

(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
15. November 2012 (15.11.2012)



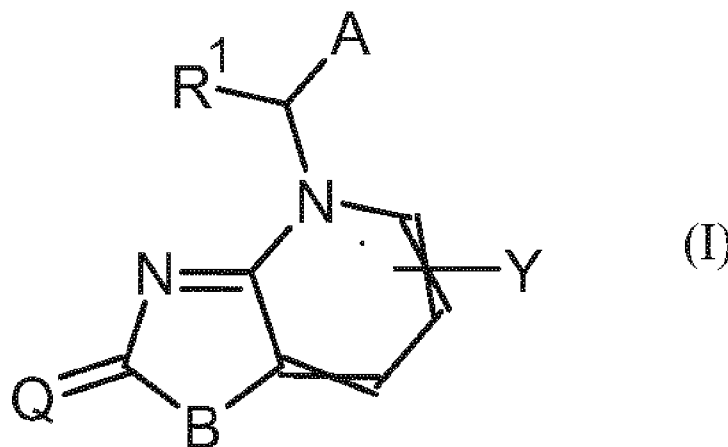
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/152741 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 498/04 (2006.01) A01N 43/90 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/058340
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
7. Mai 2012 (07.05.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11165556.9 10. Mai 2011 (10.05.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** JESCHKE, Peter [DE/DE]; Kalmüntener Str. 44a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). SCHINDLER, Michael [DE/DE]; Voiswinkeler Str. 76, 51467 Bergisch Gladbach (DE). WÖLFEL, Katharina [DE/DE]; Grenzstr. 16, 40764 Langenfeld (DE). EBBINGHAUS-KINTSCHER, Ulrich [DE/DE]; Wittbräuckerstr. 122, 44287 Dortmund (DE). VOERSTE, Arnd [DE/DE]; Mozartstr. 3-5, 50674 Köln (DE). MALSAM, Olga [DE/DE]; Vor dem Klosterhof 19, 51503 Rösath (DE). LÖSEL, Peter [GB/DE]; Am Schokker 5, 51371 Leverkusen (DE). GÖRGENS, Ulrich [DE/DE]; Festerstrasse 37, 40882 Ratingen (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH; Creative Campus Monheim, Geb. 4865, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** BICYCLIC (THIO)CARBONYLAMIDINES

(54) **Bezeichnung :** BICYCLISCHE (THIO)CARBONYLAMIDINE



(57) **Abstract:** The invention relates to bicyclic (thio)carbonylamidines of formula (I), in which Q, B, Y, R¹, and A are defined as in the description, to the production thereof, and to the use thereof to control plant pests and pests that occur in the field of veterinary medicine.

(57) **Zusammenfassung:** Bicyclische (Thio)carbonylamidine der Formel (I), in der Q, B, Y, R¹, und A wie in der Beschreibung definiert sind zur sowie deren Herstellung, und deren Verwendung zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und Schädlingen die auf dem Gebiet der Tiermedizin vorkommen.

WO 2012/152741 A1

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

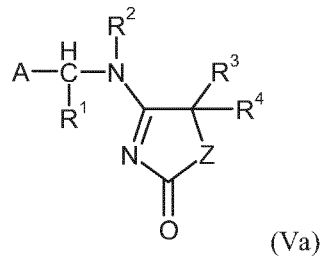
Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Bicyclische (Thio)carbonylamidine

Die Erfindung betrifft neue Verbindungen, deren Herstellung, und deren Verwendung zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und Schädlingen die auf dem Gebiet der Tiermedizin vorkommen.

Cyclische Carbonylamidine, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von insektiziden Verbindungen Verwendung finden, sind aus WO 2002/085870 A1 bekannt. WO 2002/085870 A1 beschreibt Verbindungen der folgenden, in Druckschrift als Formel (Va) bezeichneten Struktur:



in welcher

Z für O oder CH₂ steht;

10 A für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Hetaryl oder Heterocyclyl steht, insbesondere für Thiazolyl oder Pyridyl, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen (insbesondere Chlor) oder C₁-C₃-Alkyl (insbesondere Methyl); und R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl stehen.

Aus WO 2010/005692 A2 ist bekannt, dass gewisse cyclische Carbonylamidine, unter anderen solche die unter die allgemeine Formel (Va) wie in WO 2002/085870 A1 beschrieben fallen, eine biologische Aktivität aufweisen und dass diese zur Bekämpfung von Insekten verwendet werden können. WO 2010/005692 A2 beschreibt auch die Herstellung solcher Verbindungen.

Desweiteren sind in WO 2007/115647 A1 bicyclische Enamino(thio)carbonylverbindungen allgemein beschrieben, die eine insektizide Wirkung aufweisen sollen. In WO 2007/115647 A1 sind in detaillierter Weise Verbindungen beschrieben, in denen die Kohlenstoffatome des an das Furanon kondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringes nur zum Teil ungesättigt sind. Die Druckschrift offenbart keine Verbindungen in der kondensierte Ringe vollständig ungesättigt vorliegen.

Darüber hinaus ist aus der Patentschrift CH 461489 bekannt, dass bestimmte bicyclische Carbonylamidine, beispielsweise 4-(Fur-2-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on, 4-(Thien-2-ylmethyl)-oxazolo [4,5-b]pyridin-2(4H)-on oder 4-(Pyridin-2-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on, eine pharmazeutische Wirkung, nämlich eine analgetische, entzündungshemmende, antipyretische, spasmolytische und lokalanästhetische besitzen.

- 2 -

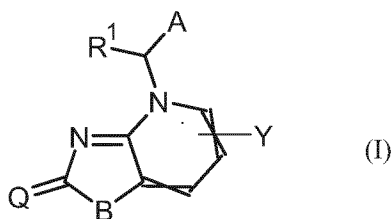
Da sich aber die ökologischen und ökonomischen Anforderungen an moderne Pflanzenbehandlungsmittel laufend erhöhen, beispielsweise was Selektivität und Aufwandmenge angeht, und außerdem z.B. Probleme mit Resistenzen auftreten können, besteht die ständige Aufgabe, neue Pflanzenbehandlungsmittel zu entwickeln, die zumindest in Teilbereichen Vorteile gegenüber den

5 Bekannten aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Bereitstellung von Verbindungen, die eine biologische Wirksamkeit, vorzugsweise insektizide Wirksamkeit, aufweisen.

Die Erfinder haben neue bicyclische (Thio)carbonylamidine gefunden, die eine gute biologische Aktivität aufweisen und auch sonst vorteilhaft sind.

10 Gegenstand der Anmeldung sind deshalb bicyclische (Thio)carbonylamidine der Formel (I),



in welcher

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht; bevorzugt steht Q für Sauerstoff;
- B für Sauerstoff, Schwefel, Methylen, Difluormethylen, oder gegebenenfalls substituierten Stickstoff
- 15 steht; bevorzugt steht B für Sauerstoff oder Methylen;
- Y für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Cyano, Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl,
- 20 C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy-carbonylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl; bevorzugt steht Y für Wasserstoff oder Halogen, insbesondere Fluor;
- R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht; bevorzugt steht R¹ für Wasserstoff;
- 25 A für einen Hetarylrest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl,

Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, wobei jeder dieser Hetarylreste mit mindestens einem Substituenten X substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl (bevorzugt C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Chloralkyl oder C₁-C₄-Fluorchloralkyl), C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Haloalkylthio (bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylthio, C₁-C₃-Chloralkylthio oder C₁-C₃-Fluorchloralkylthio), C₁-C₃-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Haloalkylsulfonyl (bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylsulfonyl, C₁-C₃-Chloralkylsulfonyl oder C₁-C₃-Fluorchlor-alkylsulfonyl), oder für Heterocyclyl aus der Reihe Tetrahydrofur-3-yl oder Tetrahydrothien-3-yl steht; **bevorzugt** steht A für Thiazol-5-yl, das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, für Isoxazol-5-yl das in 3-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder Cyan substituiert ist, für Oxazol-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder Cyan substituiert ist, für 1,2,5-Thiadiazol-3-yl oder für Tetrahydrofur-3-yl, Pyrid-3-yl das in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrimidin-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, Pyrazin-2-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist oder für Pyrid-3-yl das in 5-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Azido oder Cyan substituiert ist und in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist; **besonders** bevorzugt steht A für 6-Chlor-pyrid-3-yl, 6-Trifluormethyl-pyrid-3-yl, 6-Fluor-pyrid-3-yl, 6-Brom-pyrid-3-yl, 1,2,5- Thiadiazol-3-yl, 5-Methyl-pyrazin-2-yl, 2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methyl-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methoxy-1,3-thiazol-5-yl, 2-Brom-1,3-thiazol-5-yl, 3-Trifluormethyl-1,3-thiazol-5-yl, 3-Chlor-isoxazol-5-yl, 3-Methyl-isoxazol-5-yl, Tetrahydrofur-3-yl, 5,6-Difluor-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-chlor-pyrid-3-yl, 5,6-Dichlor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-brom-pyrid-3-yl, 5,6-Dibrom-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-brom-pyrid-3-yl oder 5-Difluormethyl-6-iod-pyrid-3-yl,

30 wobei die Unterstruktur für

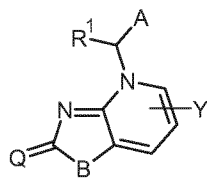


für ein System steht, das eventuell mindestens eine Doppelbindung beinhaltet, wobei die Bindung zwischen der gekreuzten Linie als Doppelbindung ausgeführt ist oder eine oder mehrere der gekreuzten Linien als Doppelbindung ausgestaltet ist,

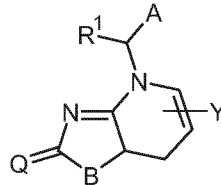
mit der Maßgabe, dass die aus CH 461 489 bekannte Verbindung 4-(2'-Pyridylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2-(4H)-on ausgenommen ist.

Die Doppelbindungen können auch konjugiert sein, wodurch ein aromatisches System gebildet wird.

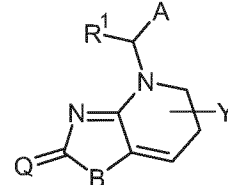
Gegenstand der Erfindung sind weiterhin bicyclische (Thio)carbonylamidine, mit einer der Formeln (I-a) bis (I-q), worin R^1 , A, Y, B und Q die in dieser Anmeldung genannten Bedeutungen haben:



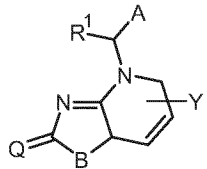
(I-a)



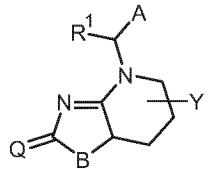
(I-b)



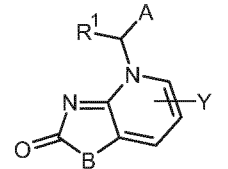
(I-c)



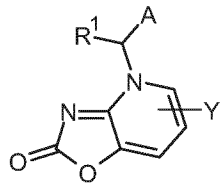
(I-d)



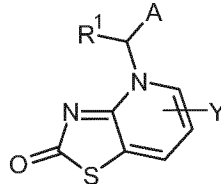
(I-e)



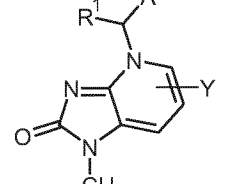
(I-f)



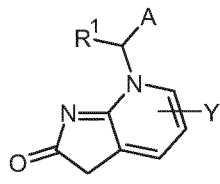
(I-g)



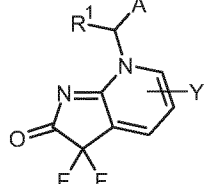
(I-h)



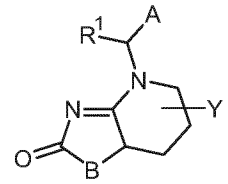
(I-i)



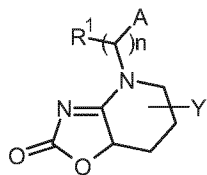
(I-j)



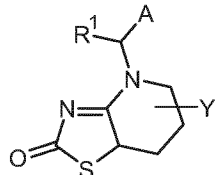
(I-k)



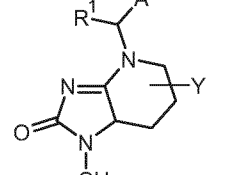
(I-l)



(I-m)

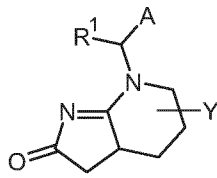


(I-n)

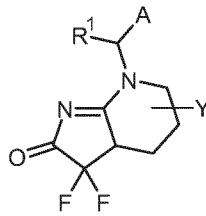


(I-o)

- 5 -



(I-p)



(I-q)

Erfindungsgemäß bevorzugt sind bicyclische (Thio)carbonylamidine der Formeln (I-a), (I-b), (I-c), (I-d) oder (I-e), in denen

R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht; R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff;

- 5 A für einen Hetarylrest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, wobei jeder dieser Hetarylreste mit mindestens
- 10 einem Substituenten X substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl (bevorzugt C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Chloralkyl oder C₁-C₄-Fluorchloralkyl), C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Haloalkylthio (bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylthio, C₁-C₃-Chloralkylthio oder C₁-C₃-Fluorchloralkylthio), C₁-C₃-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Haloalkylsulfonyl (bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylsulfonyl, C₁-C₃-Chloralkylsulfonyl oder C₁-C₃-Fluorchlor-alkylsulfonyl) oder für Heterocyclyl aus der Reihe Tetrahydrofur-3-yl oder Tetrahydrothien-3-yl steht; A steht bevorzugt für Pyrazin-2-yl, Thiazol-5-yl, Isoxazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, Tetrahydrofur-3-yl, Pyridyl oder Pyrimidinyl, die gegebenenfalls mit mindestens einem Substituenten X substituiert sind der ausgewählt ist aus
- 15 Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl; A steht besonders bevorzugt für Thiazol-5-yl, das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrid-3-yl das in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrimidin-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, Pyrazin-2-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist oder für Pyrid-3-yl das in 5-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Azido oder Cyan substituiert ist und in 6-
- 20 Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist; A ist weiterhin besonders bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus 6-Chlor-pyrid-3-yl, 6-Trifluormethyl-pyrid-3-yl, 6-Fluor-pyrid-3-yl, 6-Brom-pyrid-3-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 5-Methyl-pyrazin-2-yl, 2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methyl-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methoxy-1,3-thiazol-
- 25

- 5-yl, 2-Brom-1,3-thiazol-5-yl, 3-Trifluormethyl-1,3-thiazol-5-yl, 3-Chlor-isoxazol-5-yl, 3-Methyl-isoxazol-5-yl, Tetrahydrofuran-3-yl, 5,6-Difluor-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-chlor-pyrid-3-yl, 5,6-Dichlor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-brom-pyrid-3-yl, 5,6-Dibrom-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-brom-pyrid-3-yl und 5-Difluormethyl-6-iod-pyrid-3-yl;
- Y für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Cyano, Halogen (d.h. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy-carbonylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl; Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Halogenalkyl, oder Nitro; Y steht bevorzugt für Wasserstoff oder Halogen (insbesondere Fluor);
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht; Q steht bevorzugt für Sauerstoff; und
- B für Sauerstoff, Schwefel, Methylen, Difluormethylen, oder gegebenenfalls substituierten Stickstoff steht; B steht bevorzugt für Sauerstoff oder Methylen.

