

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/029243 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 401/04,
A01N 43/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10322

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2002 (14.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 46 857.1 24. September 2001 (24.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

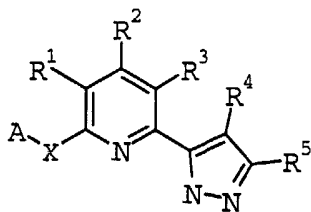
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Michael
[DE/DE]; Heinigstr. 17-19, App. 21, 67059 Ludwigshafen
(DE). PARRA RAPADO, Liliana [ES/DE]; S 6, 29-31,
68161 Mannheim (DE). BAUMANN, Ernst [DE/DE];
Falkenstr. 6a, 67373 Dudenhofen (DE). VON DEYN,
Wolfgang [DE/DE]; An der Bleiche 24, 67435 Neustadt
(DE). KORDES, Markus [DE/DE]; Bensheimer Ring 13
d, 67227 Frankenthal (DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE];
Mandelring 74, 67433 Neustadt (DE). WITSCHEL,
Matthias [DE/DE]; Höhenweg 12b, 67098 Bad Dürkheim
(DE). ZAGAR, Cyrill [DE/DE]; Untere Clignetstr. 8,
68167 Mannheim (DE). LANDES, Andreas [DE/DE];
Grünewaldstrasse 15, 67354 Römerberg Heiligenstein
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 2-ARYLOXY-6-PYRAZOLYL-PYRIDINES

(54) Bezeichnung: 2-ARYLOXY-6-PYRAZOLYL-PYRIDINE



(57) Abstract: The invention relates to 2-aryloxy-6-pyrazolyl-pyridines of formula (I), in which the variables are defined as follows: A represents phenyl, which is optionally substituted, an optionally substituted 5 or 6-membered heteroaryl comprising between one and four N, O and/or S atoms, or 2,2-difluorobenzo[1.3]dioxol-4-yl or 2,2-difluorobenzo[1.3]dioxol-5-yl; X represents O, S, CH₂-O or CH₂-S; R¹ represents hydrogen, halogen, cyano, nitro, alkyl, haloalkyl, alkoxy or haloalkoxy; R² represents hydrogen, halogen, cyano, cycloalkyl, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, haloalkenyl, haloalkynyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkoxy, alkoxyalkyl, alkylamino, dialkylamino, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfanyl, haloalkylsulfanyl, alkylsulfonyl,

haloalkylsulfonyl or COR⁷; R³ represents halogen, cyano, nitro, alkyl, haloalkyl, alkoxy or haloalkoxy; R⁴ represents hydrogen, halogen, cyano, nitro, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl or alkoxyalkyl; R⁵ represents hydrogen, halogen, cyano, nitro, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfanyl, haloalkylsulfanyl, alkylsulfonyl or haloalkylsulfonyl; R⁶ represents hydrogen, cyano, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl or cycloalkyl; R⁷ represents hydrogen, hydroxy, alkyl, alkoxy, amino, alkylamino or dialkylamino. The invention also relates to the agriculturally useful salts of said pyridines, to a method and intermediate products for their production and to the use of said compounds or agents containing said compounds for combating undesirable plants.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel (I) in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben: A Phenyl, das gegebenenfalls substituiert ist; 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl mit einem bis vier N-, O- und/oder S-Atomen, das gegebenenfalls substituiert ist; 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-4-yl oder 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-5-yl; X O, S, CH₂-O oder CH₂-S; R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, Cycloalkyl, Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkynyloxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfanyl, Halogenalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷; R³ Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R⁴ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxyalkyl; R⁵ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfanyl, Halogenalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl; R⁶ Wasserstoff, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Halogenalkyl oder Cycloalkyl; R⁷ Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino; sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze; Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung; sowie die Verwendung dieser Verbindungen oder diese Verbindungen enthaltende Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

WO 03/029243 A2



(81) Bestimmungsstaaten (national): 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

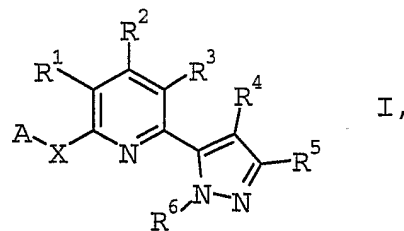
2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I

10



15

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- A Phenyl, das partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen kann;
 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl mit einem bis vier N-, O- und/oder S-Atomen, das partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen kann;
 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-4-yl oder 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-5-yl;
- X O, S, CH₂-O oder CH₂-S, wobei bei den beiden letztgenannten Variablen der Rest A über die Methylengruppe verknüpft ist;
- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
- R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷;

- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
- R⁴ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl;
- R⁵ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;
- R⁶ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;
- R⁷ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)amino;

20

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

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

Aus der Literatur, beispielsweise aus WO 98/21199 und EP-A-1 108 720 sind substituierte Pyridyl-Pyrazole bekannt. Weiterhin beschreibt WO 99/24427 Thienyloxy-substituierte Pyridine.

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

40

Demgemäß wurden die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I sowie deren herbizide Wirkung gefunden.

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

Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster

ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und liegen dann als Enantiomeren- oder Diastereomere Gemische vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren als auch deren Gemische.

5

Die Verbindungen der Formel I können auch in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im allgemeinen kommen die Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze derjenigen

10 Säuren in Betracht, deren Kationen, beziehungsweise Anionen, die herbizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.

Es kommen als Kationen insbesondere Ionen der Alkalimetalle,

15 vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium und Magnesium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, sowie Ammonium, wobei hier gewünschtenfalls ein bis vier Wasserstoffatome durch C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxy- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, 20 Hydroxy- C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sein können, vorzugsweise Ammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-yl)ammonium, Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Trimethylbenzylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfonium- 25 ionen, vorzugsweise Tri(C_1-C_4 -alkyl)sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C_1-C_4 -alkyl)sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogen-

30 phosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen von C_1-C_4 -Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat.

35 Die für die Substituenten R^1-R^9 oder als Reste an Phenylringen genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenwasserstoffketten, also alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-, Alkyl-

40 sulfanyl-, Halogenalkylsulfanyl-, Alkylsulfonyl-, Halogenalkylsulfonyl-, Alkenyloxy-, Alkinyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkoxyalkyl-, Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Sofern nicht anders angegeben tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome.

45 Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Ferner bedeuten beispielsweise:

- 5 - C₁-C₄-Alkyl sowie die Alkylteile von Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl: z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl;
- 10 - C₁-C₆-Alkyl: C₁-C₄-Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-3-methylpropyl;
- 20 - C₂-C₆-Alkenyl: z.B. Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 25 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 30 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 35 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 40 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 45 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl,

- 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,
 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und
 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;
- 5 - C₂-C₆-Alkynyl: z.B. Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl,
 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl,
 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl,
 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl,
 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl,
 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl,
 10 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,
 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl,
 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl,
 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl,
 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl,
 15 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl,
 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl,
 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,
 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;
- 20 - C₁-C₆-Halogenalkyl: einen C₁-C₆-Alkylrest wie vorstehend ge-
 nannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom
 und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlormethyl,
 Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl,
 Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-
 difluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl,
 25 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-
 2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluor-
 ethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl,
 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlor-
 30 propyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl,
 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl,
 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluor-
 methyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brom-
 methyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl,
 35 Nonafluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl,
 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl,
 6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl und Dodecafluorhexyl;
- 40 - C₂-C₆-Halogenalkenyl: ein C₂-C₆-Alkenylrest, wie vorangstehend
 genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor,
 Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. 2-Chlorvinyl,
 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl, 3,3-Dichlor-
 allyl, 2,3,3-Trichlorallyl, 2,3-Dichlorbut-2-enyl, 2-Brom-
 vinyl, 2-Bromallyl, 3-Bromallyl, 2,3-Dibromallyl, 3,3-Di-
 45 bromallyl, 2,3,3-Tribromallyl oder 2,3-Dibrombut-2-enyl;

