Melting point
1.1	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	Foam
1.2	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	142-145°C (decomp.)
1.3	H	COSEthyl	0	Foam
1.4	H	COSEthyl	1	
1.5	H	CONHMethyl	0	
1.6	H	CONHMethyl	1	
1.7	H	CONHEthyl	0	
1.8	H	CONHEthyl	1	

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 26 -

Ex. No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	Melting point
1.9	H	CONH-n-Propyl	0	
1.10	H	CONH-n-Propyl	1	
1.11	H	CONH-i-Propyl	0	Foam
1.12	H	CONH-i-Propyl	1	172-174°C (decomp.)
1.13	H	CSNH-Methyl	0	
1.14	H	CSNH-Methyl	1	
1.15	H	CSNH-Ethyl	0	
1.16	H	CSNH-Ethyl	1	
1.17	H	CO-Methyl	0	
1.18	H	CO-Methyl	1	
1.19	H	CO-Ethyl	0	Foam
1.20	H	CO-Ethyl	1	190-193°C
1.21	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	0	195-204°C
1.22	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	0	257-261°C
1.23	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1	Foam
1.24	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	0	
1.25	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	1	
1.26	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	
1.27	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	
1.28	H	SO <sub>2</sub> Ethyl	0	
1.29	H	SO <sub>2</sub> Ethyl	1	
1.30	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0	
1.31	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	
1.32	H	Phenyl	0	
1.33	H	4-F-Phenyl	0	Foam
1.34	H	3-CF <sub>3</sub> -Phenyl	0	
1.35	H	4-CF <sub>3</sub> -Phenyl	0	
1.36	H	4-OCF <sub>3</sub> -Phenyl	0	
1.37	H	4-Cl-Phenyl	0	
1.38	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	227-230°C
1.39	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	
1.40	CH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	0	

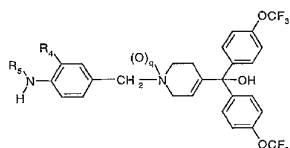
WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 27 -

Ex. No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	Melting point
1.41	CH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	1	
1.42	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C=CH	0	156-166°C
1.43	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C=CH	1	
1.44	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	0	
1.45	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	1	
1.46	H	CSNH-i-Propyl	0	
1.47	H	CSNH-i-Propyl	1	
1.48	H	-COCH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	249-252°C
1.49	H	-COCH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	163°C

Table 2: Compounds of the formula



Ex. No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	Melting point
2.1	H	-COOCH <sub>2</sub> -C=CH	0	158-162°C
2.2	H	-COOCH <sub>2</sub> -C=CH	1	150-154°C
2.3	H	COSEthyl	0	
2.4	H	COSEthyl	1	
2.5	H	CONHMethyl	0	
2.6	H	CONHMethyl	1	
2.7	H	CONHEthyl	0	
2.8	H	CONHEthyl	1	
2.9	H	CONH-n-Propyl	0	
2.10	H	CONH-n-Propyl	1	
2.11	H	CONH-i-Propyl	0	
2.12	H	CONH-i-Propyl	1	

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 28 -

Ex. No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	Melting point
2.13	H	CSNH-Methyl	0	
2.14	H	CSNH-Methyl	1	
2.15	H	CSNH-Ethyl	0	
2.16	H	CSNH-Ethyl	1	
2.17	H	CO-Methyl	0	
2.18	H	CO-Methyl	1	
2.19	H	CO-Ethyl	0	
2.20	H	CO-Ethyl	1	
2.21	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	0	
2.22	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	0	
2.23	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1	
2.24	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	0	
2.25	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	1	
2.26	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	
2.27	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	
2.28	H	SO <sub>2</sub> Ethyl	0	
2.29	H	SO <sub>2</sub> Ethyl	1	
2.30	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0	
2.31	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	
2.32	H	Phenyl	0	
2.33	H	4-F-Phenyl	0	
2.34	H	3-CF <sub>3</sub> -Phenyl	0	
2.35	H	4-CF <sub>3</sub> -Phenyl	0	
2.36	H	4-OCF <sub>3</sub> -Phenyl	0	
2.37	H	4-Cl-Phenyl	0	
2.38	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	
2.39	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	
2.40	CH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	0	
2.41	CH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	1	
2.42	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	0	
2.43	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	1	
2.44	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	0	