Erfindungsgemäß gleichermaßen bevorzugt sind bicyclische (Thio)carbonylamidine der Formeln (I-f) oder (I-l), in denen

- R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht; R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff;
- A für einen Hetarylrest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, wobei jeder dieser Hetarylreste mit mindestens einem Substituenten X substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl (bevorzugt C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Chloralkyl oder C₁-C₄-Fluorchloralkyl), C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Haloalkylthio

- 7 -

(bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylthio, C₁-C₃-Chloralkylthio oder C₁-C₃-Fluorchloralkylthio), C₁-C₃-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Haloalkylsulfonyl (bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylsulfonyl, C₁-C₃-Chloralkylsulfonyl oder C₁-C₃-Fluorchlor-alkylsulfonyl) oder für Heterocyclyl aus der Reihe Tetrahydrofuran-3-yl oder Tetrahydrothien-3-yl steht; A steht bevorzugt für Pyrazin-2-yl, Thiazol-5-yl, Isoxazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, Tetrahydrofuran-3-yl, Pyridyl oder Pyrimidinyl, die gegebenenfalls mit mindestens einem Substituenten X substituiert sind der ausgewählt ist aus Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl; A steht besonders bevorzugt für Thiazol-5-yl, das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrid-3-yl das in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrimidin-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, Pyrazin-2-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist oder für Pyrid-3-yl das in 5-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Azido oder Cyan substituiert ist und in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist; A ist weiterhin besonders bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus 6-Chlor-pyrid-3-yl, 6-Trifluormethyl-pyrid-3-yl, 6-Fluor-pyrid-3-yl, 6-Brom-pyrid-3-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 5-Methyl-pyrazin-2-yl, 2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methyl-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methoxy-1,3-thiazol-5-yl, 2-Brom-1,3-thiazol-5-yl, 3-Trifluormethyl-1,3-thiazol-5-yl, 3-Chlor-isoxazol-5-yl, 3-Methyl-isoxazol-5-yl, Tetrahydrofuran-3-yl, 5,6-Difluor-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-chlor-pyrid-3-yl, 5,6-Dichlor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-brom-pyrid-3-yl, 5,6-Dibrom-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-brom-pyrid-3-yl und 5-Difluormethyl-6-iod-pyrid-3-yl;

Y für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Cyano, Halogen (d.h. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy-carbonylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkyl-carbonyl und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl; Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Halogenalkyl, oder Nitro; Y steht bevorzugt für Wasserstoff oder Halogen, beispielsweise Fluor; und

B für Sauerstoff, Schwefel, Methylen, Difluormethylen, oder gegebenenfalls substituierten Stickstoff steht; B steht bevorzugt für Sauerstoff oder Methylen in Verbindungen der Formel (I-l) und B steht bevorzugt für Sauerstoff in Verbindungen der Formel (I-f).

Erfindungsgemäß weiterhin gleichermaßen bevorzugt sind bicyclische (Thio)carbonylamidine der Formeln (I-g), (I-h), (I-i), (I-j), (I-k), (I-m), (I-n), (I-o), (I-p) oder (I-q), in denen

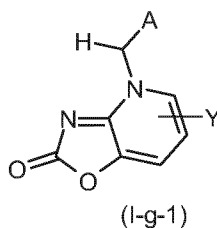
R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht; R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff;

A für einen Hetarylrest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, wobei jeder dieser Hetarylreste mit mindestens einem Substituenten X substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl (bevorzugt C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Chloralkyl oder C₁-C₄-Fluorchloralkyl), C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Haloalkylthio (bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylthio, C₁-C₃-Chloralkylthio oder C₁-C₃-Fluorchloralkylthio), C₁-C₃-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Haloalkylsulfonyl (bevorzugt C₁-C₃-Fluoralkylsulfonyl, C₁-C₃-Chloralkylsulfonyl oder C₁-C₃-Fluorchlor-alkylsulfonyl) oder für Heterocyclyl aus der Reihe Tetrahydrofur-3-yl oder Tetrahydrothien-3-yl; A steht bevorzugt für Pyrazin-2-yl, Thiazol-5-yl, Isoxazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, Tetrahydrofur-3-yl, Pyridyl oder Pyrimidinyl, die gegebenenfalls mit mindestens einem Substituenten X substituiert sind der ausgewählt ist aus Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl; A steht besonders bevorzugt für Thiazol-5-yl, das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrid-3-yl das in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrimidin-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, Pyrazin-2-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist oder für Pyrid-3-yl das in 5-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Azido oder Cyan substituiert ist und in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist; A ist weiterhin besonders bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus 6-Chlor-pyrid-3-yl, 6-Trifluormethyl-pyrid-3-yl, 6-Fluor-pyrid-3-yl, 6-Brom-pyrid-3-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 5-Methyl-pyrazin-2-yl, 2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methyl-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methoxy-1,3-thiazol-5-yl, 2-Brom-1,3-thiazol-5-yl, 3-Trifluormethyl-1,3-thiazol-5-yl, 3-Chlor-isoxazol-5-yl, 3-Methyl-isoxazol-5-yl, Tetrahydrofur-3-yl, 5,6-Difluor-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-chlor-pyrid-3-yl, 5,6-Dichlor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-

brom-pyrid-3-yl, 5,6-Dibrom-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-brom-pyrid-3-yl und 5-Difluormethyl-6-iod-pyrid-3-yl;

- 5 Y für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Cyano, Halogen (d.h. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy-carbonylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl; Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Halogenalkyl, oder Nitro; Y steht bevorzugt für Wasserstoff oder Halogen, wie beispielsweise Fluor.

- 15 Erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sind bicyclische (Thio)carbonylamidine der folgenden Formel (I-g-1),



in der

- Y für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Cyano, Halogen (d.h. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy-carbonylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl; Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Halogenalkyl, oder Nitro; Y steht bevorzugt für Wasserstoff oder Halogen, beispielsweise Fluor; und
- A für Heteraryl steht, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus 6-Chlor-pyrid-3-yl, 6-Trifluormethyl-pyrid-3-yl, 6-Fluor-pyrid-3-yl, 6-Brom-pyrid-3-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 5-

- 10 -

Methyl-pyrazin-2-yl, 2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl, 2-Brom-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methyl-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methoxy-1,3-thiazol-5-yl, 2-Trifluormethyl-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methyl-oxazol-5-yl, 2-Chlor-oxazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 5-Chlor-1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 5-Chlor-1,2,3-Thiadiazol-4-yl, 3-Chlor-isoxazol-5-yl, 3-Brom-isoxazol-5-yl, 3-Methyl-isoxazol-5-yl, 3-Trifluormethyl-isoxazol-5-yl, (R,S)-tetrahydrofuran-3-yl, (R,S)-tetrahydrothien-3-yl, 6-Fluor-pyridin-3-yl, 6-Chlor-pyridin-3-yl, 6-Brom-pyridin-3-yl, 6-Iod-pyridin-3-yl, 6-Trifluormethyl-pyridin-3-yl, 6-Methyl-pyridin-3-yl, 2-Chlor-pyrimidin-5-yl, 2-Methyl-pyrimidin-5-yl, 5-Fluor-6-chlor-pyrid-3-yl, 5,6-Dichlor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-Chlor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-iod-pyrid-3-yl und 2-Chlor-pyrazin-5-yl.

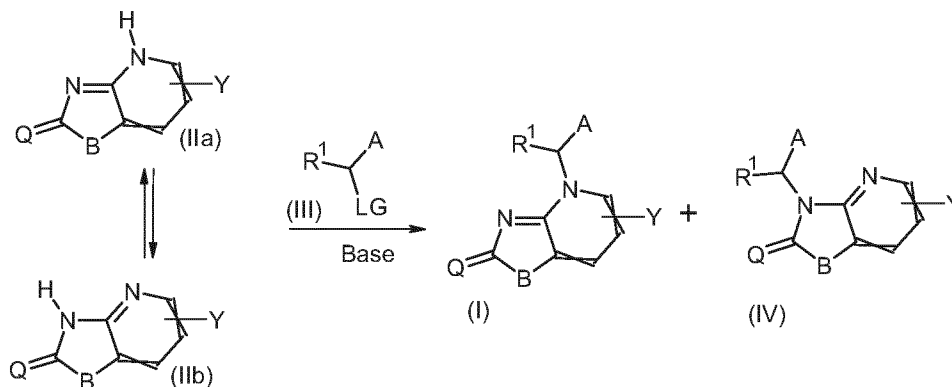
10

Die erfindungsgemäßen bicyclischen (Thio)carbonylamidine können in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder als optisch aktive Isomere oder entsprechende Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Diese Stereoisomere sind beispielsweise Enantiomere, Diastereomere, Atropisomere oder geometrische Isomere. Die Erfindung umfasst somit reine Stereoisomere als auch beliebige Gemische dieser Isomere.

Die erfindungsgemäßen bicyclischen (Thio)carbonylamidine können gegebenenfalls in verschiedenen polymorphen Formen oder als Mischung verschiedener polymorpher Formen vorliegen. Sowohl die reinen Polymorphe als auch die Polymorphgemische sind Gegenstand der Erfindung und können erfindungsgemäß verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen bicyclischen (Thio)carbonylamidine der Formel (I) können nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Eine mögliche Herstellungsart ist in Reaktionsschema 1 beschrieben, die gleichfalls Gegenstand der Erfindung ist.

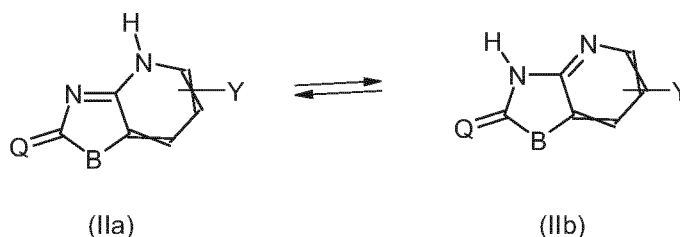
Reaktionsschema 1



- 11 -

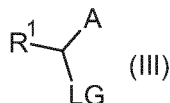
Im Reaktionsschema 1 sind die Gruppen R^1 , A, Y, Q und B wie in dieser Anmeldung definiert und LG bedeutet Abgangsgruppe, insbesondere Halogen, OTosyl, OMesyl, N-Morpholino.

Somit bezieht sich die Erfindung auch auf ein Verfahren zur Herstellung von bicyclischen (Thio)carbonylamidinen der Formel (I), in der R^1 , A, Y, Q und B die vorgenannten Bedeutungen haben, insbesondere die im Zusammenhang mit Verbindungen der Unterstruktur (I-a), (I-b), (I-c), (I-d) oder (I-e) genannten Bedeutungen haben, das die Umsetzung einer Verbindung der Formel (IIa) und/oder (IIb), (allgemein als Verbindung der Formel (II) bezeichnet),



in denen Q, B und Y die für die Verbindungen der Formel (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d) und (I-e) genannten Bedeutungen haben,

mit einer Verbindung der Formel (III)



in der

R^1 , und A die für die Verbindungen der Formel (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d) und (I-e), (I-f), (I-g), (I-h), (I-i), (I-j), (I-k), (I-l), (I-m), (I-n), (I-o), (I-p), und (I-q) genannten Bedeutungen haben, und

LG für eine gegebenenfalls *in-situ* erzeugte nucleofuge Abgangsgruppe steht, insbesondere Halogen, (Chlor, Brom, Iod), OTosyl, OMesyl, N-Morpholino.

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels umfasst.

Als Verdünnungsmittel (Lösungsmittel) zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Erfindungsgemäß besonders geeignete Verdünnungsmittel sind zum Beispiel Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, wie Tetraethylen, Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Trichlorbenzol; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol; Ether wie Ethylpropylether, Methyl-tert-butylether, n-Butylether, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether, Dimethylether,

Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Ethylenglycoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dichlordiethylether und Polyether des Ethylenoxids und/oder Propylenoxids; Amine wie Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Tributylamin, N-Methylmorpholin, Pyridin und Tetramethylendiamin; Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril sowie Verbindungen wie Tetrahydrothiophendioxid und Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Benzylmethylsulfoxid, Diisobutylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Diisoamylsulfoxid; Sulfone wie dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diphenyl-, Dihexyl-, Methylethyl-, Ethylpropyl-, Ethylisobutyl- und Pentamethylensulfon; aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan und technische Kohlenwasserstoffe; beispielsweise sogenannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich beispielsweise von 40°C bis 250°C, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedeintervalles von 70°C bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Petrolether, Ligroin, Octan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, Xylol; Ester wie Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Isobutylacetat, sowie Dimethyl-, Dibutyl-, Ethylencarbonat; Amide wie Hexamethylenphosphorsäuretriamid, Formamid, N-Methyl-formamid, N,N-Dimethyl-formamid, N,N-Dipropyl-formamid, N,N-Dibutyl-formamid, N-Methyl-pyrrolidin, N-Methyl-caprolactam, 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidin, Octylpyrrolidon, Octylcaprolactam, 1,3-Dimethyl-2-imidazolindion, N-Formyl-piperidin, N,N'-1,4-Diformyl-piperazin; Ketone wie Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Methylbutylketon. Für das erfindungsgemäße Verfahren können auch Gemische der genannten Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Bevorzugte Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Amide, Formamid, N-Methyl-formamid, N,N-Dimethyl-formamid, N,N-Dipropyl-formamid, N,N-Dibutyl-formamid, N-Methyl-pyrrolidin, insbesondere N,N-Dimethyl-formamid.

Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut rührbar bleibt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden pro Mol Verbindung der allgemeinen Formel (II) etwa 0,3 bis etwa 4,0 Mol, bevorzugt etwa 0,7 bis etwa 3,0 Mol, besonders bevorzugt etwa 0,9 bis etwa 1,5 Mol an Verbindung der Formel (III) eingesetzt.

Als basische Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle geeigneten Säurebindemittel allein oder als Mischung eingesetzt werden. Geeignete Säurebindemittel sind zum Beispiel Halogenide, Hydroxide, Hydride, Oxide und Carbonate des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums und Bariums, insbesondere Carbonate und Halogenide von Alkalimetallen, insbesondere des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, oder basische Verbindungen wie

Amidinbasen oder Guanidinbasen wie 7-Methyl-1,5,7-triaza-bicyclo(4.4.0)dec-5-en (MTBD); Diazabicyclo(4.3.0) nonen (DBN), Diazabicyclo (2.2.2)octan (DABCO), 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undecen (DBU), Cyclo-hexyltetra-butyl-guanidin (CyTBG), Cyclohexyltetramethylguanidin (CyTMG), N,N,N,N-Tetramethyl-1,8-naphthalindiamin, Pentamethylpiperidin, oder tertiäre Amine wie

5 Triethylamin, Trimethylamin, Tribenzylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-toluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N-Methyl-pyrrolidin, N-Methyl-piperidin, N-Methyl-imidazol, N-Methyl-pyrazol, N-Methyl-morpholin, N-Methyl-hexamethyldiamin, Pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, chinolin, α -Picolin, β -Picolin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetra-

10 methyldiamin, N,N',N'-Tetraethyldiamin, Chinoxalin, N-Propyl-diisopropylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, N,N'-Dimethyl-cyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin oder Triethyldiamin. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Natriumhalogenid (z. B. NaCl, NaF, NaI, NaBr), Kaliumhalogenid (KCl, KF, KI, KBr), Cäsiumhalogenid (CsCl, CsF, CsI, CsBr) und Mischungen davon. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch

15 aus Cäsiumcarbonat und Cäsiumiodid.

Die Reaktionsdauer beträgt im Allgemeinen 10 Minuten bis 72 Stunden. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen im Bereich von -10°C bis $+200^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von $+10^{\circ}\text{C}$ bis 120°C , besonders bevorzugt von $+10^{\circ}\text{C}$ bis 40°C , ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur (d.h. um die 20°C).

Es kann grundsätzlich unter Normaldruck gearbeitet werden. Vorzugsweise arbeitet man bei

20 Normaldruck oder bei erhöhtem Druck z. B. von etwa 2 bis 15 bar und gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre (z. B. Stickstoff, Helium oder Argon).

Nach vollendeter Umsetzung wird der gesamte Reaktionsansatz eingeeengt, d.h. das Lösungsmittel (destillativ) entfernt und der Reaktionsansatz nach üblicher Weise (z. B. wässrig) aufgearbeitet. Die nach Aufarbeitung anfallenden Produkte lassen sich in üblicher Weise durch Umkristallisieren,

25 Vakuumdestillation oder Säulenchromatographie reinigen (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Wenn nichts anderes angegeben, so sind die hier verwendeten allgemeinen Begriffe wie folgt definiert:

Sofern nichts anderes angegeben, wird unter dem Begriff „Alkyl“, entweder in Alleinstellung oder aber in Kombination mit weiteren Begriffen, wie beispielsweise Halogenalkyl, Alkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylamino, Alkylcarbonylamino,

30 Alkylcarbonyl, oder als Vorsilbe "Alk" in Kombination mit weiteren Begriffen, wie beispielsweise Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonylamino, im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Rest einer gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppe mit der entsprechenden Anzahl an Kohlenstoffatomen verstanden, der verzweigt oder unverzweigt sein kann. Beispiele für C_1 - C_6 -Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-

Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, und Hexyl.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter durch Halogen substituierte Reste, beispielsweise
5 Halogenalkyl, einfach oder mehrfach bis zur maximal möglichen Substituentenzahl halogenierte Reste
verstanden. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein.
Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Beispiele für durch Halogen substituierte Reste
sind Chlormethyl, Brommethoxy, Dichlormethylthio, Trichlormethyl, Fluormethyl, Chlorfluormethyl,
Dichlorfluormethyl, Trifluormethyl, 2,2-Difluorethyl, Difluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy.