- C₂-C₆-Halogenalkinyl: ein C₂-C₆-Alkinylrest, wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. 1,1-Difluorprop-2-in-1-yl, 3-Iod-prop-2-in-1-yl, 4-Fluorbut-2-in-1-yl, 4-Chlorbut-2-in-1-yl, 1,1-Difluorbut-2-in-1-yl, 4-Iodbut-3-in-1-yl, 5-Fluorpent-3-in-1-yl, 5-Iodpent-4-in-1-yl, 6-Fluorhex-4-in-1-yl oder 6-Iodhex-5-in-1-yl;
- C₁-C₄-Alkoxy: sowie die Alkoxyteile von Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy;
- C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methoxybutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy;
- C₃-C₆-Alkenyloxy: z.B. Prop-1-en-1-yloxy, Prop-2-en-1-yloxy, 1-Methylethenyloxy, Buten-1-yloxy, Buten-2-yloxy, Buten-3-yloxy, 1-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, Penten-1-yloxy, Penten-2-yloxy, Penten-3-yloxy, Penten-4-yloxy, 1-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yloxy, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yloxy, Hex-1-en-1-yloxy, Hex-2-en-1-yloxy, Hex-3-en-1-yloxy, Hex-4-en-1-yloxy, Hex-5-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,2-Di-

- methyl-but-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy,
 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy,
 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy,
 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy,
 5 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy,
 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-1-en-1-yloxy,
 1-Ethyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-3-en-1-yloxy, 2-Ethyl-
 but-1-en-1-yloxy, 2-Ethyl-but-2-en-1-yloxy, 2-Ethyl-
 but-3-en-1-yloxy, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yloxy,
 10 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-2-methyl-
 prop-1-en-1-yloxy und 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yloxy;
- C₃-C₆-Alkinyloxy: z.B. Prop-1-in-1-yloxy, Prop-2-in-1-yloxy,
 But-1-in-1-yloxy, But-1-in-3-yloxy, But-1-in-4-yloxy,
 15 But-2-in-1-yloxy, Pent-1-in-1-yloxy, Pent-1-in-3-yloxy,
 Pent-1-in-4-yloxy, Pent-1-in-5-yloxy, Pent-2-in-1-yloxy,
 Pent-2-in-4-yloxy, Pent-2-in-5-yloxy, 3-Methyl-but-1-in-3-yl-
 oxy, 3-Methyl-but-1-in-4-yloxy, Hex-1-in-1-yloxy,
 Hex-1-in-3-yloxy, Hex-1-in-4-yloxy, Hex-1-in-5-yloxy,
 20 Hex-1-in-6-yloxy, Hex-2-in-1-yloxy, Hex-2-in-4-yloxy,
 Hex-2-in-5-yloxy, Hex-2-in-6-yloxy, Hex-3-in-1-yloxy,
 Hex-3-in-2-yloxy, 3-Methylpent-1-in-1-yloxy, 3-Methyl-
 pent-1-in-3-yloxy, 3-Methyl-pent-1-in-4-yloxy, 3-Methyl-
 pent-1-in-5-yloxy, 4-Methyl-pent-1-in-1-yloxy, 4-Methyl-
 25 pent-2-in-4-yloxy und 4-Methylpent-2-in-5-yloxy;
- C₁-C₆-Halogenalkoxy: einen C₁-C₆-Alkoxyrest wie voranstehend
 genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor,
 Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethoxy,
 30 Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Bromdi-
 fluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Brommethoxy,
 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy,
 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy,
 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, Pentafluor-
 35 ethoxy, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy,
 3-Chlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 2,2-Difluor-
 propoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 3,3,3-Tri-
 fluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, 2,2,3,3,3-Pentafluor-
 propoxy, Heptafluorpropoxy, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethoxy,
 40 1-(Chlormethyl)-2-chlorethoxy, 1-(Brommethyl)-2-bromethoxy,
 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutox, Nonafluorbutoxy,
 5-Fluorpentoxy, 5-Chlorpentoxy, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy,
 Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexoxy, 6-Chlorhexoxy, 6-Brom-
 hexoxy, 6-Iodhexoxy und Dodecafluorhexoxy;
- 45

- C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl: durch C₁-C₆-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl, 2-(Ethoxy)ethyl, 2-(Propoxy)ethyl, 2-(1-Methylethoxy)ethyl, 2-(Butoxy)ethyl, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methylpropoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(Propoxy)propyl, 2-(1-Methylethoxy)propyl, 2-(Butoxy)propyl, 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl, 3-(Ethoxy)propyl, 3-(Propoxy)propyl, 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(Butoxy)propyl, 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl, 2-(Ethoxy)butyl, 2-(Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl, 2-(Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl, 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(Propoxy)butyl, 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(Butoxy)butyl, 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl, 4-(Ethoxy)butyl, 4-(Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl, 4-(Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl, 4-(2-Methylpropoxy)butyl und 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl;
- C₁-C₆-Alkylamino: z.B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, 1-Methylethylamino, Butylamino, 1-Methylpropylamino, 2-Methylpropylamino, 1,1-Dimethylethylamino, Pentylamino, 1-Methylbutylamino, 2-Methylbutylamino, 3-Methylbutylamino, 2,2-Dimethylpropylamino, 1-Ethylpropylamino, Hexylamino, 1,1-Dimethylpropylamino, 1,2-Dimethylpropylamino, 1-Methylpentylamino, 2-Methylpentylamino, 3-Methylpentylamino, 4-Methylpentylamino, 1,1-Dimethylbutylamino, 1,2-Dimethylbutylamino, 1,3-Dimethylbutylamino, 2,2-Dimethylbutylamino, 2,3-Dimethylbutylamino, 3,3-Dimethylbutylamino, 1-Ethylbutylamino, 2-Ethylbutylamino, 1,1,2-Trimethylpropylamino, 1,2,2-Trimethylpropylamino, 1-Ethyl-1-methylpropylamino und 1-Ethyl-2-methylpropylamino;
- Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino: z.B. N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Di-(1-methylethyl)amino, N,N-Di-butylamino, N,N-Di-(1-methylpropyl)amino, N,N-Di-(2-methylpropyl)amino, N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)amino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-methylamino, N-Methyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylamino, N-Ethyl-N-propylamino,

- N-Ethyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-ethylamino, N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-propylamino,
- 5** N-(1-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(2-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-(1-methylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino,
- 10** N-Butyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino und N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino;
- 15** - C₁-C₆-Alkylthio: z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio, Pentylthio, 1-Methylbutylthio, 2-Methylbutylthio, 3-Methylbutylthio,
- 20** 2,2-Dimethylpropylthio, 1-Ethylpropylthio, Hexylthio, 1,1-Dimethylpropylthio, 1,2-Dimethylpropylthio, 1-Methylpentylthio, 2-Methylpentylthio, 3-Methylpentylthio, 4-Methylpentylthio, 1,1-Dimethylbutylthio, 1,2-Dimethylbutylthio,
- 25** 1,3-Dimethylbutylthio, 2,2-Dimethylbutylthio, 2,3-Dimethylbutylthio, 3,3-Dimethylbutylthio, 1-Ethylbutylthio, 2-Ethylbutylthio, 1,1,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio, 1-Ethyl-1-methylpropylthio und 1-Ethyl-2-methylpropylthio;
- 30** - C₁-C₆-Halogenalkylthio: einen C₁-C₆-Alkylthioest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Bromdifluormethylthio, 2-Fluorethylthio,
- 35** 2-Chlorethylthio, 2-Bromethylthio, 2-Iodethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, Pentafluorethylthio, 2-Fluorpropylthio, 3-Fluorpropylthio,
- 40** 2-Chlorpropylthio, 3-Chlorpropylthio, 2-Brompropylthio, 3-Brompropylthio, 2,2-Difluorpropylthio, 2,3-Difluorpropylthio, 2,3-Dichlorpropylthio, 3,3,3-Trifluorpropylthio, 3,3,3-Trichlorpropylthio, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylthio, Heptafluorpropylthio, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylthio,
- 45** 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylthio, 1-(Brommethyl)-2-bromethylthio, 4-Fluorbutylthio, 4-Chlorbutylthio, 4-Brombutylthio und Nonafluorbutylthio, 5-Fluorpentylthio, 5-Chlor-

pentylthio, 5-Brompentylthio, 5-Iodpentylthio, Undecafluor-pentylthio, 6-Fluorhexylthio, 6-Chlorhexylthio, 6-Bromhexylthio, 6-Iodhexylthio und Dodecafluorhexylthio;