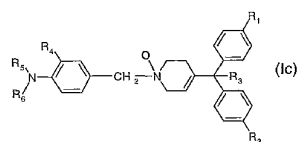
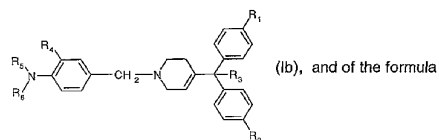
WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 29 -

Ex. No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	q	Melting point
2.45	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	1	
2.46	H	CSNH-i-Propyl	0	
2.47	H	CSNH-i-Propyl	1	

Table A: Compounds of the formula



No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
A.1	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	H
A.2	H	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>
A.3	H	COSEthyl	H
A.4	H	COSEthyl	CH <sub>3</sub>
A.5	H	CONHMethyl	H
A.6	H	CONHMethyl	CH <sub>3</sub>
A.7	H	CONHEthyl	H
A.8	H	CONHEthyl	CH <sub>3</sub>
A.9	H	CONH-n-Propyl	H
A.10	H	CONH-n-Propyl	CH <sub>3</sub>
A.11	H	CONH-i-Propyl	H
A.12	H	CONH-i-Propyl	CH <sub>3</sub>
A.13	H	CSNH-Methyl	H
A.14	H	CSNH-Methyl	CH <sub>3</sub>

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 30 -

No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
A.15	H	CSNH-Ethyl	H
A.16	H	CSNH-Ethyl	CH <sub>3</sub>
A.17	H	CO-Methyl	H
A.18	H	CO-Methyl	CH <sub>3</sub>
A.19	H	CO-Ethyl	H
A.20	H	CO-Ethyl	CH <sub>3</sub>
A.21	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	H
A.22	H	CO-CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>
A.23	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H
A.24	H	CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.25	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	H
A.26	H	CO-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.27	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A.28	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.29	H	SO <sub>2</sub> Ethyl	H
A.30	H	SO <sub>2</sub> Ethyl	CH <sub>3</sub>
A.31	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.32	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.33	H	Phenyl	H
A.34	H	Phenyl	CH <sub>3</sub>
A.35	H	4-F-Phenyl	H
A.36	H	4-F-Phenyl	CH <sub>3</sub>
A.37	H	3-CF <sub>3</sub> -Phenyl	H
A.38	H	3-CF <sub>3</sub> -Phenyl	CH <sub>3</sub>
A.39	H	4-CF <sub>3</sub> -Phenyl	H
A.40	H	4-CF <sub>3</sub> -Phenyl	CH <sub>3</sub>
A.41	H	4-OCF <sub>3</sub> -Phenyl	H
A.42	H	4-OCF <sub>3</sub> -Phenyl	CH <sub>3</sub>
A.43	H	4-Cl-Phenyl	H
A.44	H	4-Cl-Phenyl	CH <sub>3</sub>
A.45	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	H
A.46	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 31 -

No.	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
A.47	CH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	H
A.48	CH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	CH <sub>3</sub>
A.49	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	H
A.50	OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>
A.51	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	H
A.52	OCH <sub>3</sub>	CONH-i-Propyl	CH <sub>3</sub>
A.53	H	CSNH-i-Propyl	H
A.54	H	CSNH-i-Propyl	CH <sub>3</sub>

Table 3: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are CF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is H and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 4: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are CF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is OH and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 5: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are CF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is F and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 6: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are CF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is OCH<sub>3</sub> and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 7: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are CF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is H and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 8: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are CF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is OH and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 9: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are CF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is F and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 32 -

Table 10: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $CF_3$  and  $R_3$  is  $OCH_3$  and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 11: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is H and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 12: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is OH and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 13: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is F and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 14: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is  $OCH_3$  and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 15: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is H and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 16: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is OH and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 17: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is F and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 18: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is  $OCF_3$  and  $R_3$  is  $OCH_3$  and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 19: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is H and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.



WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 33 -

Table 20: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is OH and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 21: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is F and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 22: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is  $OCH_3$  and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 23: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is H and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 24: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is OH and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 25: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is F and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 26: Compounds of the general formula (Ic) in which  $R_1$  and  $R_2$  are  $OCF_3$  and  $R_3$  is  $OCH_3$  and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 27: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is F and  $R_3$  is H and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 28: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is F and  $R_3$  is OH and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 29: Compounds of the general formula (Ib) in which  $R_1$  is  $CF_3$ ,  $R_2$  is F and  $R_3$  is F and the combination of the substituents  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$  for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 34 -