10 Beispiele für C₁-C₄ Fluoralkyl sind CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂CF₃, CH₂CHF₂, CH₂CH₂F, CHF₂CF₃,
CHFCHF₂, CHFCH₂F, CHF₂CF₃, CF₂CF₃, CF₂CHF₂, CF₂CH₂F, und CF₂CF₃.

Beispiele für C₁-C₄ Chloralkyl sind CCl₃, CHCl₂, CH₂Cl, CCl₃CCl₂, CH₂CCl₃, CH₂CHCl₂, CH₂CH₂Cl,
CHClCCl₃, CHClCHCl₂, CHClCH₂Cl, CHClCCl₃, CCl₂CCl₃, CCl₂CHCl₂, CCl₂CH₂Cl, und CCl₂CCl₃.

Sofern nichts anderes angegebene, bezieht sich der Begriff "Heteroaryl" oder "Hetaryl" auf aromatische
15 Ringssysteme, die mindestens ein Heteroatom, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff, oder Schwefel beinhalten.
Erfindungsgemäße Heteroaryle sind unter anderem Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Tetrazol,
Oxazol, Isoxazol, Thiazol, Isothiazol, Oxadiazol, Thiadiazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, und
Pyrazin. Die Heteraryle können mit geeigneten Substituenten substituiert sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei einer
20 Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger
Warmblütertoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen,
zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von
tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, Helminthen, Nematoden und Mollusken,
25 die in der Landwirtschaft, im Gartenbau, bei der Tierzucht, in Forsten, in Gärten und
Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie
können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und
resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten
Schädlingen gehören:

30 Schädlinge aus dem Stamm: Arthropoda, insbesondere aus der Klasse der Arachnida z.B. Acarus spp.,
Aceria sheldoni, Aculops spp., Aculus spp., Amblyomma spp., Amphitetranychus viennensis, Argas

spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Centruroides* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides pteronyssius*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermacentor* spp., *Eotetranychus* spp., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Halotydeus destructor*, *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus* spp., *Loxosceles* spp., *Metatetranychus*
 5 spp., *Nuphessa* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Ornithonyssus* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus*
 spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vaejovis* spp., *Vasates lycopersici*.

Aus der Ordnung der Anoplura (Phthiraptera) z.B. *Damalinea* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus*
 10 spp., *Pediculus* spp., *Ptirus pubis*, *Trichodectes* spp..

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

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Acalymma vittatum*, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp.,
Agelastica alni, *Agriotes* spp., *Alphitobius diaperinus*, *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*,
Anoplophora spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apion* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp.,
 15 *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Cassida* spp., *Cerotoma trifurcata*, *Ceutorrhynchus*
 spp., *Chaetocnema* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*,
Ctenicera spp., *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Cylindrocopturus* spp., *Dermestes* spp.,
Diabrotica spp., *Dichocrocis* spp., *Diloboderus* spp., *Epilachna* spp., *Epitrix* spp., *Faustinus* spp.,
Gibbium psylloides, *Hellula undalis*, *Heteronychus arator*, *Heteronyx* spp., *Hylamorpha elegans*,
 20 *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypothenemus* spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Lema* spp.,
Leptinotarsa decemlineata, *Leucoptera* spp., *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Luperodes* spp.,
Lyctus spp., *Megascelis* spp., *Melanotus* spp., *Meligethes aeneus*, *Melolontha* spp., *Migdolus* spp.,
Monochamus spp., *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus*
surinamensis, *Oryzaphagus oryzae*, *Otiorrhynchus* spp., *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*,
 25 *Phyllophaga* spp., *Phyllotreta* spp., *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Prostephanus truncatus*,
Psylliodes spp., *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus* spp., *Sphenophorus*
 spp., *Stegobium paniceum*, *Sternechus* spp., *Symphyletes* spp., *Tanymecus* spp., *Tenebrio molitor*,
Tribolium spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp..

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

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

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Agromyza* spp., *Anastrepha* spp., *Anopheles* spp.,
Asphondylia spp., *Bactrocera* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*,
Chironomus spp., *Chrysomya* spp., *Chrysops* spp., *Cochliomyia* spp., *Contarinia* spp., *Cordylobia*

anthropophaga, *Culex* spp., *Culicoides* spp., *Culiseta* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dasyneura* spp., *Delia* spp., *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., *Echinocnemus* spp., *Fannia* spp., *Gasterophilus* spp., *Glossina* spp., *Haematopota* spp., *Hydrellia* spp., *Hylemyia* spp., *Hyppobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Lutzomia* spp., *Mansonia* spp., *Musca* spp., *Nezara* spp., *Oestrus* spp.,
 5 *Oscinella frit*, *Pegomyia* spp., *Phlebotomus* spp., *Phorbia* spp., *Phormia* spp., *Prodiplosis* spp., *Psila rosae*, *Rhagoletis* spp., *Sarcophaga* spp., *Simulium* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tetanops* spp., *Tipula* spp..

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Boisea* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Collaria* spp., *Creontiades dilutus*,
 10 *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeltis* spp., *Horcias nobilellus*, *Leptocoris* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*, *Monalonion atratum*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus* spp., *Pseudacysta perseae*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp..

15 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Acyrtosipon* spp., *Acrogonia* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonosцена* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carneocephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*,
 20 *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccoxymylus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus* spp., *Dialeurodes* spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Ferrisia* spp., *Geococcus coffeae*, *Hieroglyphus* spp., *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*,
 25 *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva* spp., *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp., *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis*, *Phenacoccus* spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., *Protopulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidiotus* spp., *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspis articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp.,
 30 *Toxoptera* spp., *Trialeurodes* spp., *Trioza* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*, *Zyginia* spp..

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Acromyrmex* spp., *Athalia* spp., *Atta* spp., *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis invicta*, *Tapinoma* spp., *Vespa* spp..

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Coptotermes* spp., *Cornitermes cumulans*, *Cryptotermes* spp.,
5 *Incisitermes* spp., *Microtermes obesi*, *Odontotermes* spp., *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Acronicta major*, *Adoxophyes* spp., *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama* spp., *Amyelois transitella*, *Anarsia* spp., *Anticarsia* spp., *Argyroproce* spp., *Barathra brassicae*, *Borbo cinnara*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Busseola* spp., *Cacoecia* spp.,
10 *Caloptilia theivora*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Carposina niponensis*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Cnephasia* spp., *Conopomorpha* spp., *Conotrachelus* spp., *Copitarsia* spp., *Cydia* spp., *Dalaca noctuides*, *Diaphania* spp., *Diatraea saccharalis*, *Earias* spp., *Ecdytolopha aurantium*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eldana saccharina*, *Ephestia* spp., *Epinotia* spp., *Epiphyas postvittana*, *Etiella* spp., *Eulia* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Gracillaria* spp., *Grapholitha* spp., *Hedylepta* spp.,
15 *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp., *Hofmannophila pseudospretella*, *Homoeosoma* spp., *Homona* spp., *Hyponomeuta padella*, *Kakivoria flavofasciata*, *Laphygma* spp., *Laspeyresia molesta*, *Leucinodes orbonalis*, *Leucoptera* spp., *Lithocolletis* spp., *Lithophane antennata*, *Lobesia* spp., *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma neustria*, *Maruca testulalis*, *Mamestra brassicae*, *Mocis* spp., *Mythimna separata*, *Nymphula* spp., *Oiketicus* spp., *Oria* spp., *Orthaga* spp., *Ostrinia* spp., *Oulema oryzae*,
20 *Panolis flammea*, *Parnara* spp., *Pectinophora* spp., *Perileucoptera* spp., *Phthorimaea* spp., *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp., *Pieris* spp., *Platynota stultana*, *Plodia interpunctella*, *Plusia* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Prodenia* spp., *Protoparce* spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Rachiplusia nu*, *Schoenobius* spp., *Scirpophaga* spp., *Scotia segetum*, *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Stathmopoda* spp., *Stomopteryx subsecivella*,
25 *Synanthedon* spp., *Tecia solanivora*, *Thermesia gemmatalis*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix* spp., *Trichophaga tapetzella*, *Trichoplusia* spp., *Tuta absoluta*, *Virachola* spp..

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Dichroplus* spp., *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta* spp., *Pulex irritans*, *Schistocerca gregaria*, *Supella longipalpa*.

30 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ceratophyllus* spp., *Ctenocephalides* spp., *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp..

- 18 -

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Anaphothrips obscurus, Baliothrips biformis, Drepanothrips reuteri, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., Heliothrips spp., Hercinothrips femoralis, Rhipiphorothrips cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips cardamoni, Thrips spp..

5 Aus der Ordnung der Zygentoma (= Thysanura), for example, Lepisma saccharina, Thermobia domestica.

z.B. Lepisma saccharina, Thermobia domestica.

Schädlinge aus dem Stamm: Mollusca, insbesondere aus der Klasse der Bivalvia, z.B. Dreissena spp.

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

10 Tierparasiten aus den Stämmen: Plathelminthes und Nematoda, insbesondere aus der Klasse der Helminthen z.B. Ancylostoma duodenale, Ancylostoma ceylanicum, Ancylostoma braziliensis, Ancylostoma spp., Ascaris spp., Brugia malayi, Brugia timori, Bunostomum spp., Chabertia spp., Clonorchis spp., Cooperia spp., Dicrocoelium spp., Dictyocaulus filaria, Diphylobothrium latum, Dracunculus medinensis, Echinococcus granulosus, Echinococcus multilocularis, Enterobius
15 vermicularis, Fasciola spp., Haemonchus spp., Heterakis spp., Hymenolepis nana, Hyostrongylus spp., Loa Loa, Nematodirus spp., Oesophagostomum spp., Opisthorchis spp., Onchocerca volvulus, Ostertagia spp., Paragonimus spp., Schistosomen spp, Strongyloides fuelleborni, Strongyloides stercoralis, Strongyloides spp., Taenia saginata, Taenia solium, Trichinella spiralis, Trichinella nativa, Trichinella britovi, Trichinella nelsoni, Trichinella pseudopsiralis, Trichostrongylus spp., Trichuris
20 trichuria, Wuchereria bancrofti.

Pflanzenschädlinge aus dem Stamm: Nematoda, d.h. pflanzenparasitäre Nematoden, insbesondere Aphelenchoides spp., Bursaphelenchus spp., Ditylenchus spp., Globodera spp., Heterodera spp., Longidorus spp., Meloidogyne spp., Pratylenchus spp., Radopholus similis, Trichodorus spp., Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp..

25 Subphylum: Protozoa

Weiterhin lassen sich Protozoen, wie Eimeria, bekämpfen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können aber auch eingesetzt werden, um die Pflanze gegen biotische Stressfaktoren und/oder abiotischen Stress zu schützen oder um das Pflanzenwachstum zu steigern. Gleichfalls können die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Steigerung der pflanzeigenen

30 Abwehrkräfte (Pathogenabwehr in Pflanzen) eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination mit anderen agrochemisch wirksamen Stoffen eingesetzt werden, hierzu zählen alle bekannten Insektizide, Fungizide, Herbizide oder Safener. Gleichfalls können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in Kombination mit Mitteln oder Verbindungen der Signaltechnologie eingesetzt werden, wodurch z.B. eine bessere
5 Besiedlung mit Symbionten, wie zum Beispiel Rhizobien, Mycorrhiza und/oder endophytischen Bakterien, stattfindet und/oder es zu einer optimierten Stickstofffixierung kommt.

In der vorliegenden Anmeldung werden die Ausdrücke "Wirkstoff" und "erfindungsgemäße Verbindung" synonym verwendet.

Die Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt
10 direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, (Ver-) Spritzen, (Ver-)Sprühen, Berieseln, Verdampfen, Zerstäuben, Vernebeln, (Ver-)Streuen, Verschäumen, Bestreichen, Verstreichen, Injizieren, Gießen (drenchen), Tröpfchenbewässerung und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Saatgut, weiterhin durch Trockenbeizen, Nassbeizen, Schlämmebeizen, Inkrustieren, ein- oder mehrschichtiges Umhüllen
15 usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren.

Eine bevorzugte direkte Behandlung der Pflanzen ist die Blattapplikation, d.h. mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung wird auf das Blattwerk aufgebracht, wobei die Behandlungsfrequenz und die Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings abgestimmt ist.

20 Bei systemisch wirksamen Verbindungen gelangen die erfindungsgemäße Verbindung über das Wurzelwerk in die Pflanzen. Die Behandlung der Pflanzen erfolgt dann durch Einwirkung der erfindungsgemäßen Verbindung auf den Lebensraum der Pflanze. Das kann beispielsweise durch Drenchen, Einmischen in den Boden oder die Nährlösung sein. Zum Beispiel wird der Standort der Pflanze (z.B. Boden oder hydroponische Systeme) mit einer flüssigen Form der erfindungsgemäßen
25 Verbindung getränkt, oder der Boden in dem die Pflanze wächst mit einer festen Form der erfindungsgemäßen Verbindung (z.B. in Form eines Granulats) behandelt (z.B. einbringen des Granulats in den Standort der Pflanze). Bei Wasserreiskulturen kann das auch durch Zudosieren der Erfindung in einer festen Anwendungsform (z.B. als Granulat) in ein überflutetes Reisfeld sein

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden
30 hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch

Sortenschutzrechte schützbarer oder nicht schützbarer Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch
5 Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltene Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden
10 transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen
15 Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Selbstverständlich kann auch Saatgut einer konventionellen oder gentechnisch veränderten Pflanze oder gentechnisch verändertes Saatgut mit geeigneten Methoden unter Verwendung geeigneter
20 Beizformulierungen mit der erfindungsgemäßen Verbindung behandelt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formulierungen und daraus bereitete Anwendungsformen als Pflanzenschutzmittel und/oder Schädlingsbekämpfungsmittel sind z. B. Drench-, Drip- und Spritzbrühen, umfassend mindestens einen der erfindungsgemäßen Verbindungen. Gegebenenfalls
25 enthalten die Anwendungsformen weitere Pflanzenschutzmittel und/oder Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder die Wirkung verbessernde Adjuvantien wie Penetrationsförderer, z. B. vegetative Öle wie beispielsweise Rapsöl, Sonnenblumenöl, Mineralöle wie beispielsweise Paraffinöle, Alkylester vegetativer Fettsäuren wie beispielsweise Rapsöl- oder Sojaölmethylester oder Alkanol-alkoxylate und/oder Spreitmittel wie beispielsweise Alkylsiloxane und/oder Salze z.B. organische oder
anorganische Ammonium- oder Phosphoniumsalze wie beispielsweise Ammoniumsulfat oder
30 Diammonium-hydrogenphosphat und/oder die Retention fördernde Mittel wie z. B. Dioctylsulfosuccinat oder Hydroxypropyl-guar Polymere und/oder Humectants wie z.B. Glycerin und/oder Dünger wie beispielsweise Ammonium-, Kalium- oder Phosphor-enthaltende Dünger.

Übliche Formulierungen sind beispielsweise wasserlösliche Flüssigkeiten (SL), Emulsionskonzentrate (EC), Emulsionen in Wasser (EW), Suspensionskonzentrate (SC, SE, FS, OD), in Wasser dispergierbare

Granulate (WG), Granulate (GR) und Kapselkonzentrate (CS); diese und weitere mögliche Formuliertypen sind beispielsweise durch Crop Life International und in Pesticide Specifications, Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides, FAO Plant Production and Protection Papers – 173, prepared by the FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Specifications, 2004, ISBN: 9251048576 beschrieben. Gegebenenfalls enthalten die Formulierungen neben einem oder
5 mehreren erfindungsgemäßen Wirkstoffen weitere agrochemische Wirkstoffe.

Vorzugsweise handelt es sich um Formulierungen oder Anwendungsformen, welche Hilfsstoffe wie beispielsweise Streckmittel, Lösemittel, Spontanitätsförderer, Trägerstoffe, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Frostschutzmittel, Biozide, Verdicker und/oder weitere Hilfsstoffe wie beispielsweise
10 Adjuvantien enthalten. Ein Adjuvant in diesem Kontext ist eine Komponente, die die biologische Wirkung der Formulierung verbessert, ohne dass die Komponente selbst eine biologische Wirkung hat. Beispiele für Adjuvantien sind Mittel, die die Retention, das Spreitverhalten, das Anhaften an der Blattoberfläche oder die Penetration fördern.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit
15 Hilfsstoffen wie beispielsweise Streckmitteln, Lösemitteln und/oder festen Trägerstoffen und/oder weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise oberflächenaktive Stoffe. Die Herstellung der Formulierungen erfolgt entweder in geeigneten Anlagen oder auch vor oder während der Anwendung.