- 5 - C₁-C₆-Alkylsulfinyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)-): z.B. Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylethylsulfinyl, Pentylsulfinyl, 1-Methylbutylsulfinyl, 2-Methylbutylsulfinyl, 3-Methylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylpropylsulfinyl, 1-Ethylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylpropylsulfinyl, 1,2-Dimethylpropylsulfinyl, Hexylsulfinyl, 1-Methylpentylsulfinyl, 2-Methylpentylsulfinyl, 3-Methylpentylsulfinyl, 4-Methylpentylsulfinyl, 1,1-Dimethylbutylsulfinyl, 1,2-Dimethylbutylsulfinyl, 1,3-Dimethylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylbutylsulfinyl, 2,3-Dimethylbutylsulfinyl, 3,3-Dimethylbutylsulfinyl, 1-Ethylbutylsulfinyl, 2-Ethylbutylsulfinyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfinyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfinyl;
- 10
- 15
- 20
- C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl: C₁-C₆-Alkylsulfinylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylsulfinyl, Difluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Chlordifluormethylsulfinyl, Bromdifluormethylsulfinyl, 2-Fluorethylsulfinyl, 2-Chlorethylsulfinyl, 2-Bromethylsulfinyl, 2-Iodethylsulfinyl, 2,2-Difluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trifluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfinyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfinyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfinyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfinyl, Pentafluorethylsulfinyl, 2-Fluorpropylsulfinyl, 3-Fluorpropylsulfinyl, 2-Chlorpropylsulfinyl, 3-Chlorpropylsulfinyl, 2-Brompropylsulfinyl, 3-Brompropylsulfinyl, 2,2-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Dichlorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfinyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfinyl, Heptafluorpropylsulfinyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfinyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfinyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfinyl, 4-Fluorbutylsulfinyl, 4-Chlorbutylsulfinyl, 4-Brombutylsulfinyl, Nonafluorbutylsulfinyl, 5-Fluorpentylsulfinyl, 5-Chlorpentylsulfinyl, 5-Brompentylsulfinyl, 5-Iodpentylsulfinyl, Undecafluorpentylsulfinyl, 6-Fluorhexylsulfinyl, 6-Chlorhexylsulfinyl, 6-Bromhexylsulfinyl, 6-Iodhexylsulfinyl und Dodecafluorhexylsulfinyl;
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

11

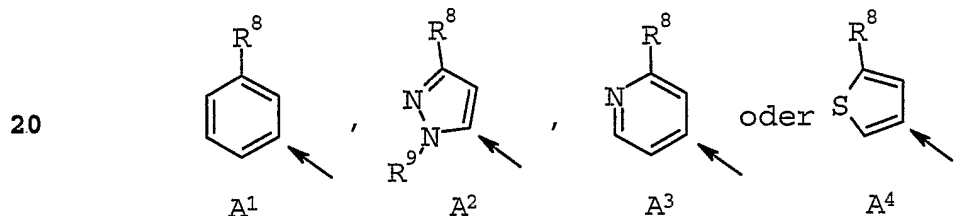
- C₁-C₆-Alkylsulfonyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)₂-): z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl, 1,1-Dimethylethylsulfonyl, Pentylsulfonyl, 1-Methylbutylsulfonyl, 2-Methylbutylsulfonyl, 3-Methylbutylsulfonyl, 1,1-Dimethylpropylsulfonyl, 1,2-Dimethylpropylsulfonyl, 2,2-Dimethylpropylsulfonyl, 1-Ethylpropylsulfonyl, Hexylsulfonyl, 1-Methylpentylsulfonyl, 2-Methylpentylsulfonyl, 3-Methylpentylsulfonyl, 4-Methylpentylsulfonyl, 1,1-Dimethylbutylsulfonyl, 1,2-Dimethylbutylsulfonyl, 1,3-Dimethylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylbutylsulfonyl, 2,3-Dimethylbutylsulfonyl, 3,3-Dimethylbutylsulfonyl, 1-Ethylbutylsulfonyl, 2-Ethylbutylsulfonyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfonyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfonyl;
- C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: einen C₁-C₆-Alkylsulfonylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylsulfonyl, Difluormethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Chlordifluormethylsulfonyl, Bromdifluormethylsulfonyl, 2-Fluorethylsulfonyl, 2-Chlorethylsulfonyl, 2-Bromethylsulfonyl, 2-Iodethylsulfonyl, 2,2-Difluorethylsulfonyl, 2,2,2-Trifluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfonyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfonyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfonyl, Pentafluorethylsulfonyl, 2-Fluorpropylsulfonyl, 3-Fluorpropylsulfonyl, 2-Chlorpropylsulfonyl, 3-Chlorpropylsulfonyl, 2-Brompropylsulfonyl, 3-Brompropylsulfonyl, 2,2-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Dichlorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfonyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfonyl, Heptafluorpropylsulfonyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfonyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfonyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfonyl, 4-Fluorbutylsulfonyl, 4-Chlorbutylsulfonyl, 4-Brombutylsulfonyl, Nonfluorbutylsulfonyl, 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;
- C₃-C₆-Cycloalkyl: z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.
- 5-oder 6-gliedriges Heteroaryl mit einem bis vier N-, O- und/oder S-Atomen:
 z.B. aromatische 5-Ring-Heterocyclen, welche neben Kohlen-

- stoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl; z.B. aromatische 6-Ring-Heterocyclen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier, vorzugsweise ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;
- 20 In einer besonderen Ausführungsform haben die Variablen der Verbindungen der Formel I folgende Bedeutungen, wobei diese für sich allein betrachtet als auch in Kombination miteinander besondere Ausgestaltungen der Verbindungen der Formel I darstellen:
- 25 A Phenyl, das partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen kann;
- 30 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl mit einem bis vier N-, O- und/oder S-Atomen, das partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen kann;
- 35 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-4-yl oder 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-5-yl; bevorzugt Phenyl, das ein bis zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen kann;
- 40 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl ausgewählt aus der Gruppe Thienyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidyl, Pyridazinyl oder Triazinyl, wobei die voranstehend genannten
- 45 Hetaryle ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Halogen, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen können;

2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-4-yl oder 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-5-yl;

besonders bevorzugt Phenyl, das ein bis zwei Substituenten, sehr bevorzugt einen Substituenten in 3-Position zur Verknüpfungsstelle, aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor oder Chlor, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B. Trifluormethoxy oder Difluormethoxy, tragen kann;

Thienyl, Pyrazolyl oder Pyridyl, wobei die voranstehend genannten Hetaryle ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Halogen, wie z.B. Fluor oder Chlor, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, wie z.B. Cyclopropyl, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder Isopropyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B. Trifluormethoxy oder Difluormethoxy, tragen können; insbesondere bevorzugt steht A für A¹, A², A³ oder A⁴



25 wobei

R⁸ Halogen, wie z.B. Chlor, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B. Difluormethoxy oder Trifluormethoxy; und

30 R⁹ C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder Isopropyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, wie z.B. Cyclopropyl, bedeuten, und der Pfeil die Verknüpfungsposition anzeigt;