Table 30: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> is CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> is F and R<sub>3</sub> is OCH<sub>3</sub> and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 31: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> is CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> is F and R<sub>3</sub> is H and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 32: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> is CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> is F and R<sub>3</sub> is OH and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 33: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> is CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> is F and R<sub>3</sub> is F and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 34: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> is CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> is F and R<sub>3</sub> is OCH<sub>3</sub> and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 35: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is H and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 36: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is OH and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 37: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is F and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 38: Compounds of the general formula (Ib) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is OCH<sub>3</sub> and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

Table 39: Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is H and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

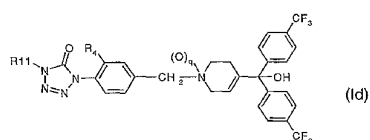
- 35 -

**Table 40:** Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is OH and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

**Table 41:** Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is F and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

**Table 42:** Compounds of the general formula (Ic) in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are SCF<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> is OCH<sub>3</sub> and the combination of the substituents R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> for one compound corresponds in each case to a line A.1 to A.54 in Table A.

**Table 43:** Compounds of the general formula



Ex. No.	R <sub>11</sub>	q	Melting point
43.1	Ethyl	0	149-152°C
43.2	Ethyl	1	Foam
43.3	Methyl	0	173-176°C
43.4	Methyl	1	Foam
43.5	Isopropyl	0	Foam
43.6	Isopropyl	1	Foam

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 36 -

Formulation examples (% = per cent by weight)Example F1: Emulsion concentrates

	a)	b)	c)
Active ingredient	25%	40%	50%
Calcium dodecylbenzenesulfonate	5%	8%	6%
Castor oil polyethylene glycol ether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenol polyethylene glycol ether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanone	-	15%	20%
Xylene mixture	65%	25%	20%

Mixing of finely ground active ingredient and additives gives an emulsion concentrate which provides emulsions of desired concentration by dilution with water.

Example F2: Solutions

	a)	b)	c)	d)
Active ingredient	80%	10%	5%	95%
Ethylene glycol monomethyl ether	20%	-	-	-
Polyethylene glycol (MW 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-one	-	20%	-	-
Epoxidized coconut oil	-	-	1%	5%
Petroleum spirit (boiling range: 160-190°)	-	-	94%	-

Mixing of finely ground active ingredient and additives gives a solution suitable for application in the form of very small droplets.

Example F3: Granules

	a)	b)	c)	d)
Active ingredient	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Highly disperse silica	1%	-	13%	7%
Attapulgate	-	90%	-	18%

The active ingredient is dissolved in dichloromethane, the solution is sprayed onto the carrier material mixture and the solvent is evaporated under reduced pressure.

Biological ExamplesExample B1: Action against *Heliothis virescens* caterpillars

Young soya bean plants are sprayed with an aqueous emulsion spray liquor containing 400 ppm of the active ingredient. After the spray coating has dried on, the soya bean plants are populated with 10 first-stage caterpillars of *Heliothis virescens* and placed in a plastic container. Evaluation takes place 6 days later. The percentage reduction in population, or

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 37 -

the percentage reduction in feeding damage (% action), is determined by comparing the number of dead caterpillars and the feeding damage on the treated plants with those on the untreated plants.

The compounds of the tables exhibit a good action against *Heliothis virescens* in this test. In particular, compounds 1.1, 1.2, 1.38 and 1.42 display an action of more than 80%.

Example B2: Action against *Plutella xylostella* caterpillars

Young cabbage plants are sprayed with an aqueous emulsion spray liquor containing 400 ppm of the active ingredient. After the spray coating has dried on, the cabbage plants are populated with 10 third-stage caterpillars of *Plutella xylostella* and placed in a plastic container. Evaluation takes place 3 days later. The percentage reduction in population, or the percentage reduction in feeding damage (% action), is determined by comparing the number of dead caterpillars and the feeding damage on the treated plants with those on the untreated plants.

The compounds of the tables exhibit a good action against *Plutella xylostella* in this test. In particular, compounds 1.1, 1.2, 1.38 and 1.42 display an action of more than 80%.

Example B3: Action against *Diabrotica balteata* larvae

Maize seedlings are sprayed with an aqueous emulsion spray liquor containing 400 ppm of the active ingredient. After the spray coating has dried on, the maize seedlings are populated with 10 second-stage larvae of *Diabrotica balteata* and placed in a plastic container. Evaluation takes place 6 days later. The percentage reduction in population (% action) is determined by comparing the number of dead larvae on the treated plants with those on the untreated plants.

The compounds of the tables exhibit a good action against *Diabrotica balteata* in this test. In particular, compounds 1.1, 1.2, 1.38 and 1.42 display an action of more than 80%.