Als Hilfsstoffe können solche Stoffe Verwendung finden, die geeignet sind, der Formulierung des Wirkstoffs oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen (wie z.B.
20 gebrauchsfähigen Pflanzenschutzmitteln wie Spritzbrühen oder Saatgutbeizen) besondere Eigenschaften, wie bestimmte physikalische, technische und/oder biologische Eigenschaften zu verleihen.

Als Streckmittel eignen sich z.B. Wasser, polare und unpolare organische chemische Flüssigkeiten z.B. aus den Klassen der aromatischen und nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe (wie Paraffine, Alkylbenzole, Alkyl-naphthaline, Chlorbenzole), der Alkohole und Polyole (die ggf. auch substituiert,
25 verethert und/oder verestert sein können), der Ketone (wie Aceton, Cyclohexanon), Ester (auch Fette und Öle) und (Poly-)Ether, der einfachen und substituierten Amine, Amide, Lactame (wie N-Alkylpyrrolidone) und Lactone, der Sulfone und Sulfoxide (wie Dimethylsulfoxid).

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösemittel als Hilfslösemittel verwendet werden. Als flüssige Lösemittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten
30 wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton,

- 22 -

Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösemittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Wasser.

Grundsätzlich können alle geeigneten Lösemittel verwendet werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte
5 aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Chlorbenzol, Chlorethylen, oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Cyclohexan, Paraffine, Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösemittel wie Dimethylsulfoxid sowie Wasser.

10 Grundsätzlich können alle geeigneten Trägerstoffe eingesetzt werden. Als Trägerstoffe kommen insbesondere infrage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehl, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und natürliche oder synthetische Silikate, Harze, Wachse und /oder feste Düngemittel. Mischungen solcher Trägerstoffe können ebenfalls verwendet werden. Als
15 Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Papier, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel.

Auch verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Lösemittel können eingesetzt werden. Insbesondere
20 eignen sich solche Streckmittel oder Trägerstoffe, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

Beispiele für Emulgier- und/oder Schaum erzeugende Mittel, Dispergiermittel oder Benetzungsmittel mit ionischen oder nicht-ionischen Eigenschaften oder Mischungen dieser oberflächenaktiven Stoffe
25 sind Salze von Polyacrylsäure, Salze von Lignosulphonsäure, Salze von Phenolsulphonsäure oder Naphthalinsulphonsäure, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder mit Fettsäuren oder mit Fettaminen, mit substituierten Phenolen (vorzugsweise Alkylphenole oder Arylphenole), Salze von Sulphobernsteinsäureestern, Taurinderivate (vorzugsweise Alkyltaurate), Phosphorsäureester von polyethoxylierten Alkoholen oder Phenole, Fettsäureester von Polyolen und Derivate der Verbindungen
30 enthaltend Sulphate, Sulphonate und Phosphate, z.B. Alkylarylpolyglycoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate, Eiweißhydrolysate, Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose. Die Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz ist vorteilhaft, wenn einer der Wirkstoff und/oder einer der inerten Trägerstoffe nicht in Wasser löslich ist und wenn die Anwendung in Wasser erfolgt.

Als weitere Hilfsstoffe können in den Formulierungen und den daraus abgeleiteten Anwendungsformen Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe wie Alizarin, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Nähr- und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink vorhanden sein.

- 5 Weiterhin enthalten sein können Stabilisatoren wie Kältestabilisatoren, Konservierungsmittel, Oxidationsschutzmittel, Lichtschutzmittel oder andere die chemische und / oder physikalische Stabilität verbessernde Mittel. Weiterhin enthalten sein können schaum erzeugende Mittel oder Entschäumer.

Ferner können die Formulierungen und daraus abgeleiteten Anwendungsformen als zusätzliche Hilfsstoffe auch Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige
10 oder latexförmige Polymere enthalten wie Gummiarabikum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat sowie natürliche Phospholipide wie Kephalline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Hilfsstoffe können mineralische und vegetabile Öle sein.

Gegebenenfalls können noch weitere Hilfsstoffe in den Formulierungen und den daraus abgeleiteten Anwendungsformen enthalten sein. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Duftstoffe, schützende
15 Kolloide, Bindemittel, Klebstoffe, Verdicker, thixotrope Stoffe, Penetrationsförderer, Retentionsförderer, Stabilisatoren, Sequestermittel, Komplexbildner, Humectans, Spreitmittel. Im Allgemeinen können die Wirkstoffe mit jedem festen oder flüssigen Zusatzstoff, welches für Formulierungszwecke gewöhnlich verwendet wird, kombiniert werden.

Als Retentionsförderer kommen alle diejenigen Substanzen in Betracht, die die dynamische
20 Oberflächenspannung verringern wie beispielsweise Dioctylsulfosuccinat oder die die Visko-Elastizität erhöhen wie beispielsweise Hydroxypropyl-guar Polymere.

Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang alle diejenigen Substanzen in Betracht, die üblicherweise eingesetzt werden, um das Eindringen agrochemischer Wirkstoffen in Pflanzen zu verbessern. Penetrationsförderer werden in diesem Zusammenhang dadurch definiert, dass
25 sie aus der (in der Regel wässrigen) Applikationsbrühe und/oder aus dem Spritzbelag in die Kutikula der Pflanze eindringen und dadurch die Stoffbeweglichkeit (Mobilität) der Wirkstoffe in der Kutikula erhöhen können. Die in der Literatur (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) beschriebene Methode kann zur Bestimmung dieser Eigenschaft eingesetzt werden. Beispielhaft werden genannt
30 Fettsäureester wie beispielsweise Rapsöl- oder Sojaölmethylester, Fettamine Alkoxylate wie beispielsweise Tallowamine ethoxylat (15) oder Ammonium- und/oder Phosphonium-Salze wie beispielsweise Ammoniumsulfat oder Diammonium-hydrogenphosphat.

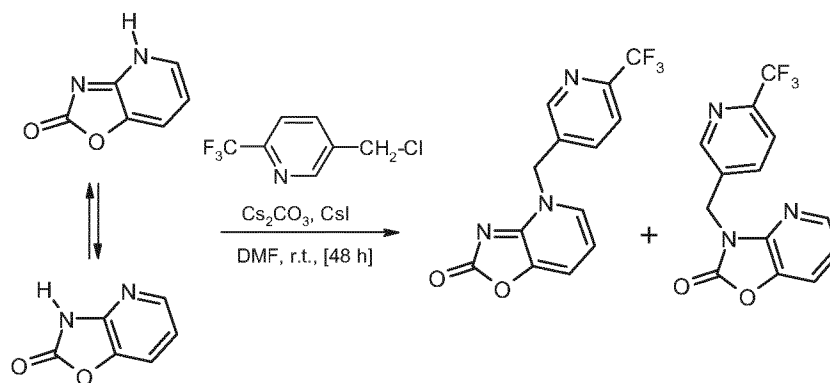
- 24 -

Die Formulierungen enthalten bevorzugt zwischen 0,00000001 und 98 Gew.-% Wirkstoff oder, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 95 Gew.-% Wirkstoff, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff, bezogen auf das Gewicht der Formulierung.

Der Wirkstoffgehalt der aus den Formulierungen bereiteten Anwendungsformen (Pflanzenschutzmittel) kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann
 5 üblicherweise zwischen 0,00000001 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Anwendungsform, liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

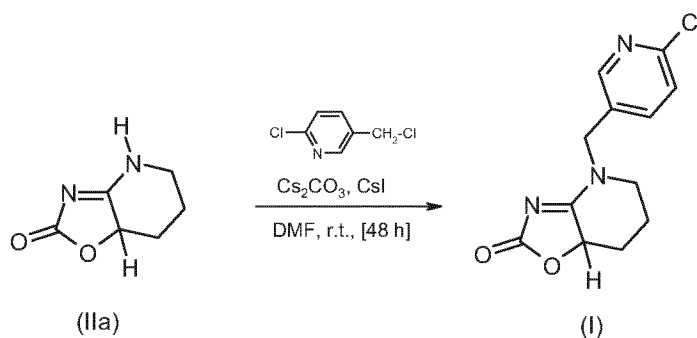
Die erfindungsgemäße Reaktion ist im folgenden Reaktionsschema 2 illustriert, ohne die Erfindung auf
 10 dieses Beispiel einzuschränken.

Reaktionsschema 2 – siehe auch Herstellungsbeispiel 1



Als Verbindung der Formel (II), hier die Verbindung (IIb), wird Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on und als Verbindung der Formel (III), wird 5-Chlormethyl-2-trifluormethyl-pyridin verwendet. Nach
 15 Umsetzung der vorgenannten Verbindungen in Gegenwart einer Base, hier DMF, und geeigneten Alkalisalzen, hier Cs_2CO_3 und CsI, wird ein Gemisch aus der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel (I-g), nämlich 4-(6-Trifluormethyl-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on und der Verbindung der Formel (IV), nämlich 3-(6-Trifluormethyl-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]-2(3H)-on erhalten.

Eine Variante der erfindungsgemäßen Reaktion ist im folgenden Reaktionsschema 3 illustriert, ohne die Erfindung auf dieses Beispiel einzuschränken.

Reaktionsschema 3 - siehe auch Herstellungsbeispiel Verbindung I-16, Variante B

Als Verbindung der Formel (II), hier die Verbindung (IIa), wird 5,6,7,7a-Tetrahydro-oxazolo[4,5-b]-pyridin-2(4H)-on und als Verbindung der Formel (III) wird 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin verwendet.

- 5 Nach Umsetzung der vorgenannten Verbindungen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, hier DMF, und geeigneten basischen Reaktionshilfsmitteln, hier Cs_2CO_3 und CsI, wird die Verbindung der Formel (I-m), nämlich 4-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-5,6,7,7a-tetrahydro-oxazolo[4,5-b]-pyridin-2(4H)-on erhalten.

Die Verbindungen der Formel (II) können z. T. kommerziell oder nach literaturbekannten Methoden
10 erhalten werden.

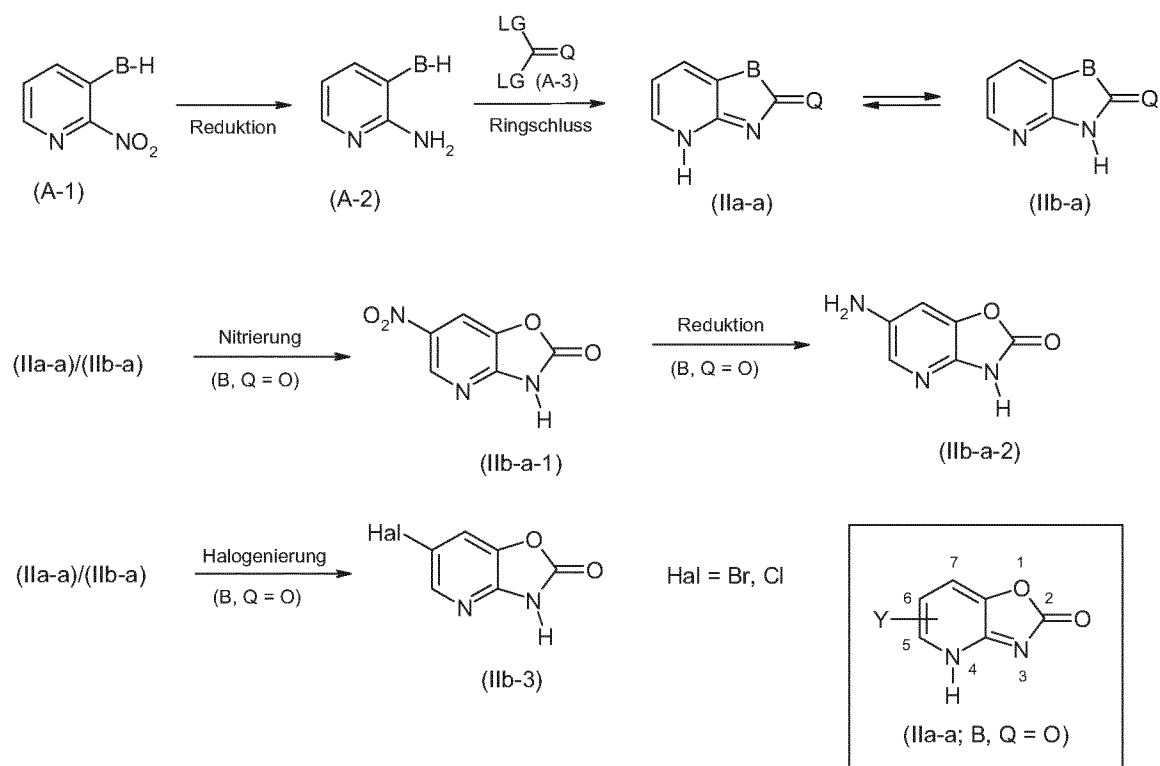
- (A) Wenn Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in denen B für Sauerstoff, Schwefel oder N-Alkylamino steht, und Q für Sauerstoff oder Schwefel steht, hergestellt werden sollen, werden bevorzugt 3-substituierte 2-Nitro-pyridine (A-1) als Startkomponenten verwendet. Nach deren Reduktion unter Bildung der 3-substituierten 2-Amino-pyridine (A-2) und nachfolgender Ringschlussreaktion mit
15 Verbindungen der Formel (A-3; Q = O, S und LG = Hal) können die gewünschten Verbindungen der Formel (II) erhalten werden.

Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in denen Q für Schwefel steht, können oxidativ in Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in denen Q für Sauerstoff steht, umgewandelt werden (vgl. z. B. Oxidation mit Kaliumpermanganat: M. Marek et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 192,
20 188-196, 2007).

Darüber hinaus sind Modifizierungen am Pyridingrundkörper bekannt, beispielsweise die Nitrierung ($\text{Y} = \text{NO}_2$, vgl. Iib-1) und die anschließende Reduktion ($\text{Y} = \text{NH}_2$, vgl. Iib-2; WO 2007/100758 A2), oder die Halogenierung (vgl. Iib-3; $\text{Y} = \text{Br}$, WO 2006/021886 A1; $\text{Y} = \text{Cl}$; WO 2006/031971 A1) (vgl. Reaktionsschema 4).

- 25 Im folgenden Reaktionsschema bezieht sich die Bezeichnung (IIa-a) bzw. (Iib-a) auf Verbindungen der Formel (IIa) bzw. (Iib) mit der die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I-a) hergestellt werden können.

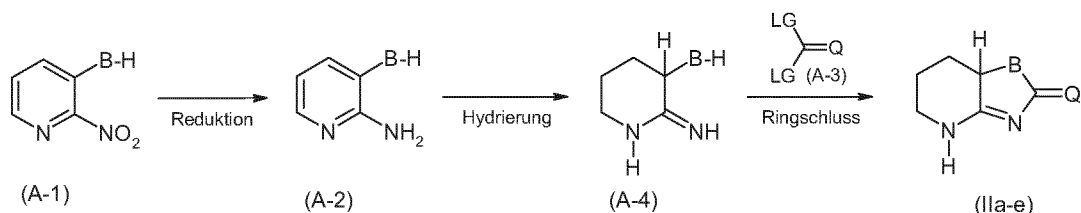
Reaktionsschema 4



(B) Wenn Verbindungen der allgemeinen Formel (II) hergestellt werden sollen, in denen B für Sauerstoff oder N-Alkylamino steht und Q für Sauerstoff oder Schwefel steht, werden bevorzugt 3-substituierte 2-Nitro-pyridine (A-1) als Startkomponenten verwendet. Nach Reduktion der Nitrogruppe (Y = NO₂) wird das Pyridinsystem der 3-substituierten 2-Amino-pyridine (A-2) unter Druck (insbesondere 4 bis 10 bar) zu Verbindungen der Formel (A-4, B = O; vgl. auch Acetat des 2-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-pyridin-2-ols, WO 95/11231 A1) hydriert. Durch nachfolgende Ringschlussreaktion der Verbindungen (A-4) mit Verbindungen der Formel (A-3; Q = O, S und LG= Hal) können die gewünschten Verbindungen der Formel (II) erhalten werden (vgl. Reaktionsschema 5; Synthese der Ausgangsverbindungen).