X O oder CH₂O, wobei bei der letztgenannten Variablen der Rest A über die Methylengruppe verknüpft ist;

35 besonders bevorzugt O;

R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;

40 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;

45 R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder COR⁷;

14

- besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B.
- 5 Methoxy, C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio, oder COR⁷; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio;
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
- 10 besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;
- R⁴ Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom,
- 15 C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff;
- 20 R⁵ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B.
- 25 Difluormethoxy oder Trifluormethoxy; insbesondere bevorzugt Fluor, Chlor, Trifluormethyl oder Difluormethoxy;
- R⁶ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder iso-Propyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z. B. Difluormethyl, oder
- 30 C₃-C₆-Cycloalkyl, wie z.B. Cyclopropyl; besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie z. B. Methyl oder Ethyl;
- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy
- 35 oder Ethoxy, besonders bevorzugt Methoxy oder Ethoxy;
- bedeuten.
- 40 Insbesondere sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I bevorzugt, in der
- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder
- 45 C₁-C₆-Halogenalkyl;

15

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;

- 5 R² Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio oder COR⁷;
- 10 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio; und
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom,
- 15 Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;

bedeutet.

- Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen
- 20 A für A¹, A², A³ oder A⁴ wie voranstehend definiert steht und

- X O oder CH₂O, wobei bei der letztgenannten Variablen der Rest A über die Methylengruppe verknüpft ist; besonders bevorzugt O;
- 25 R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder
- 30 Ethyl;
- R² Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, C₁-C₆-Alkylthio, wie
- 35 z.B. Methylthio oder COR⁷;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio; und
- 40 R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;

bedeuten.

Insbesondere sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I bevorzugt, in der

- 5 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl; besonders bevorzugt Wasserstoff;
- 10 R⁵ Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; besonders bevorzugt Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B. Difluormethoxy oder Trifluormethoxy; insbesondere bevorzugt Trifluormethyl oder Difluormethoxy; und
- 15 R⁶ C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder iso-Propyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, wie z.B. Cyclopropyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;
- 20 bedeutet.
- Des weiteren insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen
- 25 R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;
- 30 R² Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, C₁-C₆-Alkylthio, wie
- 35 z.B. Methylthio oder COR⁷; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio;
- 40 R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;
- 45 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl; besonders bevorzugt Wasserstoff;

- R⁵ Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; besonders bevorzugt Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B. Difluormethoxy oder Trifluormethoxy;
- 5** insbesondere bevorzugt Trifluormethyl oder Difluormethoxy; und
- R⁶ C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder iso-Propyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, wie z.B. Cyclopropyl; besonders bevorzugt Methyl;
- 10**
- bedeuten.
- 15** Ebenso bevorzugt sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I, in der
- R¹ Wasserstoff;
- 20** R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino,
- 25** Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷; bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio,
- 30** C₁-C₆-Halogenalkylthio oder COR⁷; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, oder C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio, oder COR⁷;
- 35** insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio; und
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
- 40** C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; bevorzugt Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;
- 45** insbesondere bevorzugt Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;

bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I, in der

- 5
- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
- 10 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;
- 15
- R² Halogen, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷;
- 20 bevorzugt Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder COR⁷;
- 25 besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, oder C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio, oder COR⁷;
- 30 insbesondere bevorzugt Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio; und
- 35 R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; bevorzugt Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
- 40 besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl; bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I, in der

45

- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
- 5 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;
- 10
- R² Wasserstoff; und
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
- 15 bevorzugt Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;
- 20
- bedeuten.
- Insbesondere bevorzugt sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I, in der
- 25
- R¹ Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, bevorzugt Fluor oder Chlor;
- R² Wasserstoff; und
- 30
- R³ Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom; bevorzugt Fluor oder Chlor;
- bedeuten.
- 35
- Insbesondere bevorzugt sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I, in der
- R¹ Wasserstoff;
- 40
- R² Wasserstoff; und
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
- 45 bevorzugt Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;

besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;

5 bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I, in der

10 R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl;

20 R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino,

25 Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷;

bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder COR⁷;

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, oder C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio, oder COR⁷; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio; und

40

45

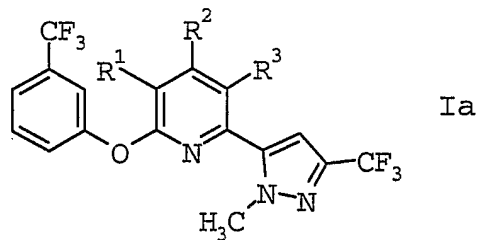
21

R³ Cyano oder C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z. B. Trifluormethyl;

bedeuten.

5 Außerordentlich bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia (mit
A = 3-CF₃-phenyl, X = O, R⁴ = H, R⁵ = CF₃ und R⁶ = CH₃), ins-
besondere die Verbindungen Ia.1 bis Ia.29 der Tabelle 1, wobei
die Definitionen der Variablen R¹ bis R⁶ nicht nur in Kombination
miteinander, sondern auch jeweils für sich allein betrachtet für
10 die erfindungsgemäßen Verbindungen eine besondere Rolle spielen.

15



20

25

30

35

40

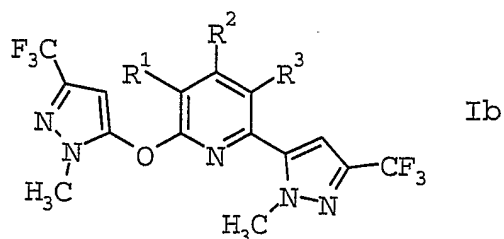
45

Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ²	R ³
Ia.1	H	H	F
Ia.2	H	F	F
Ia.3	H	CN	F
Ia.4	H	CH ₃	F
Ia.5	H	CF ₃	F
Ia.6	H	OCH ₃	F
Ia.7	H	COOCH ₃	F
Ia.8	H	H	Cl
Ia.9	H	Cl	Cl
Ia.10	H	CN	Cl
Ia.11	H	CH ₃	Cl
Ia.12	H	CF ₃	Cl
Ia.13	H	OCH ₃	Cl
Ia.14	H	COOCH ₃	Cl
Ia.15	F	H	F
Ia.16	F	F	F
Ia.17	F	CN	F
Ia.18	F	CH ₃	F
Ia.19	F	CF ₃	F
Ia.20	F	OCH ₃	F
Ia.21	F	COOCH ₃	F
Ia.22	Cl	H	Cl
Ia.23	Cl	Cl	Cl
Ia.24	Cl	CN	Cl
Ia.25	Cl	CH ₃	Cl
Ia.26	Cl	CF ₃	Cl
Ia.27	Cl	OCH ₃	Cl
Ia.28	Cl	COOCH ₃	Cl
Ia.29	CN	CH ₃	CN

30 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ib, insbesondere die Verbindungen Ib.1 bis Ib.29, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.29 dadurch unterscheiden, daß A für 1-Methyl-3-trifluormethyl-pyrazol-5-yl steht.

35

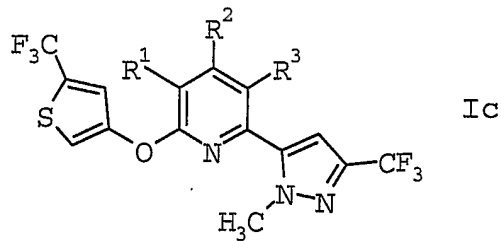


40

45 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ic, insbesondere die Verbindungen Ic.1 bis Ic.29, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.29 dadurch unterscheiden, daß A für 5-Trifluormethyl-thien-3-yl steht.