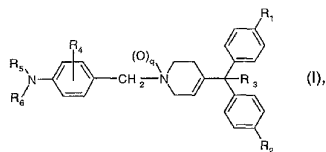
WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 38 -

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A compound of the formula



in which

$R_1$  and  $R_2$  independently of one another are halogen,  $C_1$ - $C_6$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy, halo- $C_1$ - $C_6$ alkoxy,  $-S(=O)_p-R_9$  or  $SF_5$ ,

$R_3$  is hydrogen, OH, halogen,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy or  $-O-C(=O)-C_1$ - $C_6$ alkyl,

$R_4$  is hydrogen, halogen,  $C_1$ - $C_6$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy, halo- $C_1$ - $C_6$ alkoxy,  $-S(=O)_p-R_9$  or  $-SCN$ ;

$R_5$  and  $R_6$  independently of one another are hydrogen,  $C_1$ - $C_{12}$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_{12}$ alkyl,  $C_2$ - $C_{12}$ alkenyl, halo- $C_2$ - $C_{12}$ alkenyl,  $C_2$ - $C_{12}$ alkynyl, halo- $C_2$ - $C_{12}$ alkynyl,  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl,  $-C(=O)-O-R_7$ ,  $-C(=S)-O-R_8$ ,  $-C(=Y)-Z-R_8$ ,  $-S(=O)_p-R_9$ , aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl; or are  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl each substituted in the ring, depending on substitution possibilities, from one to five times independently of one another by halogen, hydroxyl, cyano, nitro,  $C_1$ - $C_6$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy or halo- $C_1$ - $C_6$ alkoxy; or

in common, together with the nitrogen atom to which they are attached, form a heterocyclic ring which is unsubstituted or substituted;

$Y$  is oxygen or sulfur;

$Z$  is a bond,  $-NR_{10}$  or sulfur;

$R_7$  is  $C_1$ - $C_6$ alkoxy- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkylthio- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkylamino- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_3$ - $C_6$ alkynyl,  $C_1$ - $C_6$ alkyl- $S(=O)_p$ - $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl; or is  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl each substituted in the ring, depending on substitution possibilities, from one to five times independently of one another by halogen, cyano, nitro,  $C_1$ - $C_6$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy or halo- $C_1$ - $C_6$ alkoxy;

WO 02/068392

PCT/EP02/01129

- 39 -

$R_9$  is  $C_1$ - $C_6$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkylthio- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_2$ - $C_6$ alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ alkynyl,  $C_1$ - $C_6$ alkyl-S(=O)<sub>p</sub>- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl; or is  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, aryl, aryl- $C_1$ - $C_6$ alkyl, heterocyclyl or heterocyclyl- $C_1$ - $C_6$ alkyl each substituted in the ring, depending on substitution possibilities, from one to five times independently of one another by halogen, cyano, nitro,  $C_1$ - $C_6$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy or halo- $C_1$ - $C_6$ alkoxy;

$R_9$  is  $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl or benzyl;

$R_{10}$  is hydrogen,  $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_3$ - $C_6$ cycloalkyl, halo- $C_1$ - $C_6$ alkyl or benzyl;

p is 0, 1 or 2; and

q is 0 or 1;

and, where appropriate, *E/Z* isomers, *E/Z* isomer mixtures and/or tautomers, each in free form or in salt form.

2. A compound according to claim 1 of the formula (I) in free form.

3. A compound according to either of claims 1 or 2 of the formula (I) in which

$R_1$  and  $R_2$  independently of one another are halogen,  $C_1$ - $C_2$ alkyl, halo- $C_1$ - $C_2$ alkyl,  $C_1$ - $C_2$ alkoxy or halo- $C_1$ - $C_2$ alkoxy.

4. A pesticide composition which comprises at least one compound according to claim 1 of the formula (I), in free form or in agrochemically useable salt form, as active ingredient and at least one auxiliary.

5. A process for preparing a composition as described in claim 4, which comprises intimately mixing the active substance with the auxiliary or auxiliaries.

6. A method of controlling pests, which comprises applying a pesticidal composition as described in claim 4 to the pests or their habitat.