Im folgenden Reaktionsschema bezieht sich die Bezeichnung (IIa-e) auf Verbindungen der Formel (IIa) mit der Verbindungen der Formel (I-e) hergestellt werden können.

Reaktionsschema 5



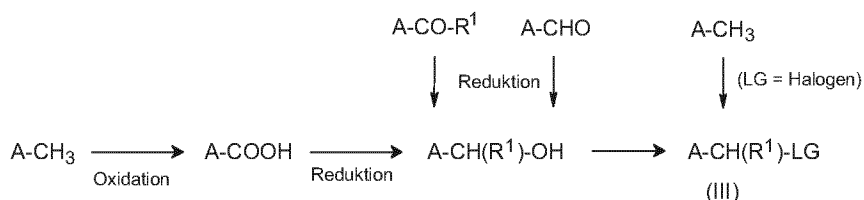
Bekannte Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind beispielsweise:

- (a) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-one der Formel (II) worin B und Q für Sauerstoff stehen: Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = H; WO 2010/135014 A1), 5-Methyl-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = 5-CH₃; DE 2439661 A1), 6-Nitro-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = 6-NO₂; DE 2131734 A), 6-Chlor-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = 6-Cl; DE 2131734 A), 6-Brom-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = 6-Br; DE 2131734 A), 6-Acetyl-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = 6-COCH₃; EP 691339 A1), 6-Amino-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = 6-NH₂; WO 2007/100758 A2);
- 10 (b) Oxazolo [4,5-b]pyridin-2(3H)-thione der Formel (II) worin B für Sauerstoff, Q für Schwefel stehen: Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thion (Y = H; JP 2003/238832 A), 5-Methyl-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thion (Y = 5-CH₃; WO 2007/146066 A2), 6-Methyl-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thion (Y = 6-CH₃; WO 2007/146066 A2), 6-Brom-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thion (Y = 6-Br; JP 2003/238832 A);
- (c) Thiazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-one der Formel (II) worin B für Schwefel, Q für Sauerstoff stehen:
- 15 Thiazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (Y = H; F. Viviani et al., *Bull. Soc. Chim. France*, 130, 395-404, 1993);
- (d) Thiazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thione der Formel (II) worin B und Q für Schwefel stehen: Thiazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thion (Y = H; WO 2010/071819 A1); 6-Methyl-thiazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thion (Y = 6-CH₃; JP 2003/238832 A); 6-Chlor-thiazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-thion (Y = 6-Cl; WO 2010/071819 A1);
- 20 (e) 1,3-Dihydro-1-methyl-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-thione der Formel (II) worin B für N-Methyl und Q für Schwefel stehen: 1,3-Dihydro-1-methyl-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-thion (Y = H; WO 2009/139340 A1);
- (f) 1,3-Dihydro-1-methyl-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-one der Formel (II) worin B für N-Methyl und Q für Sauerstoff stehen: 1,3-Dihydro-1-methyl-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-on (Y = H; F. Savelli et al., *J. Het. Chem.* 24, 1709-1716, 1987); 5-Chlor-1,3-dihydro-1-methyl-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-on (Y = 5-Cl; DE 2241575 A1); 1,3-Dihydro-1,6-dimethyl-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-on (Y = 6-CH₃; S. Lindstroem et al., *Heterocycles* 38, 529-540, 1994), 1,3-Dihydro-1,7-dimethyl-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-on (Y = 7-CH₃; S. Lindstroem et al., *Heterocycles* 38, 529-540, 1994); und

(g) 1,3-Dihydro-2*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-one der Formel (II) worin B für Methylen (CH₂) und Q für Sauerstoff stehen: 1,3-Dihydro-2*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-on (Y = H; US 5,023,265); 5-Brom-1,3-dihydro-2*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-on (Y = 5-Br; US 2010/0204214 A1); 7-Fluor-1,3-dihydro-2*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-on (Y = 7-F; WO 2008/075109 A1) oder 7-Chlor-1,3-dihydro-2*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-on (Y = 7-Cl; WO 2001/046196 A1).

Die Verbindungen der Formel (III) können z. T. kommerziell oder nach literaturbekannten Methoden erhalten werden. Allgemeine Wege zur Herstellung der Verbindungen der Formel (III) sind im Reaktionsschema 6 wiedergegeben.

Reaktionsschema 6



10

Die Verbindungen der Formel (III) worin R¹ für Wasserstoff steht sind z. T. kommerziell erhältlich, teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden erhalten werden.

Bekannte Verbindungen der Formel (III) sind beispielsweise: 2-Chlor-5-chlormethyl-1,3-thiazol (WO 98/32747 A1, EP 780384 A2), 2-Brom-5-brommethyl-1,3-thiazol (EP 376279 A2), 5-Brommethyl-2-methyl-1,3-thiadiazol (WO 2010/132999 A1); 5-Brommethyl-2-trichlormethyl-1,3-thiazol (US 5338856 A2), 5-Brommethyl-3-methyl-isoxazol (DE 2045050 A), (*R,S*)-3-(Brommethyl)-tetrahydrofuran (WO 2008/101867 A1), (*R,S*)-3-(Brommethyl)-tetrahydrothiophen (E. W. Della, S. D. Graney *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3824-3835), 6-Chlor-3-chlormethyl-pyridin (DE 3 630 046 A1, EP 373 464 A2, EP 393 453 A2 oder EP 569 947 A1), 6-Brom-3-chlormethyl-pyridin (US 5, 420,270 A), 6-Fluor-3-chlormethyl-pyridin (WO 2010/042642 A1); 2-Methyl-3-chlormethyl-pyridin (EP 302 389 A2), 2-Trifluormethyl-3-chlormethyl-pyridin (WO 2004/082616 A2), 3-Chlor-6-chlormethyl-pyridazin (EP 284 174 A1), und 2-Chlor-5-pyrazinylmethylbromid (JP 05 239 034 A).

Methylsubstituierte Heterocyclen (A-CH₃) lassen sich beispielsweise durch Oxidation in entsprechende heterocyclische Carbonsäuren (A-COOH) überführen: vgl. beispielsweise 3-Thiophencarbonsäure (JP 03056478 A), 5-Fluor-6-brom-nicotinsäure (F. L. Setliff, G. O. Rankin, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, 17, 515-516), 5-Chlor-6-brom-nicotinsäure und 5-Iod-6-brom-nicotinsäure (F. L. Setliff et al., *J. Chem. Eng. Data* **1978**, 23, 96-97), 5,6-Dibrom-nicotinsäure (F. L. Setliff et al., *J. Chem. Eng. Data* **1970**, 15, 590-591), 5-Fluor-6-iod-nicotinsäure und 5-Brom-6-iod-nicotinsäure (F. L. Setliff et al., *J. Chem. Eng. Data* **1973**, 18, 449-450), 5-Chlor-6-iod-nicotinsäure (F. L. Setliff, J. E. Lane *J. Chem. Eng. Data* **1976**, 21, 246-247) oder Carbonsäureester, beispielsweise 5-Methyl-6-fluor-nicotinsäuremethylester (WO 98/33772 A1) und 5-Methyl-6-brom-nicotinsäure-methylester (WO 97/30032 A1).

30

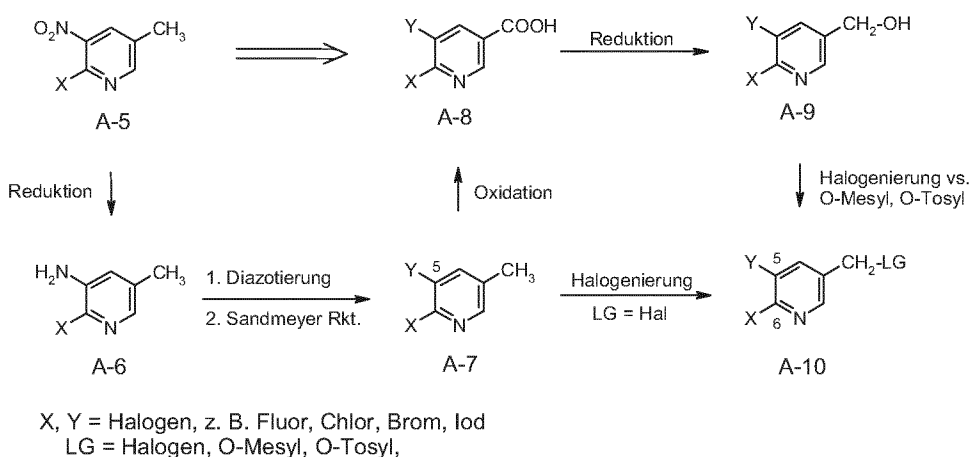
Desweiteren ist die Synthese von Formylgruppe-haltigen Heterocyclen (A-CHO, z. B. 6-Chlor-3-formyl-5-methyl-pyridin: DE 4429465 A1) aus nicht cyclischen Ausgangskomponenten bekannt; diese kann beispielsweise mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition (z. B.: 5-Chlormethyl-3-brom-isoxazol: P. Pevarello, M. Varasi *Synth. Commun.* **1992**, 22, 1939-1948) erfolgen.

- 5 Die heterocyclischen Carbonsäuren (A-COOH), Carbonsäureester (A-COOR, R = Alkyl), Formylsubstituierte Heterocyclen (A-CHO) oder Alkylcarbonyl Verbindungen (A-CO-R¹; R¹ = Alkyl) können dann nach literaturbekannten Methoden in die entsprechenden heterocyclischen Hydroxyalkyl-Verbindungen (A-CH(R¹)-OH; R¹ = H, Alkyl) überführt werden, vgl. beispielsweise: (3R)-Tetrahydro-3-furanmethanol (WO 2009/135788 A1), 1,2,5-Thiadiazol-3-methanol (WO 2008/063867 A2), (α R)- α ,2,4-Trimethyl-5-oxazolmethanol (WO 2008/134036 A1) oder α ,4-Dimethyl-5-thiazolmethanol (FR 2555583 A1), (2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)methanol (WO 2007/002181 A2), (2-Brom-1,3-thiazol-5-yl)methanol (WO 2008/057336 A2, WO 2009/077990 A1, WO 2009/077954 A1), 1,3-Oxazol-2-ylmethanol (WO 2009/077954 A1) oder Tetrahydro-3-furanmethanol (US 5912364 A).

- 15 Anschließend können die Hydroxyalkyl-Verbindungen (A-CH(R¹)-OH; R¹ = H, Alkyl) nach bekannten Methoden zu aktivierten heterocyclischen Hydroxymethylverbindungen (A-CH(R¹)-LG, LG = OTosyl, OMesyl) bzw. heterocyclischen Halogenmethylverbindungen (A-CH(R¹)-LG, LG = Hal) umgesetzt werden. (vgl. beispielsweise 2-Chlor-5-(chlormethyl)-1,3-thiazol (WO 2008/073936 A1), 2-Brom-5-brommethyl-1,3-thiazol (US 2006/0293364 A1) oder Tetrahydro-3-furanmethanol-3-(4-methylbenzensulfonat (US 2010/0093814 A1).

- 20 Letztere können auch aus entsprechenden Methylgruppe-haltigen Heterocyclen (A-CH₃) unter Verwendung von geeigneten und literaturbekannten Halogenierungsmitteln erhalten werden. Als Beispiele für diese Vorgehensweise seien die Synthesen der Halogenmethyl-substituierten Heterocyclen genannt, z. B. 2-Chlor-5-(chlormethyl)-1,3-thiazol (WO 97/23469 A1) oder 5-Brommethyl-2-chlor-1,3-thiazol (WO 2005/082859 A1), 5-Chlormethyl-2-methyl-pyrimidin (U. Eiermann et al., *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1885-9), 3-Chlormethyl-5-brom-6-chlor-pyridin oder 3-Brom-5-iod-6-chlor-pyridin (S. Kagabu et al., *J. Pestic. Sci.* **2005**, 30, 409-413).

- Ausgangsverbindungen (A-10), in denen A für einen 5,6-disubstituierten 3-Pyridinylrest steht, können ebenso nach bekannten Methoden erhalten werden. Geeignete und bekannte Ausgangsverbindungen sind beispielsweise 6-Halogen-substituierte 5-Nitro- β -picoline (A-5), die entsprechend bekannter
30 Literaturvorschriften modifiziert werden können (vgl. Reaktionsschema 7).

Reaktionsschema 7

Beispielsweise führt die Reduktion der Nitrogruppe in 6-Halogen-substituierten 5-Nitro- β -picolinen (A-5) zu 6-Halogen-substituierten 5-Amino- β -picolinen (A-6): vgl. 5-Amino-6-chlor- β -picolin und 5-Amino-6-brom- β -picolin (Setliff, F. L. *Org. Preparations and Preparations Int.* **1971**, 3, 217-222; Kagabu, S. et al. *J. Pestic. Sci.* **2005**, 30, 409-413). Durch nachfolgende Diazotierung sowie Sandmeyer-Reaktion (C. F. H. Allen, J. R. Thirtle, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, **1955**, S. 136) ist die Einführung von Halogensubstituenten in 5-Position möglich (A-7): vgl. 5-Fluor-6-chlor- β -picolin und 5-Fluor-6-brom- β -picolin (Setliff, F. L. *Org. Preparations and Preparations Int.* **1971**, 3, 217-222), 5-Iod-6-chlor- β -picolin (Kagabu, S. et al. *J. Pestic. Sci.* **2005**, 30, 409-413), 5,6-Dichlor-picolin (Setliff, F. L.; Lane, J. E. *J. Chem. Engineering Data* **1976**, 21, 246-247).

Die Oxidation der Methylgruppe in den 5,6-disubstituierten β -Picolinen (A-7) kann dann bekanntermassen zu den entsprechenden 5,6-disubstituierten Nicotinsäuren (A-8) führen: vgl. 5-Fluor-6-chlor-nicotinsäure und 5-Fluor-6-brom-nicotinsäure (Setliff F. L., Rankin G. O. *J. Chem. Engineering Data* **1972**, 17, 515-516), 5-Brom-6-fluor-nicotinsäure (WO 2009/010488 A1), 5-Brom-6-chlor-nicotinsäure und 5-Brom-6-brom-nicotinsäure (F. L. Setliff *J. Chem. Engineering Data* **1970**, 15, 590-591), 5-Chlor-6-brom-nicotinsäure und 5-Iod-6-brom-nicotinsäure (Setliff, F. L., Greene, J. S. *J. Chem. Engineering Data* **1978**, 23, 96-97). Bekannt ist auch 5-Chlor-6-trifluormethyl-nicotinsäure (F. Cottet et al., *Synthesis* **2004**, 10, 1619-1624), die in Gegenwart von Reduktionsmitteln zu den entsprechenden 3-Hydroxy-methylierten Pyridinen (A-9) umgewandelt werden kann: vgl. 5-Brom-6-chlor-3-hydroxymethyl-pyridin (Kagabu, S. et al., *J. Pestic. Sci.* **2005**, 30, 409-413).

Durch Verwendung von 6-Chlor-5-nitro-nicotinsäure (A-8, X = Cl, Y = NO₂; Boyer, J. H.; Schoen, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 423-425) kann beispielsweise mittels Reduktion das 6-Chlor-3-hydroxymethyl-5-nitro-pyridin (A-9, X = Cl, Y = NO₂; Kagabu, S. et al., *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 5003-5009) gebildet werden, das nachfolgend zum 6-Chlor-3-hydroxymethyl-5-amino-pyridin (A-9, X = Cl, Y = NH₂; Kagabu, S. et al., *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 5003-5009) reduziert und mittels Diazotierung und

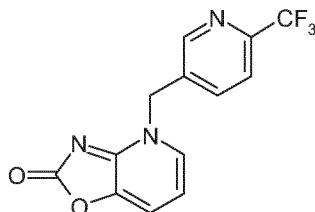
Reaktion mit Hydroxylamin in das 6-Chlor-3-hydroxymethyl-5-azido-pyridin (A-9, X = Cl, Y = N₃; Kagabu, S. et al., *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 5003-5009) überführt wird. Nachfolgende Halogenierung mit Thionylchlorid ergibt dann das 6-Chlor-3-chlormethyl-5-azido-pyridin (VII, X = Cl, Y = N₃, LG = Cl; Kagabu, S. et al., *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 5003-5009).