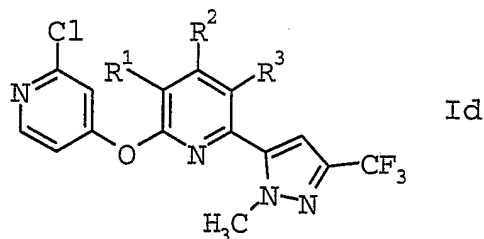
23

5



Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel
 10 Id, insbesondere die Verbindungen Id.1 bis Id.29, die sich von
 den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.29 dadurch unter-
 scheiden, daß A für 2-Chlor-pyrid-4-yl steht.

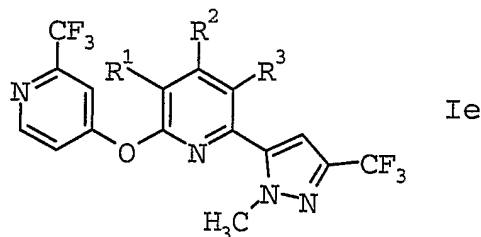
15



20

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel
 Ie, insbesondere die Verbindungen Ie.1 bis Ie.29, die sich von
 den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.29 dadurch unter-
 scheiden, daß A für 2-Trifluormethyl-pyrid-4-yl steht.

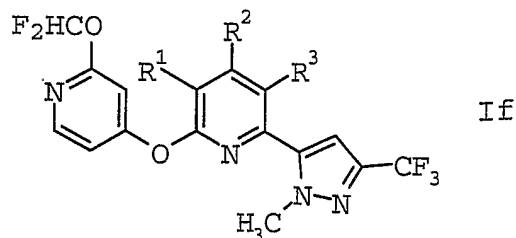
25



30

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel
 If, insbesondere die Verbindungen If.1 bis If.29, die sich von
 35 den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.29 dadurch unter-
 scheiden, daß A für 2-Difluormethoxy-pyrid-4-yl steht.

40



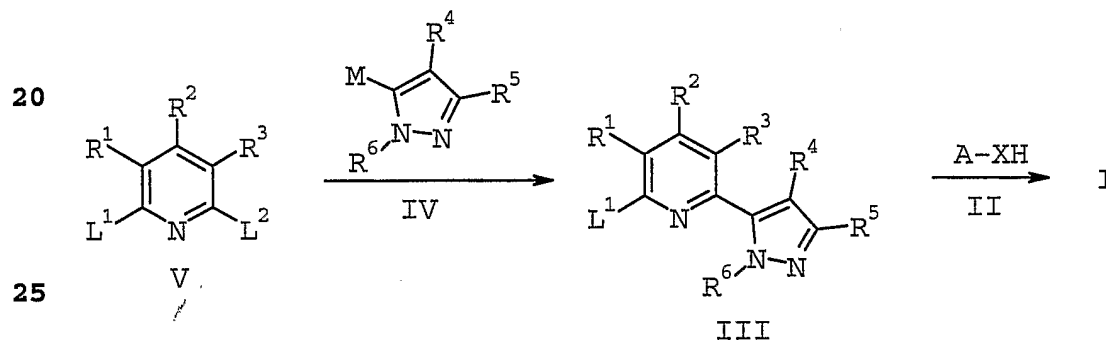
45

Die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I sind auf ver-
 schiedene Art und Weise erhältlich, beispielsweise nach folgenden

Verfahren:

Verfahren A

- 5 Ausgehend von Pyridinen der Formel V erhält man durch Umsetzung mit metallierten Pyrazolen der Formel IV, in der M für ein Metall, Metallsalz oder Metallargonyl steht, die 6-pyrazolylysubstituierten Pyridine der Formel III. L¹ und L² stehen für nucleophil verdrängbare Abgangsgruppen wie Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy, oder Trialkylammonium, bevorzugt sind Fluor, Chlor und Brom. Üblicherweise werden als metallierte Pyrazole der Formel IV die entsprechenden Lithium-, Bor-, Zinn- oder Grignardverbindungen eingesetzt. Die 6-pyrazolylysubstituierten Pyridine der Formel III werden dann mit Verbindungen A-XH der Formel II zu 2-Aryloxy-6-pyrazolylypyridinen der Formel I umgesetzt:



- Die Umsetzung von Pyridinen der Formel V mit metallierten Pyrazolen der Formel IV, z.B. mit M = Li, MgHal erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -100°C bis 50°C, vorzugsweise -100°C bis 25°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. EP-A-887 343].

- Geeignete Lösungsmittel sind Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, besonders bevorzugt Tetrahydrofuran.

- Handelt es sich bei M um eine Dihydroxy- oder Dialkylboryl- bzw. Diarylborylgruppe oder um eine Trialkyl- bzw. Triarylstannylgruppe, erfolgt die Umsetzung der Pyridine der Formel V mit den metallierten Pyrazolen der Formel IV vorteilhaft in Gegenwart eines geeigneten Nickel- oder Palladiumkatalysators.

- Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 25°C bis 150°C in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. EP-A-1 108 720; F. Diederich, P. J. Stang, Metal-catalyzed cross-coupling reactions 1998, 49-97 und 167-202].

L² ist dabei üblicherweise ein Halogenatom wie z.B. Chlor, Brom oder Iod, oder eine andere Abgangsgruppe, wie z.B. Trifluor-methylsulfonyloxy.

5

Als Katalysatoren eignen sich z.B. Nickel- oder Palladiumligandkomplexe, in denen das Metall in der Oxidationsstufe 0 vorliegt und vorzugsweise Nickel- bzw. Palladium(II)salze. Die Umsetzung mit Nickel- bzw. Palladium(II)salzen wird vorzugsweise in Gegenwart von Komplexliganden durchgeführt.

10

Als Palladium(0)komplexliganden kommen beispielsweise Tetraakis(triphenylphosphan)palladium, Palladium(diphenylphosphinoferrrocen)dichlorid {[PdCl₂(dppf)]} oder Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium Pd₂(dba)₃ in Frage.

15

Als Nickel(II)salze eignen sich beispielsweise Nickelacetat und Nickelacetylacetonat.

Als Palladium(II)salze eignen sich beispielsweise Palladiumacetat und Palladiumchlorid. Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart von Komplexliganden wie beispielsweise Diphenylphosphinoferrrocen (dppf) vorgenommen.

Die Herstellung der komplexen Nickelsalze kann in an sich bekannter Weise ausgehend von kommerziell erhältlichen Nickelsalzen wie Nickelchlorid oder Nickelacetat und den entsprechenden Phosphanen, wie z.B. Triphenylphosphan oder 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, erfolgen. Ein Großteil der komplexierten Nickelsalze ist auch kommerziell erhältlich.

25
30

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

35
40

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

45

Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, Ether wie Diethylether, Diisopropyl-

ether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Toluol, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

- 5 Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkali-
metall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid,
Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalime-
tall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natrium-
hydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetall- und Erd-
10 alkalimetallcarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und
Caesiumcarbonat sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate
wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat und Ka-
lium-tert.-Butanolat in Betracht.
- 15 Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt.

- Im allgemeinen werden die Pyridine der Formel V in äquimolaren
Mengen mit den metallierten Pyrazolen der Formel IV umgesetzt. Es
kann vorteilhaft sein, die metallierten Pyrazole der Formel IV in
20 einem Überschuß bezogen auf die Pyridine der Formel V einzuset-
zen.

- Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet,
z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenen-
25 falls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen-
und Endprodukte fallen z.T. in Form zäher Öle an, die unter ver-
mindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen
Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und
Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung
30 auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

- Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangs-
stoffe sind in der Literatur bekannt oder können gemäß der zi-
tierten Literatur hergestellt werden [EP-A-1 108 720; F. Diede-
35 rich, P. J. Stang, Metal-catalyzed cross-coupling reactions 1998,
52-54].

- Die Umsetzung der 6-pyrazolylsubstituierten Pyridine der Formel
III mit einer Verbindung A-XH der Formel II zu 2-Aryloxy-6-pyra-
40 zolyl-pyridinen der Formel I erfolgt üblicherweise bei Temperatu-
ren von 50°C bis 200°C, vorzugsweise 50°C bis 200°C, in einem iner-
ten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. EP-A-
1 108 720].