7. The use of the compound according to any one of claims 1 to 3 of the formula (I), in free form or, where appropriate, in agrochemically useable salt form, for preparing a composition as described in claim 4.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/01129
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D211/70 A01N43/40 C07D211/94 C07D401/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 017 931 A (IAN R. SILVERMAN ET AL.) 25 January 2000 (2000-01-25) column 1 -column 2 ---	1,4
A	WO 98 22438 A (BAYER AG) 28 May 1998 (1998-05-28) claims ---	1,4
E	WO 01 17964 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 15 March 2001 (2001-03-15) claims -----	1,4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document claiming the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention ** document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *** document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *** document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
3 July 2002	10/07/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5010 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Van Bijstien, H	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/01129

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
US 6017931	A	25-01-2000	US 5569664 A	29-10-1996			
			US 5639763 A	17-06-1997			
			US 6214845 B1	10-04-2001			
			US 6184234 B1	06-02-2001			
			AU 694192 B2	16-07-1998			
			AU 1935195 A	18-09-1995			
			BG 100815 A	31-10-1997			
			BR 9506972 A	23-09-1997			
			CA 2184576 A1	08-09-1995			
			CN 1147193 A	09-04-1997			
			CZ 9602564 A3	12-02-1997			
			EP 0748159 A1	18-12-1996			
			HU 75053 A2	28-03-1997			
			JP 9505080 T	20-05-1997			
			LV 11809 A	20-08-1997			
			LV 11809 B	20-12-1997			
			NO 963641 A	30-10-1996			
			PL 316082 A1	23-12-1996			
			SK 112596 A3	05-03-1997			
			WO 9523507 A1	08-09-1995			
ZA 9501702 A	02-12-1996						
WO 9822438	A	28-05-1998	DE 19648011 A1	28-05-1998			
			AU 737059 B2	09-08-2001			
			AU 5319798 A	10-06-1998			
			BR 9713520 A	21-03-2000			
			CN 1244360 A	16-02-2000			
			WO 9822438 A1	28-05-1998			
			EP 0942901 A1	22-09-1999			
			HU 0000437 A2	28-06-2000			
			JP 2001506592 T	22-05-2001			
			NZ 335798 A	27-10-2000			
			PL 333268 A1	22-11-1999			
			TR 9901601 T2	21-09-1999			
			US 6274613 B1	14-08-2001			
			US 6399771 B1	04-06-2002			
			WO 0117964	A	15-03-2001	AU 7513200 A	10-04-2001
						BR 0013757 A	14-05-2002
CZ 20020764 A3	15-05-2002						
WO 0117964 A1	15-03-2001						
EP 1208084 A1	29-05-2002						

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 トラー, シュテファン  
スイス国, ツェーハー - 4 0 5 8 バーゼル, シュバルツバルトアレー 2 1 5, シンジェンタ  
クロップ プロテクション アクチェンゲゼルシャフト

(72) 発明者 エーレンフロイント, ジョーゼフ  
スイス国, ツェーハー - 4 0 5 8 バーゼル, シュバルツバルトアレー 2 1 5, シンジェンタ  
クロップ プロテクション アクチェンゲゼルシャフト

(72) 発明者 マイエンフィッシュ, ペーター  
スイス国, ツェーハー - 4 0 5 8 バーゼル, シュバルツバルトアレー 2 1 5, シンジェンタ  
クロップ プロテクション アクチェンゲゼルシャフト

(72) 発明者 ジャンギュナ, アンドレ  
スイス国, ツェーハー - 4 0 5 8 バーゼル, シュバルツバルトアレー 2 1 5, シンジェンタ  
クロップ プロテクション アクチェンゲゼルシャフト

(72) 発明者 ファローク ザレーム  
スイス国, ツェーハー - 4 0 5 8 バーゼル, シュバルツバルトアレー 2 1 5, シンジェンタ  
クロップ プロテクション アクチェンゲゼルシャフト

F ターム(参考) 4C054 AA05 CC02 CC07 FF11 FF12

4H011 AC01 BA01 BB09 BC01 BC03 BC05 BC07 BC18 DA02 DA15  
DA16 DC05 DC06 DD03

## 【要約の続き】

$R_5$  及び  $R_6$  は互いに独立に、例えば、水素、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、ハロ -  $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_2 - C_{12}$  アルケニル、ハロ -  $C_2 - C_{12}$  アルケニル又は  $C_2 - C_{12}$  アルキニルである；及び

$q$  は 0 又は 1 である }

及び、好適な場合には、E / Z 異性体、E / Z 異性体混合物及び / 又は互変異性体；

これらの化合物の製造方法及びそれらの使用、活性成分がこれらの化合物又はそれらの農薬として使用可能な塩から選ばれる農薬組成物、これらの組成物の製造方法、及びそれらの使用、これらの組成物で処理した植物繁殖材料、及び害虫の駆除方法について記載する。