- 5 Alternativ kann die Halogenierung der Methylgruppe in 3-Position von (A-7) zu den Verbindungen (A-10) führen, in der LG für Halogen steht: vgl. 3-Brommethyl-6-chlor-5-fluor-pyridin oder 3-Brommethyl-6-chlor-5-iod-pyridin (Kagabu, S. et al. *J. Pestic. Sci.* **2005**, *30*, 409-413). Bei Verwendung von 6-Halogen-substituierten 5-Nitro- β -picolinen (A-7; Y = NO₂) kann hierbei zunächst die Halogenierung der Methylgruppe in 3-Position erfolgen: vgl. 3-Brommethyl-6-chlor-5-nitro-pyridin
10 (Kagabu, S. et al., *J. Pestic. Sci.* **2005**, *30*, 409-413). Gegebenenfalls kann die Nitrogruppe auch erst zu einem späteren Zeitpunkt in der Reaktionssequenz reduziert werden.

- Literaturbekannt ist ebenso die Einführung eines in 5-Position (z. B. Y = N₃) bei Verbindungen (A-10), in der LG für *N*-Morpholino steht. Dieser Rest kann anschließend sehr einfach durch Halogen (LG = Hal) ersetzt werden (vgl. S. Kagabu et al., *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 5003-5009; Reaktionsbedingungen:
15 Chlorameisensäureethylester, Tetrahydrofuran, 60°C).

- Im Allgemeinen gelingt es Halogenatome in Nachbarschaft zum Pyridinstickstoff durch andere Halogenatome oder halogenierte Gruppen wie beispielsweise Trifluormethyl, zu ersetzen (Transhalogenierung, z. B.: Chlor gegen Brom oder Iod; Brom gegen Iod oder Fluor; Iod gegen Fluor oder eine Trifluormethylgruppe). Deshalb besteht ein weiterer alternativer Syntheseweg darin, das Halogenatom
20 (beispielsweise X = Cl) in 6-Position der Nicotinsäure (A-8) auszutauschen. Bekannt ist beispielsweise der Austausch eines Chloratoms in: 5,6-Dichlor-nicotinsäure gegen Iod unter Bildung von 5-Chlor-6-iod-nicotinsäure (X = I, Y = Cl: in Gegenwart von Natriumiodid; Setliff, F. L.; Lane, J. E. *J. Chem. Engineering Data* **1976**, *21*, 246-247), 6-Chlor-5-fluor-nicotinsäure gegen Iod unter Bildung von 5-Fluor-6-iod-nicotinsäure (X = I, Y = F: in Gegenwart von Natriumiodid; Setliff, F. L.; Price, D. W. *J. Chem. Engineering Data* **1973**, *18*, 449-450) oder 6-Chlor-5-brom-nicotinsäure gegen Iod unter Bildung
25 von 5-Brom-6-iod-nicotinsäure (X = I, Y = Br: in Gegenwart von Natriumiodid; Setliff, F. L.; Price, D. W. *J. Chem. Engineering Data* **1973**, *18*, 449-450). Diese Transhalogenierung kann aber auch erst in geeigneten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erfolgen.

- 30 Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne sie auf diese einzuschränken.

A: Herstellungsbeispiele:**Beispiel I-1: 4-(6-Trifluormethyl-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on**

- 5 Zu einer gerührten Lösung aus 1,00 g (7,34 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 1,43 g (7,34 mmol) 5-Chlormethyl-2-trifluormethyl-pyridin (vgl. WO 2004/082616 A2), 3,59 g (11,02 mmol) Cäsiumcarbonat in 100 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wurden 125 mg Cäsiumiodid gegeben. Danach wurde das gesamte Reaktionsgemisch ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz filtriert, im Vakuum eingeeengt und
- 10 der verbleibende Rückstand chromatographisch mittels präparativer HPLC gereinigt (RP-Phase; Wasser / Acetonitril Gradient). Man erhält 547,7 mg (25,1 % der Theorie) 4-(6-Trifluormethyl-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

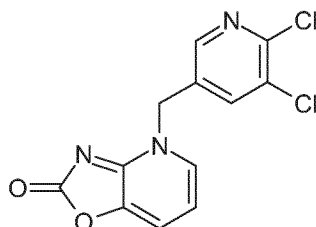
LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 296,1

[M⁺+H]. C₁₃H₈F₃N₃O₂ berechnet: 295,2

- 15 ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 5,66 (s, 2H), 6,96 (t, 1H), 7,48 (dd, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,99 (d, 1H), 8,0 (d, 1H), 8,10 (dd, 1H), 8,88 (d, 1H) ppm

¹³C mit ¹H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, DMSO-d₆) δ 52,4 (CH₂), 112,8, 112,9, 131,0, 144,1, 159,4 (Hetaryl-C), 121,7 (Py-CF₃), 121,1, 134,9, 138,4, 146,1, 150,3 (Py-C), 162,4 (C=O) ppm

- Als weiteres Produkt (Verbindung IV-1) wurden 720,5 mg (33,2 % d. Theorie) 3-(6-Trifluormethyl-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]-2(3H)-on isoliert.
- 20

Beispiel I-2 4-(5,6-Dichlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

- 1,00 g (7,34 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 1,43 g (7,34 mmol) 5-Chlormethyl-2,3-dichlor-pyridin (vgl. DE 2405930 A1), 3,59 g (11,02 mmol) Cäsiumcarbonat in 100 mL DMF, 125 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 265,6 mg (11,2 % der Theorie) 4-(5,6-Dichlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

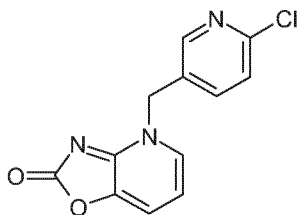
LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 296,0 [M⁺]

- 10 C₁₂H₇Cl₂N₃O₂ berechnet: 296,1

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 5,54 (s, 2H), 6,93 (t, 1H), 7,45 (dd, 1H), 7,94 (d, 1H), 8,25 (d, 1H), 8,52 (d, 1H) ppm

¹³C mit ¹H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, DMSO-d₆) δ 51,5 (CH₂), 112,7, 112,9, 130,8, 144,1, 159,4 (Hetaryl-C), 129,4, 147,8 (Py-CCl), 132,1, 139,9, 148,3 (Py-C), 162,4 (C=O) ppm

- 15 Als weiteres Produkt (Verbindung IV-2) wurden 836,9 mg (37,7 % d. Theorie) 3-(5,6-Dichlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]-2(3H)-on isoliert.

Beispiel I-3 4-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

- 20 Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,59 g (3,67 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin, 1,79 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

- 34 -

Man erhält 276,8 mg (28,8 % der Theorie) 4-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4*H*)-on.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 262,0 [M⁺+H]

C₁₂H₈ClN₃O₂ berechnet: 261,6

5 ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ 5,53 (s, 2H), 6,79 (t, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,40 (dd, 1H), 7,53 (dd, 1H), 7,81 (dd, 1H), 8,47 (m, 1H) ppm

¹³C mit ¹H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, CD₃CN) δ 53,2 (CH₂), 112,7, 113,4, 130,6, 145,7, 161,1 (Hetaryl-C), 152,1 (Py-CCl), 125,4, 130,9, 140,6, 150,8 (Py-C), 163,8 (C=O) ppm

10 Als weiteres Produkt (Verbindung IV-3) wurden 159,4 mg (16,5 % d. Theorie) 3-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]-2(3*H*)-on isoliert.

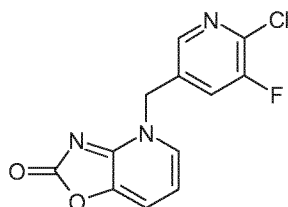
LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 262,0 [M⁺+H]

C₁₂H₈ClN₃O₂ berechnet: 261,6

¹³C mit ¹H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, CD₃CN) δ 42,2 (CH₂), 117,2, 119,6, 138,1, 143,9 (Hetaryl-C), 151,2 (Py-CCl), 125,1, 131,7, 140,4, 150,7 (Py-C), 154,2 (C=O) ppm

15

Beispiel I-4 4-(6-Chlor-5-fluor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4*H*)-on



Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3*H*)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,82 g (3,67 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-3-fluor-pyridin (DE 102006015468 A1), 1,79 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 32,0 mg (3,1 % der Theorie) 4-(6-Chlor-5-fluor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4*H*)-on.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 280,0 [M⁺+H]

25 C₁₂H₇ClFN₃O₂ berechnet: 279,0

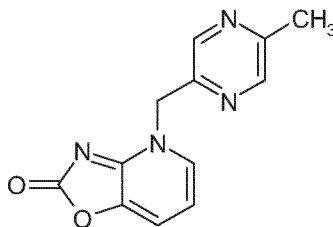
- 35 -

^1H NMR (600 MHz, DMF- d_6) δ 5,73 (s, 2H), 6,99 (t, 1H), 7,47 (dd, 1H), 8,08 (dd, 1H), 8,16 (dd, 1H), 7,56 (d, 1H) ppm

^{13}C mit ^1H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, DMF- d_6) δ 52,4 (CH_2), 112,6, 113,3, 145,2, 160,7 (Hetaryl-C), 138,5 (Py-CCl), 154,9 (Py-CF), 126,4, 133,3, 146,2 (Py-C), 163,1 (C=O) ppm

5

Beispiel I-5 4-(5-Methyl-pyrazin-2-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on



Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

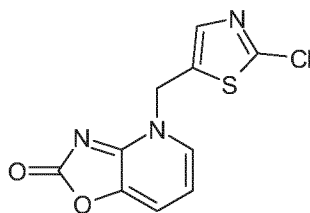
0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,52 g (3,67 mmol) 2-Chlormethyl-5-methyl-pyrazin (WO 2008/063867 A2), 1,79 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 54,5 mg (5,8 % der Theorie) 4-(6-Chlor-5-fluor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 243,2 [M^+H]

15 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ berechnet: 242,2

Beispiel I-6 4-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on



Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

20 1,00 g (7,34 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 1,23 g (7,34 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-1,3-thiazol (vgl. WO 98/32747 A1), 3,59 g (11,02 mmol) Cäsiumcarbonat in 100 mL DMF, 125 mg Cäsiumiodid.

- 36 -

Man erhält 811,0 mg (41,2 % der Theorie) 4-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 5,69 (s, 2H), 6,93-6,96 (m, 1H), 7,46-7,48 (dd, 1H), 7,88 (d, 1H), 7,95-7,96 (dd, 1H) ppm

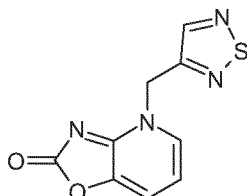
5 ^{13}C mit ^1H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ 47,5 (CH_2), 112,8, 113,0, 130,3, 143,8, 158,8 (Hetaryl-C), 152,4 (Thiazol-Cl), 133,9, 142,8 (Thiazol-C), 162,2 ($\text{C}=\text{O}$) ppm

Als weiteres Produkt (Verbindung IV-4) wurden 893,1 mg (45,4 % d. Theorie) 3-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]-2(3H)-on isoliert.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 268,0 [$\text{M}^+\text{+H}$]

10 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ berechnet: 267,6 g/mol

Beispiel I-7 4-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on



Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

15 0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,59 g (3,67 mmol) 3-Brommethyl-1,2,5-thiadiazol (vgl. Herstellung S. Mataka et al., *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, 21, 1157-1160), 1,79 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

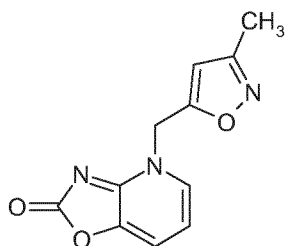
Man erhält 265,6 mg (11,2 % der Theorie) 4-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

20 LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 235,0 [$\text{M}^+\text{+H}$]

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ berechnet: 234,2 g/mol

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 5,73 (s, 2H), 6,73-6,76 (m, 1H), 7,12-7,13 (m, 1H), 7,47-7,48 (dd, 1H), 8,82 (s, 1H) ppm

25 ^{13}C mit ^1H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 49,4 (CH_2), 111,5, 112,3, 128,8, 145,0, 160,2 (Hetaryl-C), 150,1, 155,6 (Thiadiazol-C), 162,7 ($\text{C}=\text{O}$) ppm

Beispiel I-8 4-(3-Methyl-isoxazol-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

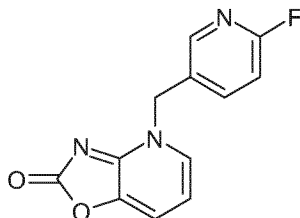
Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

- 0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,64 g (3,67 mmol) 3-Brommethyl-3-methyl-isoxazol (vgl. Herstellung DE 2045050 A), 1,79 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 250,0 mg (29,4 % der Theorie) 4-(3-Methyl-isoxazol-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 232,1 [M⁺+H]

- 10 C₁₁H₉N₃O₃ berechnet: 231,2 g/mol

Beispiel I-9 4-(6-Fluor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

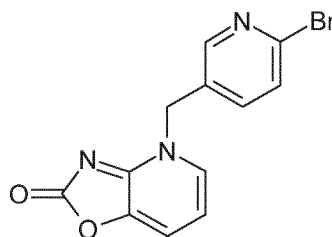
Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

- 15 0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,53 g (3,67 mmol) 5-Chlormethyl-2-fluor-pyridin, 1,79 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 91,1 mg (10,2 % der Theorie) 4-(6-Fluor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

- 20 LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 246,2 [M⁺+H]

C₁₂H₈FN₃O₂ berechnet: 245,0

Beispiel I-10 4-(6-Brom-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

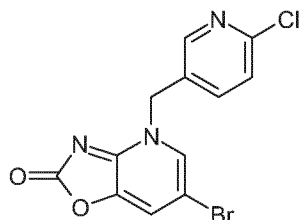
Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

0,78 g (5,73 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 1,43 g (5,73 mmol) 2-Brom-5-chlormethyl-pyridin, 2,80 g (8,59 mmol) Cäsiumcarbonat in 78 mL DMF, 97,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 180,1 mg (10,3 % der Theorie) 4-(6-Brom-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 305,9 [M⁺]

10 C₁₂H₈BrN₃O₂ berechnet: 306,1

Beispiel I-11 6-Brom-4-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

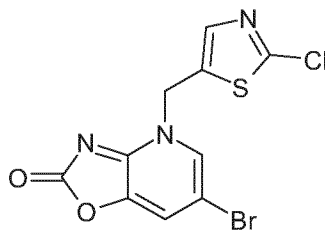
15 126,0 mg (0,58 mmol) 6-Brom-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2004/076412 A2), 94,9 mg (0,58 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin, 286,5 mg (0,87 mmol) Cäsiumcarbonat in 10 mL DMF,

12,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 32,0 mg (16,0 % der Theorie) 6-Brom-4-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

20 LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 341,9 [M⁺+H]

C₁₂H₇BrClN₃O₂ berechnet: 340,5

Beispiel I-12 6-Brom-4-(2-chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

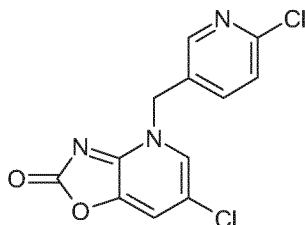
Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

62,5 mg (0,29 mmol) 6-Brom-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2004/076412 A2), 48,8 mg
 5 (0,29 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-1,3-thiazol (vgl. WO 98/32747 A1), 142,0 mg (0,43 mmol)
 Cäsiumcarbonat in 5 mL DMF, 6,2 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 7,3 mg (7,2 % der Theorie) 6-Brom-4-(2-chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 347,9 [M⁺+H]

10 C₁₀H₅BrClN₃O₂S berechnet: 346,5

Beispiel I-13 6-Chlor-4-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

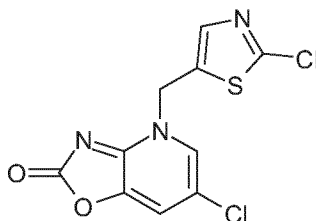
Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

15 100,0 mg (0,58 mmol) 6-Chlor-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2007/022257 A2), 94,9 mg
 (0,58 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin, 286,5 mg (0,87 mmol) Cäsiumcarbonat in 10 mL DMF,
 12,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 16,4 mg (9,4 % der Theorie) 6-Chlor-4-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

20 LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 296,0 [M⁺]

C₁₂H₇Cl₂N₃O₂ berechnet: 296,1

Beispiel I-14 6-Chlor-4-(2-chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