- 45 Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische Kohlen-
wasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Gemische von
C₅-C₈-Alkanen, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-

Butylmethylether, Dioxan, Anisol, Tetrahydrofuran und Diethylenglycoldimethylether, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Sulfolan, besonders bevorzugt Acetonitril,
 5 Diethylenglycoldimethylether, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Sulfolan.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

10

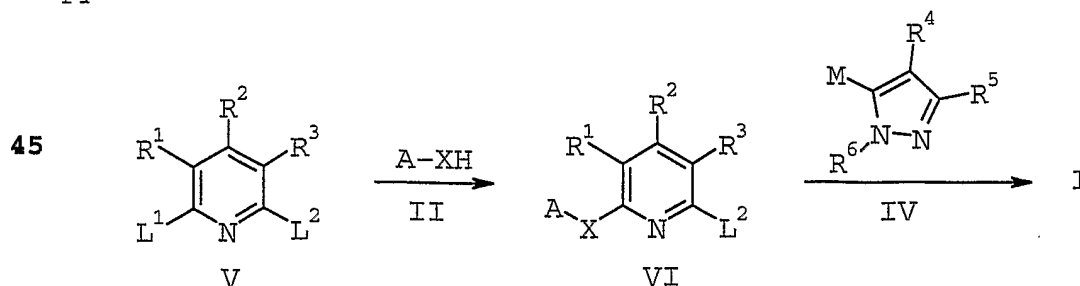
Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natrium-
 15 hydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-
 20 tert.-Butylat und Kalium-tert.-Pentylat; organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden Kaliumcarbonat,
 25 Natriumhydrid, Kalium-tert.-Butylat und Kalium-tert.-Pentylat.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann vorteilhaft sein, die Verbindungen der Formel II in einem Überschuß bezogen auf die 6-pyrazolsubstituierten Pyridine der Formel III einzusetzen.
 30

Die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

35 Verfahren B

Bei diesem Verfahren werden Pyridine der Formel V zunächst mit einer Verbindung A-XH der Formel II umgesetzt. Die so erhaltenen 2-Aryloxy-pyridine der Formel VI reagieren anschließend mit
 40 metallierten Pyrazolen der Formel IV zu 2-Aryloxy-6-pyrazolylpyridinen der Formel I:



Die Umsetzung zu 2-Aryloxy-*pyrimidinen* der Formel VI erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 50°C bis 200°C, vorzugsweise 50°C bis 150°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [EP 1 108 720] unter den gleichen Bedingungen wie die Umsetzung von 5 III nach I (vgl. Verfahren A).

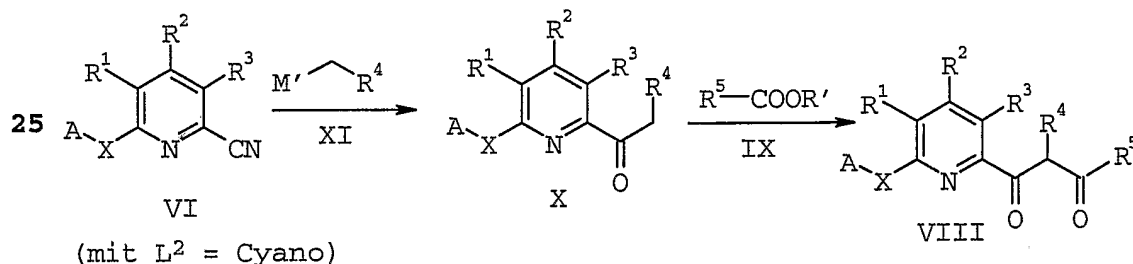
Die Umsetzung der 2-Aryloxy-*pyridine* der Formel VI mit metallierten Pyrazolen der Formel IV erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die Umsetzung von V zu III (vgl. Verfahren A).

10

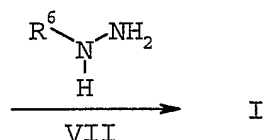
Verfahren C

Ein 2-Aryloxy-*pyridin* der Formel VI wird mit einer Organometall-*verbindung* der Formel XI zu einem Keton der Formel X umgesetzt.

15 M' stellt ein Metallatom, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, dar. Anschließend wird das Keton der Formel X mit einem Ester der Formel IX zu einem Diketon der Formel VIII umgesetzt. R' steht für C₁-C₆-Alkyl. Das Diketon der Formel VIII reagiert dann mit Hy-
 20 oxy-6-pyrazolyl-*pyridinen* der Formel I:



30



35 Die Umsetzung zu Ketonen der Formel X erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -100°C bis 50°C, vorzugsweise -50°C und 25°C [vgl. EP-A-887 343].

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Ether wie Diethyl-
 ether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol

40 und Tetrahydrofuran, besonders bevorzugt Tetrahydrofuran.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte kann in an sich be-
 kannter Weise erfolgen.

45 Die Umsetzung der Ketone der Formel X mit einem Ester der Formel IX erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 25°C bis 150°C, vorzugsweise 50°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungs-

mittel in Gegenwart einer Base [vgl. EP-A-887 343].

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetra-
5 hydrofuran, besonders bevorzugt Tetrahydrofuran.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkali-
metall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid,
Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalime-
10 tall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natrium-
hydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetall- und Erd-
alkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat,
Kaliumethanolat, Kalium- tert.-Butanolat, Kalium-tert.-Pentylat
und Dimethoxymagnesium; organische Basen wie z.B. Lithiumdiiso-
15 propylamid (LDA) in Betracht. Besonders bevorzugt werden Natrium-
hydrid, Natriummethanolat, Natriumethanolat und Lithiumdiiso-
propylamid.

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen einge-
20 setzt, sie können aber auch äquimolar verwendet werden.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte kann in an sich be-
kannter Weise erfolgen.

25 Die Umsetzung der Diketone der Formel VIII mit Hydrazin oder
einem Hydrazinderivat der Formel VII erfolgt üblicherweise bei
Temperaturen von 0°C bis 150 °C, vorzugsweise ca. 25°C bis 80°C, in
einem inerten organischen Lösungsmittel, die Zugabe einer Säure
als Katalysator ist möglich [vgl. EP-A-887 343].

30 Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol,
n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, besonders
bevorzugt Methanol und Ethanol.

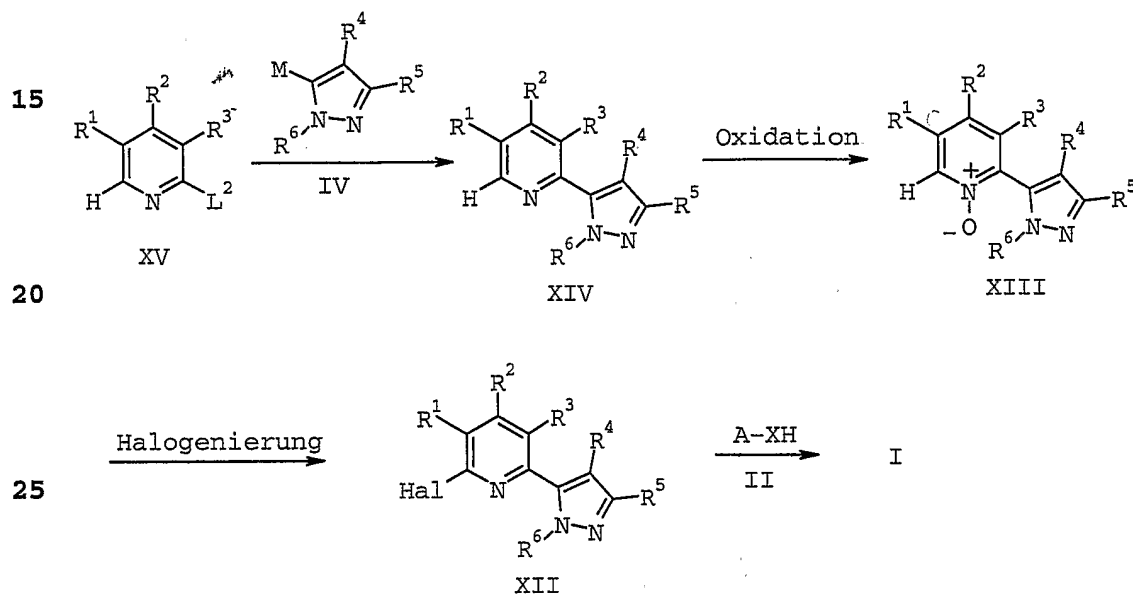
35 Als saure Katalysatoren finden anorganische Säuren wie Fluorwas-
serstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und
Perchlorsäure, sowie organische Säuren wie Ameisensäure, Essig-
säure, Propionsäure, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure, Benzolsulfon-
säure, Camphersulfonsäure, Zitronensäure und Trifluoressigsäure
40 Verwendung. Bevorzugt sind Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure.