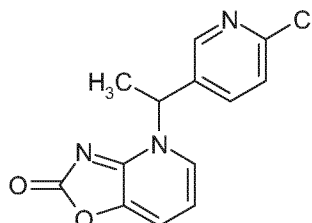
Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

183,0 mg (1,07 mmol) 6-Chlor-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2007/022257 A2), 180,3 mg
 5 (1,07 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-1,3-thiazol (vgl. WO 98/32747 A1), 524,3 mg (1,60 mmol)
 Cäsiumcarbonat in 18,3 mL DMF, 22,8 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 56,9 mg (17,5 % der Theorie) 6-Chlor-4-(2-chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 302,0 [M⁺]

10 C₁₀H₅Cl₂N₃O₂S berechnet: 302,1

Beispiel I-15 (R,S)-4-[1-(6-Chlor-pyridin-3-yl)ethyl]-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on

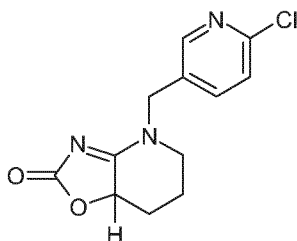
Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

15 0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,64 g (3,67 mmol) 2-Chlor-5-[(1R,S)-1-chlorethyl]-pyridin, 1,8 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 55,0 mg (5,4 % der Theorie) 4-[1-(6-Chlor-pyridin-3-yl)ethyl]-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

20 LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 276,0 [M⁺+H]

C₁₃H₁₀ClN₃O₂ berechnet: 275,6

Beispiel I-16 4-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-5,6,7,7a-tetrahydro-oxazolo[4,5-b]-pyridin-2(4H)-onVariante A:

Zu einer gerührten Lösung aus 200 mg (1,42 mmol) eines Gemisches aus 5,6,7,7a-Tetrahydro-oxazolo[4,5-b]-pyridin-2(4H)-on und Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1),
 5 231,2 mg (1,42 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin-pyridin, 697,4 mg (2,14 mmol) Cäsiumcarbonat in 20 mL DMF wurden 25 mg Cäsiumiodid gegeben. Danach wurde das gesamte Reaktionsgemisch ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde der Reaktionsansatz filtriert, im Vakuum eingengt und der verbleibende Rückstand wird chromatographisch mittels Mitteldruckchromatographie
 10 (RP-Phase; Wasser / Acetonitril-Wasser Gradient) gereinigt. Man erhält 23,9 mg (6,1 % der Theorie) als ca. (1:1)- Gemisch aus 4-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-5,6,7,7a-tetrahydro-oxazolo[4,5-b]-pyridin-2(4H)-on und 4-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-axazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on (vgl. Beispiel I-3 inclusive analytische Daten).

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 266,1 [M⁺+H]

15 C₁₂H₁₂ClFN₃O₂ berechnet: 265,7

¹³C mit ¹H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, DMF-d₆) δ 18,9, 24,4, 46,7, 50,4 (CH₂), 75,0 (CH), 150,9 (Py-CCl), 125,1, 132,0, 140,3, 150,5 (Py-C), 167,5 (C=O), 183,1 (C=N) ppm

Als weiteres Nebenprodukt (Verbindung I-16a) wurden 16,6 mg (2,7 % d. Theorie) 2-[(N-Acetyl, N'-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-amino)]-3-(6-chlor-pyridin-3-ylmethoxy)-pyridin isoliert.

20 LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 403,1 [M⁺]

C₁₉H₁₆Cl₂N₄O₂ berechnet: 403,2

¹³C mit ¹H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, DMF-d₆) δ 22,1 (CH₃), 67,0 (OCH₂), 47,8 (NCH₂), 122,9, 124,4, 125,1, 125,7, 132,2, 134,2, 140,0, 140,1, 141,6, 145,4, 150,1, 150,2, 150,5 (Py-CH), 150,0, 151,3 (Py-CCl), 170,6 (C=O) ppm

25 Als weiteres Nebenprodukt (Verbindung I-16b) wurden 4,9 mg (0,9 % d. Theorie) 4-[(N-Cyan, N'-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-amino)]-butansäure-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-ester isoliert.

- 42 -

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 479,8 [M⁺+H]C₁₇H₁₆Cl₂N₄O₂ berechnet: 378,0

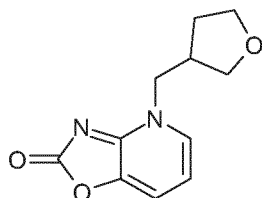
¹³C mit ¹H Entkopplung (CPD) NMR (150 MHz, DMF-d₆) δ 23,5, 30,9, 51,0 (CH₂), 63,3 (OCH₂), 52,1 (NCH₂), 124,9, 125,2, 132,0, 132,6, 140,3, 140,9, 150,4, 150,9, (Py-CH), 151,1, 151,4 (Py-CCl), 117,6 (CN), 173,0 (C=O) ppm

Variante B:

Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift der Variante A unter Verwendung von:

232,5 mg (1,65 mmol) 5,6,7,7a-Tetrahydro-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on, 268,8 mg (1,65 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin, 810,8 mg (2,48 mmol) Cäsiumcarbonat in 23,2 mL DMF, 29,0 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 17,9 mg (3,9 % der Theorie) reines 4-(6-Chlor-pyridin-3-ylmethyl)-5,6,7,7a-tetrahydro-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on (Reinheit: 97,1 %; LC-MS).

15 **Beispiel I-17 4-(Tetrahydrofuran-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on**

Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

0,50 g (3,67 mmol) Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1), 0,60 g (3,67 mmol) 3-(Brommethyl)tetrahydrofuran (vgl. EP 649845 A1), 1,79 g (5,51 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 mL DMF, 62,5 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 30,1 mg (3,7 % der Theorie) 4-(Tetrahydrofuran-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4H)-on.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 221,1 [M⁺+H]C₁₁H₁₂N₂O₃ berechnet: 220,2

- 43 -

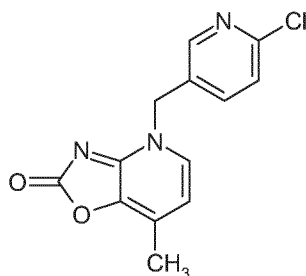
Als weiteres Produkt (Verbindung IV-5) wurden 160,0 mg (19,7 % d. Theorie) 3-(Tetrahydrofuran-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]-2(3*H*)-on isoliert.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 221,1 [$M^+ + H$]

$C_{11}H_{12}N_2O_3$ berechnet: 220,2

5

Beispiel I-18 7-Methyl-4-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4*H*)-on



Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels I-1 unter Verwendung von:

0,42 g (2,81 mmol) 7-Methyl-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3*H*)-on, 0,45 g (2,81 mmol) 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin, 1,37 g (4,22 mmol) Cäsiumcarbonat in 38,4 mL DMF, 47,9 mg Cäsiumiodid.

Man erhält 14,6 mg (1,88 % der Theorie) 7-Methyl-4-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(4*H*)-on.

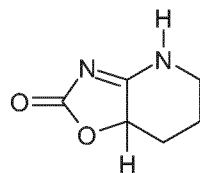
LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 276,0 [M^+]

$C_{13}H_{10}ClN_3O_2$ berechnet: 275,6

15 Als weiteres Produkt (Verbindung IV-6) wurden 85,0 mg (10,1 % d. Theorie) 7-Methyl-3-(6-chlor-pyridin-3-ylmethyl)-oxazolo[4,5-b]-2(3*H*)-on isoliert.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 276,0 [M^+]

$C_{13}H_{10}ClN_3O_2$ berechnet: 275,6

Synthese der Ausgangsverbindungen der Formel (II):**Beispiel II-1 Oxazolo[4,5-b]-5,6,7,7a-tetrahydro-pyridin-2(4H)-on****1. Schritt / Variante A:**

5 Acetat des 2-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-pyridin-2-ols (vgl. auch WO 95/11231 A1):

15,6 g (141,6 mmol) 2-Amino-3-hydroxy-pyridin werden in 300 ml Eisessig vorgelegt, mit 5,1 g 5%igem Rhodium-Kohle Katalysator versetzt und in einem 600 ml Gefäß (Material: Hastelloy) bei Raumtemperatur (20 °C) ca. 16 Stunden bei 4,5 bar hydriert. Anschließend wird der gesamte Reaktionsansatz filtriert (Abtrennung des Katalysators), im Vakuum eingeeengt und der verbleibende

10 Rückstand aus einem Ethanol/Ether Gemisch umkristallisiert. Man erhält 5,9 g (23,9 % der Theorie) eines (2:1)-Gemisches aus 2-Amino-3-hydroxy-pyridin und 2-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-pyridin-2-ol Acetat (¹H-NMR Spektrum: Anteil Py-H), das für die Folgereaktion verwendet werden kann.

¹H NMR (600 MHz, D₂O) δ 1,79 (br., m, 1H), 1,90-1,92 (m, 1H), 1,99-2,00 (br., m, 1H), 2,22 (br., m, 1H), 3,37 (m, 2H), 4,52 (m, 1H), 6,77-6,78 (m, 1H), 7,18-7,19 (m, 1H), 7,28-7,29 (m, 1H) ppm

15

Variante B:

Die Hydrierung erfolgte gemäss der Reaktionsvorschrift (1. Schritt / Variante A) in einem 600 ml Gefäß (Material: Hastelloy) bei Raumtemperatur (20 °C) [Zeit: ca. 48 Stunden, Druck: 10 bar] unter Verwendung von:

20 15,6 g (141,6 mmol) 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5,1 g 5%igem Rhodium-Kohle Katalysator,
300 ml Eisessig.

Man erhält 13,9 g (56,5 % der Theorie) reines 2-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-pyridin-2-ol Acetat (¹H-NMR Spektrum: keine Py-H Signale mehr erkennbar), das für die Folgereaktion verwendet werden kann.

25

- 45 -

2. Schritt / Variante A: Oxazolo[4,5-b]-5,6,7,7a-tetrahydro-pyridin-2(4H)-on

1,0 g (5,74 mmol) des (2:1)-Gemisches aus 2-Amino-3-hydroxy-pyridin und 2-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-pyridin-2-ol Acetat (vgl. Schritt 1) werden bei Raumtemperatur mit 1,26 g (7,79 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI), 39.9 mg 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in 6 mL Dichlormethan verrührt und mit 1,2 mL Triethylamin versetzt. Anschließend wird der gesamte Reaktionsansatz ca, 24 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Danach engt man das Reaktionsgemisch im Vakuum ein, nimmt den verbleibenden Rückstand in Essigsäureethylester auf und wäscht die organische Phase gegen Wasser. Nach Abtrennung der organischen Phase wird diese über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird chromatographisch mittels Mitteldruckchromatographie (Cyclohexan-Aceton Gradient) gereinigt. Man erhält 753,0 mg (93,2 % der Theorie) eines Gemisches aus Oxazolo[4,5-b]-5,6,7,7a-tetrahydro-pyridin-2(4H)-on

und Oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on (vgl. WO 2010/135014 A1) (¹H-NMR Spektrum: Anteil Py-H und LC-MS m/z: 137.0), das für die Folgereaktion verwendet werden kann.

LC-MS (ESI Positiv): m/z gefunden: 141.0 [M⁺+H]

15 C₆H₈N₂O₂ berechnet: 140.0

Variante B:

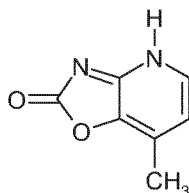
Die Ringschlussreaktion erfolgte gemäss der Reaktionsvorschrift (2. Schritt / Variante A) unter Verwendung von:

20 1,00 g (5,74 mmol) 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 1,26 g (7,79 mmol) CDI, 39,9 mg (0,32 mmol) DMAP in 6 mL Dichlormethan, 1,2 mL Triethylamin.

Man erhält 232,5 mg (28,9 % der Theorie) reines Oxazolo[4,5-b]-5,6,7,7a-tetrahydro-pyridin-2(4H)-on.

das für die Folgereaktion verwendet werden kann.

25 Beispiel II-2 7-Methyl-oxazolo[4,5-b]pyridin-2(3H)-on



Die Synthese erfolgte analog der Reaktionsvorschrift des Beispiels II-1 unter Verwendung von:

910,0 mg (7,33 mmol) 2-Amino-4-methyl-3-pyridinol (vgl. CH 452528), 1612,9 mg (7,79 mmol) CDI, 51,0 mg (0,41 mmol) DMAP in Dichlormethan und Triethylamin.

- 5 Man erhält 383,5 mg (33,8 % der Theorie) 7-Methyl-oxazol[4,5-b]pyridin-2(3H)-on, das für die Folgereaktion verwendet werden kann.

B: Biologische Beispiele

1. Phaedon -Test (PHAECO Spritzbehandlung)

- Lösungsmittel: 78,0 Gewichtsteile Aceton
 10 1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid
- Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 15 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Abtrocknen mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt.

Nach 7 Tagen wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

- 20 Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele Wirkung von 100 % bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha : I-2, I-3, I-4, I-6, I-10, I-16

2. Myzus-Test (MYZUPE Spritzbehandlung)

- Lösungsmittel: 78,0 Gewichtsteile Aceton
 25 1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid
- Emulgator : 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

- 47 -

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

5 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach 6 Tagen wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

10 Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele Wirkung von 100% % bei einer Aufwandmenge von 500g/ha: I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-9, I-10, I-11, I-16, IV-2

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele Wirkung von 90% % bei einer Aufwandmenge von 500g/ha: IV-I

3. Tetranychus – test, OP-resistent (TETRUR Spritzbehandlung)

15 Lösungsmittel: 78,0 Gewichtsteile Aceton
1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

20 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenblattscheiben (*Phaseolus vulgaris*), die von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

25 Nach 6 Tagen wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine Wirkung von 100% bei einer Aufwandmenge von 100g/ha: I-16

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine Wirkung von 90% bei einer Aufwandmenge von 100g/ha: I-16a

4. Ctenocephalides felis oral (CTECFE)

Lösungsmittel: 1 Gewichtsteil Dimethylsulfoxid

Zwecks Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 10 mg Wirkstoff mit 0,5 ml Dimethylsulfoxid. Ein Teil des Konzentrats wird mit citriertem Rinderblut verdünnt und die gewünschte Konzentration hergestellt.

Ca. 20 nüchterne adulte Flöhe (*Ctenocephalides felis*) werden in eine Kammer eingesetzt, die oben und unten mit Gaze verschlossen ist. Auf die Kammer wird ein Metallzylinder gestellt, dessen Unterseite mit Parafilm verschlossen ist. Der Zylinder enthält die Blut-Wirkstoffzubereitung, die von den Flöhen durch die Parafilmmembran aufgenommen werden kann.

10 Nach 2 Tagen wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Flöhe abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass kein Floh abgetötet wurde.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine Wirkung von 80% bei einer Aufwandmenge von 100ppm: I-6

15 5. Lucilia cuprina-Test (LUCICU)

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 10 mg Wirkstoff mit 0,5 ml Dimethylsulfoxid und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20 Gefäße, die Pferdefleisch enthalten, das mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt wurde, werden mit ca 20 *Lucilia cuprina* Larven besetzt.

Nach 48 Stunden wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Larven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine Wirkung von 100% bei einer Aufwandmenge von 100ppm: I-2, I-3, I-4, I-6, I-9

6. Musca domestica-Test (MUSCDO)

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 10 mg Wirkstoff mit 0,5 ml Dimethylsulfoxid und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Gefäße, die einen Schwamm enthalten, der mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt wurde, werden mit *Musca domestica*-Adulten besetzt.

Nach 2 Tagen wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Fliegen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Fliegen abgetötet wurden.

- 10 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine Wirkung von 80% bei einer Aufwandmenge von 100ppm: I-4

7. Cooperia curticei-Test (COOPCU)

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

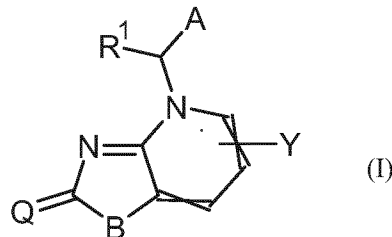
- 15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 10 mg Wirkstoff mit 0,5 ml Dimethylsulfoxid und verdünnt das Konzentrat mit „Ringerlösung“ auf die gewünschte Konzentration. Gefäße mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration werden mit ca 40 *Cooperia curticei* Larven besetzt.

Nach 5 Tagen wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Larven abgetötet wurden.