Die Säuren werden im allgemeinen in katalytischen Mengen einge-
setzt.

45 Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinan-
der umgesetzt.

Verfahren D

Bei dieser Variante werden Pyridine der Formel XV zunächst mit einem metallierten Pyrazol der Formel IV unter den gleichen
 5 Reaktionsbedingungen umgesetzt, unter denen auch die Umsetzung von V zu III (vgl. Verfahren A) erfolgen kann. Anschließend oxidiert man zu Pyridin-N-oxiden der Formel XIII und durch Halogenierung erhält man 2-halogensubstituierte Pyridine der Formel XII. 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I erhält man durch
 10 Umsetzung der 2-halogensubstituierten Pyridine der Formel XII mit Verbindungen der Formel II wie bei Verfahren A beschrieben:



30 Die Oxidation der 2-H-6-pyrazolylsubstituierten Pyridine der Formel XIV zu Pyridin-N-oxiden der Formel XIII erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 100°C, vorzugsweise 0°C bis 25°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. G. C. Finger et al., J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 2674-2675; M. Tiecco et al.,
 35 Tetrahedron 1986, 42, 1475-1485].

Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Metachlorperbenzoesäure, Peroxyessigsäure oder Wasserstoffperoxid.

40 Geeignete Lösungsmittel sind z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

45 Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann vorteilhaft sein, das Oxidationsmittel in einem Überschuß bezogen auf die 2-H-6-pyrazolsubstituierten

Pyridine der Formel XIV einzusetzen.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

5

Die Halogenierung der Pyridin-N-oxide der Formel XIII zu 2-halogensubstituierten Pyridinen der Formel XII erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 25°C bis 200°C, vorzugsweise ca. 80°C bis 150°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel

10 [vgl. H. E. Mertel, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and its Derivatives part 2, 1961, 305-307].

Geeignete Halogenierungsmittel sind z.B. Phosphoroxidtrichlorid, Phosphoroxidtribromid oder Sulfurylchlorid.

15

Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol.

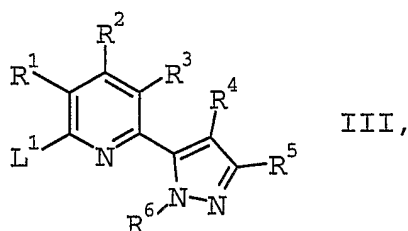
Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, das Halogenierungsmittel in einem Überschuß bezogen auf die Pyridin-N-oxide der Formel XIII einzusetzen.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

25

6-Pyrazolylylsubstituierte Pyridine der Formel III

30



35

wobei R¹ bis R⁶ die für die Verbindungen der Formel I genannten Bedeutungen haben und L¹ für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Chlor, Brom oder Iod, C₁-C₄- Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy

40 oder Trialkylammonium, steht, sind ebenfalls ein Gegenstand dieser Erfindung. Bevorzugte Abgangsgruppen L¹ sind Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie z.B. Methylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy.

45 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste R¹ bis R⁶ der Formel I.

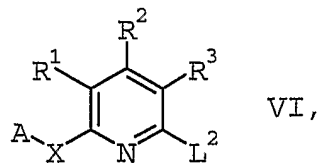
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, in denen

- 5 R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;
- 10 R² Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio oder COR⁷;
- 15 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio; und
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
20 besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;
- R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl;
25 besonders bevorzugt Wasserstoff;
- R⁵ Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
30 besonders bevorzugt Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B. Difluormethoxy oder Trifluormethoxy;
insbesondere bevorzugt Trifluormethyl oder Difluormethoxy; und
- R⁶ C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder iso-Propyl, oder
35 C₃-C₆-Cycloalkyl, wie z.B. Cyclopropyl;
besonders bevorzugt Methyl;
- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy
40 oder Ethoxy;
besonders bevorzugt Methoxy oder Ethoxy;

bedeuten.

2-Aryloxypyridine der Formel VI

5



wobei A, X, R¹, R² und R³ die für die Verbindungen der Formel I genannten Bedeutungen haben und L² für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₄- Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, wie z.B. Methylsulfonyloxy, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy oder Trialkylammonium, steht, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Bevorzugte Abgangsgruppen L² sind Fluor oder Chlor, C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie z.B. Methylsulfonyl, oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy.

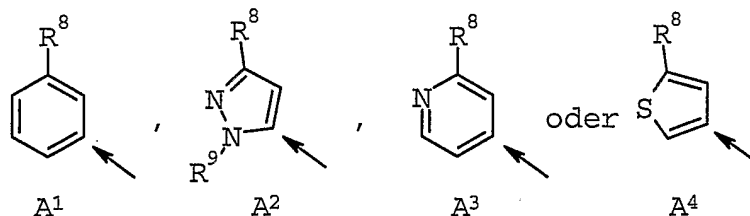
Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen der Formel VI in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste A, X, R¹, R² und R³ der Formel I.

Ebenso besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel VI, in denen L² für Halogen, wie z.B. Fluor oder Chlor, steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VI, in denen

A für A¹, A², A³ oder A⁴ ,

30



35

steht, wobei

R⁸ Halogen, wie z.B. Chlor, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Trifluormethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkoxy, wie z.B. Difluormethoxy oder Trifluormethoxy; und
 R⁹ C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, wie z.B. Cyclopropyl, bedeuten,
 und der Pfeil die Verknüpfungsstelle anzeigt;

X O oder CH₂O, wobei bei der letztgenannten Variablen der Rest A über die Methylengruppe verknüpft ist;
 besonders bevorzugt O;

- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;
- R² Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio oder COR⁷; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio; und
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Ethyl;

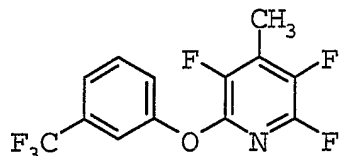
bedeuten.

20

Beispiele:

2,3,5-Trifluor-4-methyl-6-(3-trifluormethyl-phenoxy)pyridin

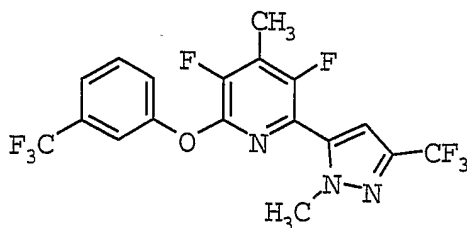
25



- 30 Ein Äquivalent 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methylpyridin wird mit einem Äquivalent 3-Trifluormethylphenol und 2 Äquivalenten Kaliumcarbonat in Dimethylformamid bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wird mit Methyl-*tert*-butylether extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und eingeeengt.
- 35 Nach üblichen Reinigungsmethoden erhält man die Titelverbindung.