- 20 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine Wirkung von 80% bei einer Aufwandmenge von 100 ppm: I-3

Patentansprüche

1. Bicyclische (Thio)carbonylamidine der Formel (I),



5 in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht;

B für Sauerstoff, Schwefel, Methylen, Difluormethylen, oder gegebenenfalls substituierten Stickstoff steht;

Y für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Cyano,
 10 Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-
 15 Alkoxy-carbonylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;

R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht;

A für einen Hetarylrest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl,
 20 Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, und Pyrazinyl, wobei jeder dieser Hetarylreste mit mindestens einem Substituenten X substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Haloalkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Haloalkylsulfonyl oder für Heterocyclyl aus der Reihe Tetrahydrofur-3-yl oder Tetrahydrothien-3-yl steht; wobei die Unterstruktur

- 51 -



für ein System steht, das eventuell mindestens eine Doppelbindung beinhaltet, wobei die Bindung zwischen der gekreuzten Linie als Doppelbindung ausgeführt ist oder eine oder mehrere der gekreuzten Linien als Doppelbindung ausgestaltet ist,

5 mit der Maßgabe, dass die aus CH 461 489 bekannte Verbindung 4-(2'-Pyridylmethyl)-oxazolo[4,5-b]pyridin-2-(4H)-on ausgenommen ist.

2. Die bicyclischen (Thio)carbonylamidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

in denen

10 Q für Sauerstoff steht;

B für Sauerstoff oder Methylen steht;

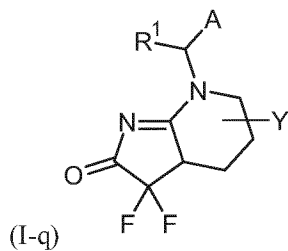
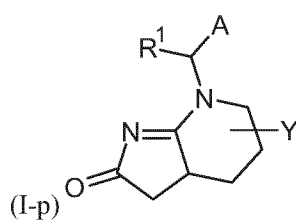
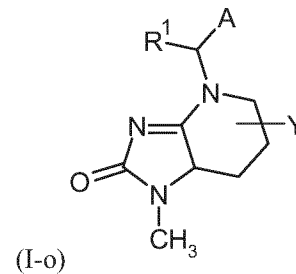
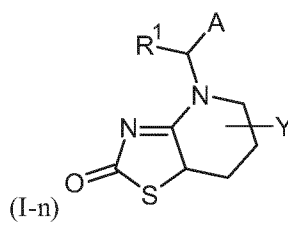
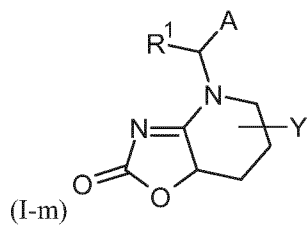
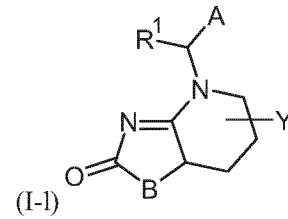
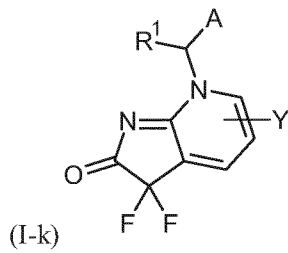
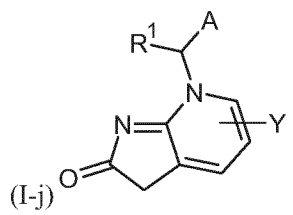
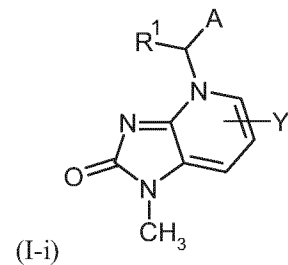
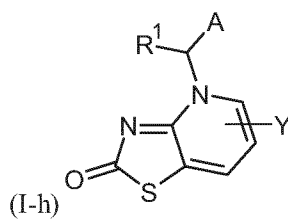
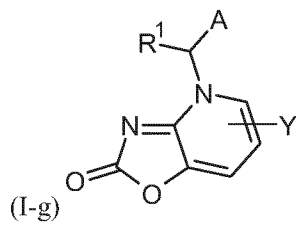
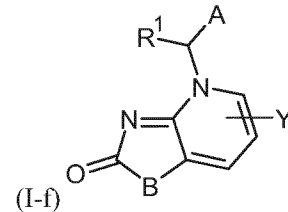
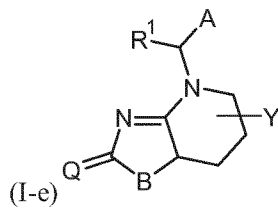
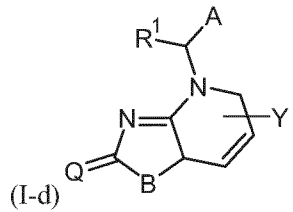
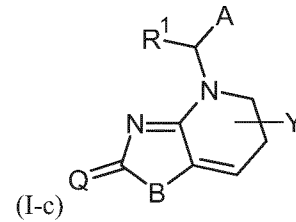
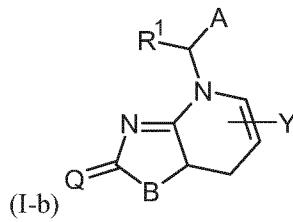
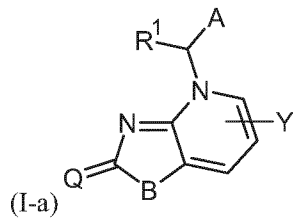
Y für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Cyano, Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆-Alkoxy-carbonylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl steht;

20 R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht; und

A ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Thiazol-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, für Isoxazol-5-yl das in 3-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder Cyan substituiert ist, für Oxazol-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder Cyan substituiert ist, für 1,2,5-Thiadiazol-3-yl oder für Tetrahydrofur-3-yl, Pyrid-3-yl das in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist, Pyrimidin-5-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, Pyrazin-2-yl das in 2-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₄-Alkyl substituiert

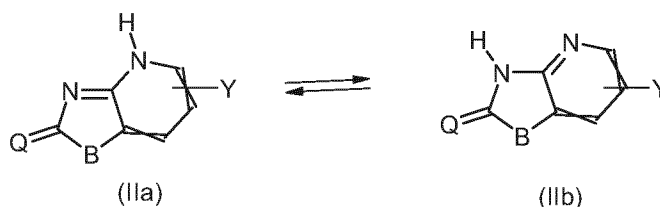
ist und Pyrid-3-yl das in 5-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Azido oder Cyan substituiert ist und in 6-Position mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist.

- 5 3. Die bicyclischen (Thio)carbonylamidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1,
in denen
- Q für Sauerstoff steht;
- B für Sauerstoff oder Methylen steht;
- Y für Wasserstoff oder Halogen steht;
- 10 R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht; und
- A ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus 6-Chlor-pyrid-3-yl, 6-Trifluormethyl-pyrid-3-yl, 6-Fluor-pyrid-3-yl, 6-Brom-pyrid-3-yl, 1,2,5- Thiadiazol-3-yl, 5-Methyl-pyrazin-2-yl, 2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methyl-1,3-thiazol-5-yl, 2-Methoxy-1,3-thiazol-5-yl, 2-Brom-1,3-thiazol-5-yl, 3-Trifluormethyl-1,3-thiazol-5-yl, 3-Chlor-isoxazol-5-yl, 3-Methyl-15 isoxazol-5-yl, Tetrahydrofur-3-yl, 5,6-Difluor-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-chlor-pyrid-3-yl, 5,6-Dichlor-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Iod-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-brom-pyrid-3-yl, 5,6-Dibrom-pyrid-3-yl, 5-Fluor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Chlor-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Brom-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-brom-pyrid-3-yl, 5-Methyl-6-iod-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-fluor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-chlor-pyrid-3-yl, 5-Difluormethyl-6-brom-pyrid-3-yl oder 5-Difluormethyl-6-iod-pyrid-3-yl.
- 20
4. Die bicyclischen (Thio)carbonylamidine der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine der der Formeln (I-a) bis (I-q) haben, worin R¹, A, Y, B und Q die in einem der Ansprüche 1 bis 3 genannte Bedeutung haben
- 25

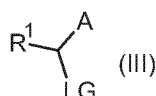


5. Verfahren zur Herstellung von bicyclischen (Thio)carbonylamidinen der Formel (I) wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, umfassend die Umsetzung einer Verbindung der Formel (IIa) und/oder (IIb)

- 54 -



in denen Q, B und Y die in einem der Ansprüche 1 bis 3 genannten Bedeutungen haben,
mit einer Verbindung der Formel (III)



5 in der

R^1 und A die in einem der Ansprüche 1 bis 3 genannten Bedeutungen haben; und

LG für eine gegebenenfalls *in-situ* erzeugte nucleofuge Abgangsgruppe steht ausgewählt unter Halogen, OTosyl, OMesyl, und N-Morpholino

10 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels.

6. Das Verfahren nach Anspruch 5, in dem das Verdünnungsmittel ausgewählt ist unter Amiden, Formamid, *N*-Methyl-formamid, *N,N*-Dimethyl-formamid, *N,N*-Dipropyl-formamid, *N,N*-Dibutyl-formamid und *N*-Methyl-pyrrolidin.

15

7. Das Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, in dem als basisches Reaktionshilfsmittel Säurebindemittel oder Säurebindemittelmischungen eingesetzt werden, die ausgewählt sind auch einer Gruppe bestehend aus Halogeniden, Hydroxiden, Hydriden, Oxiden und Carbonaten des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums und Bariums, basische Verbindungen, Amidinbasen, Guanidinbasen, 7-Methyl-1,5,7-triaza-bicyclo(4.4.0)dec-5-en (MTBD); Diazabicyclo(4.3.0)nonen (DBN), Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO), 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undecen (DBU), Cyclo-hexyltetra-butyl-guanidin (CyTBG), Cyclohexyltetramethylguanidin (CyTMG), *N,N,N,N*-Tetramethyl-1,8-naphthalindiamin, Pentamethylpiperidin, tertiäre Amine, Triethylamin, Trimethylamin, Tribenzylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Trihexylamin, *N,N*-Dimethylanilin, *N,N*-Dimethyl-toluidin, *N,N*-Dimethyl-p-aminopyridin, *N*-Methyl-pyrrolidin, *N*-Methyl-piperidin, *N*-Methyl-imidazol, *N*-Methyl-pyrazol, *N*-Methyl-morpholin, *N*-Methyl-
- 25

- 55 -

- hexamethyldiamin, Pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, chinolin, α -Picolin, β -Picolin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetramethyldiamin, N,N',N'-Tetraethyldiamin, Chinoxalin, N-Propyl-diisopropylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, N,N'-Dimethyl-cyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin oder Triethyldiamin, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, NaCl, NaF, NaI, NaBr, KCl, KF, KI, KBr, CsCl, CsF, CsI, und CsBr.
- 5
8. Verwendung mindestens eines bicyclischen (Thio)carbonylamidins, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und/oder zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren, Helminthen, Nematoden und Mollusken, die in der Landwirtschaft, im Gartenbau, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen.
- 10
9. Die Verwendung nach Anspruch 8 zum Schutz von Saatgut konventioneller oder transgener Pflanzen.
- 15
10. Pflanzenschutzmittel das mindestens ein bicyclisches (Thio)carbonylamidin, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, enthält.
- 20
11. Das Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 10, das zusätzlich einen weiteren agrochemischen Wirkstoff beinhaltet, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Insektiziden, Fungiziden, Herbiziden, und Safener.
- 25
12. Verfahren zum Schutz von Pflanzen, Pflanzenteilen und/oder Saatgut, indem mindestens ein bicyclisches (Thio)carbonylamidin, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, auf das Blattwerk der Pflanze oder auf das Saatgut aufgebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07D498/04 A01N43/90
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07D A01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 461 489 A (GEIGY AG J R [CH]) 31 August 1968 (1968-08-31) cited in the application columns 3-4; claim 1; example 11b3 -----	1,4,5,10
Y	WO 2007/115647 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; JESCHKE PETER [DE]; VELTEN ROBERT [DE]; SCH) 18 October 2007 (2007-10-18) cited in the application page 1; claim 1; examples I-2 -----	1-12
Y	WO 02/085870 A1 (BAYER AG [DE]; JESCHKE PETER [DE]; BECK MICHAEL [DE]; KRAEMER WOLFGANG) 31 October 2002 (2002-10-31) cited in the application pages 23-25; claim 1; table II -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search 8 August 2012	Date of mailing of the international search report 23/08/2012
--------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Grassi, Damian
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/058340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 461489	A	31-08-1968	NONE
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
WO 2007115647	A1	18-10-2007	AR 060157 A1 28-05-2008
			AU 2007236298 A1 18-10-2007
			BR PI0709204 A2 28-06-2011
			CN 101460502 A 17-06-2009
			DE 102006015456 A1 04-10-2007
			EP 2021344 A1 11-02-2009
			JP 2009531351 A 03-09-2009
			KR 20080106983 A 09-12-2008
			TW 200808806 A 16-02-2008
			US 2009181947 A1 16-07-2009
			WO 2007115647 A1 18-10-2007
			ZA 200808375 A 30-12-2009
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
WO 02085870	A1	31-10-2002	AU 2002308133 B2 31-07-2008
			AU 2008202990 A1 31-07-2008
			BR 0209430 A 03-08-2004
			CA 2444592 A1 31-10-2002
			CN 1503788 A 09-06-2004
			CN 1690051 A 02-11-2005
			DE 10119423 A1 24-10-2002
			EP 1383751 A1 28-01-2004
			ES 2280565 T3 16-09-2007
			JP 4403096 B2 20-01-2010
			JP 4516274 B2 04-08-2010
			JP 2004532226 A 21-10-2004
			JP 2005272472 A 06-10-2005
			JP 2009227688 A 08-10-2009
			KR 20080032263 A 14-04-2008
			MX PA03009481 A 12-02-2004
			NO 20034664 A 10-12-2003
			NZ 528960 A 24-03-2005
			US 2005009839 A1 13-01-2005
			WO 02085870 A1 31-10-2002
			ZA 200308086 A 18-10-2004
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/058340

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D498/04 A01N43/90
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D A01N

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 461 489 A (GEIGY AG J R [CH]) 31. August 1968 (1968-08-31) in der Anmeldung erwähnt Spalten 3-4; Anspruch 1; Beispiel 11b3 -----	1,4,5,10
Y	WO 2007/115647 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; JESCHKE PETER [DE]; VELTEN ROBERT [DE]; SCH) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1; Anspruch 1; Beispiele I-2 -----	1-12
Y	WO 02/085870 A1 (BAYER AG [DE]; JESCHKE PETER [DE]; BECK MICHAEL [DE]; KRAEMER WOLFGANG) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) in der Anmeldung erwähnt Seiten 23-25; Anspruch 1; Tabelle II -----	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. August 2012	23/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grassi, Damian
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/058340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 461489	A	31-08-1968	KEINE

WO 2007115647	A1	18-10-2007	AR 060157 A1 28-05-2008
			AU 2007236298 A1 18-10-2007
			BR PI0709204 A2 28-06-2011
			CN 101460502 A 17-06-2009
			DE 102006015456 A1 04-10-2007
			EP 2021344 A1 11-02-2009
			JP 2009531351 A 03-09-2009
			KR 20080106983 A 09-12-2008
			TW 200808806 A 16-02-2008
			US 2009181947 A1 16-07-2009
			WO 2007115647 A1 18-10-2007
			ZA 200808375 A 30-12-2009

WO 02085870	A1	31-10-2002	AU 2002308133 B2 31-07-2008
			AU 2008202990 A1 31-07-2008
			BR 0209430 A 03-08-2004
			CA 2444592 A1 31-10-2002
			CN 1503788 A 09-06-2004
			CN 1690051 A 02-11-2005
			DE 10119423 A1 24-10-2002
			EP 1383751 A1 28-01-2004
			ES 2280565 T3 16-09-2007
			JP 4403096 B2 20-01-2010
			JP 4516274 B2 04-08-2010
			JP 2004532226 A 21-10-2004
			JP 2005272472 A 06-10-2005
			JP 2009227688 A 08-10-2009
			KR 20080032263 A 14-04-2008
			MX PA03009481 A 12-02-2004
			NO 20034664 A 10-12-2003
			NZ 528960 A 24-03-2005
			US 2005009839 A1 13-01-2005
			WO 02085870 A1 31-10-2002
			ZA 200308086 A 18-10-2004