3,5-Difluor-4-methyl-2-(3-trifluormethyl-phenoxy)-6-(1-methyl-3-trifluormethyl-pyrazol-5-yl)pyridin

40



45

Zu einer Lösung aus 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol in Tetrahydrofuran wird bei -78°C eine äquimolare Menge einer Lithiumdiisopropylamid-Lösung getropft. Die Mischung wird unter Rühren auf 10°C erwärmt und anschließend bei -78°C zu einer Lösung aus

5 2,3,5-Trifluor-4-methyl-6-(3-trifluormethyl-phenoxy)pyridin in Tetrahydrofuran getropft. Nach Erwärmen wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

10

Anwendung

Die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I und deren land-

15 wirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die Verbindungen der Formel I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis,

20 Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schädgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die

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

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

folium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera und Zea mays.

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

Die Verbindungen der Formel I bzw. die sie enthaltenden
10 herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Ver-
15 stäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

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

25 Als inerte Hilfsstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht:

Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin,
30 alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.

35

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

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-,

Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter
5 Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poly-
oxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
10 Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Be-
15 tracht.

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

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

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

40 Die folgenden Formulierungsbeispiele verdeutlichen die Herstellung solcher Zubereitungen:

I. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem
45 Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5

- 5 Gewichtsanteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs der Formel I enthält.
- 10 II. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs der Formel I enthält.
- 15 III. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs der Formel I enthält.
- 25 IV. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs der Formel I enthält.
- 30 V. 3 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs der Formel I enthält.
- 35 VI. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 40
- 45

VII. 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

5

VIII. 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Wettol^R EM 31 (= nicht-ionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Rizinusöl) besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

10

Die Applikation der Verbindungen der Formel I bzw. der herbiziden Mittel kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

15

20

Die Aufwandmengen an Verbindung der Formel I betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

25

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-(Heteroaryl/Aroyl)-1,3-cyclohexandione, Heteroaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF₃-Phenyl-derivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexenonoximether-derivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenyl-essigsäure und deren Derivate, 2-Phenylpropionsäure und deren

30

35

40

45

Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbon-säure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide und Uracile in Betracht.

5

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder

10 phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

15 Die herbizide Wirkung der 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I läßt sich durch die folgenden Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit
20 etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung werden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße werden leicht beregnet, um
25 Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen sind. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt
30 wird.

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder
35 emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.

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

45

Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der

41

oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler
Wachstumsverlauf.

5

10

15

20

25

30

35

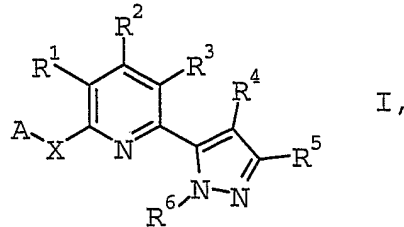
40

45

Patentansprüche

1. 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I

5



10

in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

15

A Phenyl, das partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen kann;

20

5- oder 6-gliedriges Heteroaryl mit einem bis vier N-, O- und/oder S-Atomen, das partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylthio tragen kann; 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-4-yl oder 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-5-yl;

25

X O, S, CH₂-O oder CH₂-S;

30

R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl,

35

C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷;

40

R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

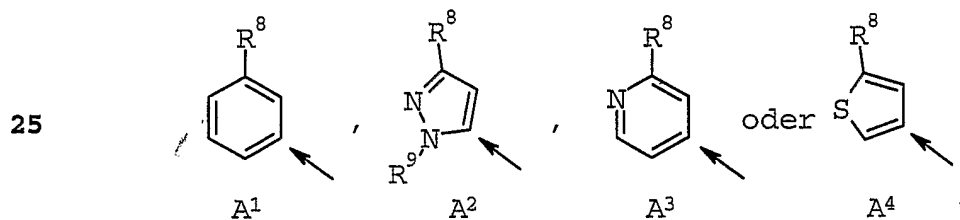
45

43

- R⁴ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl;
- 5 R⁵ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;
- 10 R⁶ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;
- 15 R⁷ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)amino;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

- 20 2. 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I nach Anspruch 1, in der A für A¹, A², A³ oder A⁴,



- 30 wobei

- R⁸ Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy; und
- 35 R⁹ C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeutet; steht.

3. 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I nach Anspruch 1, in der X für O steht.

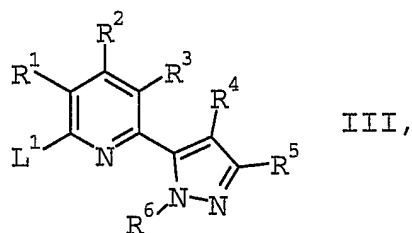
40

4. Verfahren zur Herstellung von 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 6-pyrazolylsubstituierte Pyridine der Formel III

45

44

5



10 wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L¹ für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht,

mit einer Verbindung A-XH der Formel II

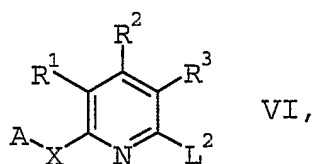
15



wobei A und X die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

20 5. Verfahren zur Herstellung von 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Aryloxy-pyridine der Formel VI

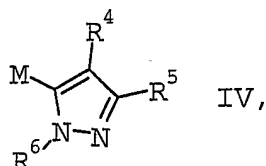
25



30 wobei A, X, R¹, R² und R³ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L² für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht,

mit einem metallierten Pyrazol der Formel IV,

35



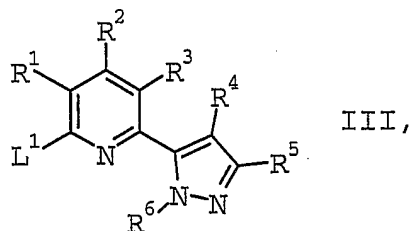
40

wobei M für ein Metall, Metallsalz oder Metallorganyl steht, umgesetzt.

45 6. 6-Pyrazolylsubstituierte Pyridine der Formel III

45

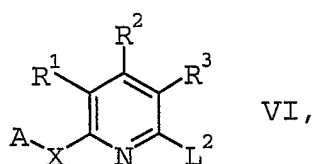
5



10 wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L¹ für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht.

7. 2-Aryloxy-pyridine der Formel VI

15



20 wobei A, X, R¹, R² und R³ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L² für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht.

25 8. Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens eines 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridin-Derivates der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.

30 9. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridin-Derivates der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel mischt.

35 10. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridin-Derivates der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I auf Pflanzen, deren Lebensraum und/oder auf Samen einwirken läßt.

40 11. Verwendung der 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze als Herbizide.

45

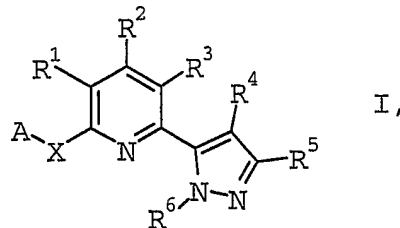
2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Aryloxy-6-pyrazolyl-pyridine der Formel I

10



15 in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

- A Phenyl, das gegebenenfalls substituiert ist;
5- oder 6-gliedriges Heteroaryl mit einem bis vier N-, O- und/oder S-Atomen, das gegebenenfalls substituiert ist;
- 20 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-4-yl oder 2,2-Difluorbenzo[1.3]dioxol-5-yl;
- X O, S, CH₂-O oder CH₂-S;
- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy;
- 25 R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, Cycloalkyl, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷;
- 30 R³ Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy;
- R⁴ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl oder Alkoxyalkyl;
- 35 R⁵ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl;
- R⁶ Wasserstoff, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl oder Cycloalkyl;
- 40 R⁷ Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Amino, Alkylamino oder Di-alkylamino;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze;

45

Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung; sowie die Verwendung dieser Verbindungen oder diese Verbindungen enthaltende Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45