

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

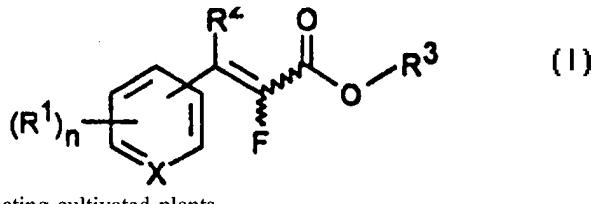
| | | |
|--|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 69/653, C07D 213/61, 213/26, A01N 43/40, 31/02 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/27049 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1998 (25.06.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06846 | | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Dezember 1997 (08.12.97) | | |
| (30) Prioritätsdaten: 196 52 961.1 19. Dezember 1996 (19.12.96) DE | | |
| (71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Mirastrasse 54, D-13509 Berlin (DE). | | |
| (72) Erfinder: ZIEMER, Frank; Uhlandstrasse 2, D-65830 Kriftel (DE). WILLMS, Lothar; Königsteiner Strasse 50, D-65719 Hofheim (DE). BAUER, Klaus; Doerner Strasse 53d, D-63456 Hanau (DE). BIERINGER, Hermann; Eichenweg 26, D-65817 Eppstein (DE). ROSINGER, Christopher; Am Hochfeld 33, D-65719 Hofheim (DE). DEMASSEY, Jacques; 29, allée Saint Jacques, F-77144 Chalifert (FR). | | (81) Bestimmungsstaaten: Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. |

(54) Title: NOVEL 2-FLUOROACRYLIC ACID DERIVATIVES, NOVEL MIXTURES OF HERBICIDES AND ANTIDOTES AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: NEUE 2-FLUORACRYLSÄUREDERIVATE, NEUE MISCHUNGEN AUS HERBIZIDEN UND ANTIDOTS UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to novel α -fluoroacrylic acid derivatives of formula (I), wherein X, n, R¹, R² and R³ have the meaning defined in Claim 1. The invention further relates to combinations of active substances and antidotes, which contain α -fluoroacrylic acid derivatives and which are extremely well-suited for use in useful plant cultures as well as to the use of said substances and to a method for protecting cultivated plants.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue α -Fluoracrylsäurederivate der Formel (I) in welcher X, n, R¹, R² und R³ wie in Anspruch 1 definiert sind, Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die α -Fluoracrylsäurederivate enthalten und die hervorragend für den Einsatz in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind, deren Verwendung sowie Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|---|-----------|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Beschreibung

Neue 2-Fluoracrylsäurederivate, neue Mischungen aus Herbiziden und Antidots und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere α -Fluoracrylsäurederivate sowie Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte Schäden an den behandelten Kulturpflanzen auftreten. Insbesondere dann, wenn die Herbizide gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht voll verträglich (nicht selektiv) sind, sind ihrem Einsatz enge Grenzen gesetzt. Sie können daher manchmal nicht oder nur in so geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit nicht gewährleistet ist. So können z. B. viele Herbizide aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe nicht selektiv in Mais eingesetzt werden. Besonders bei der Nachauflaufapplikation von Herbiziden ist es wünschenswert, eine derartige Phytotoxizität zu verringern.

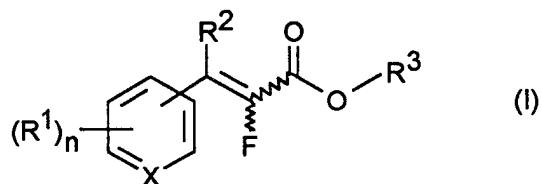
Aus DE OS 1 542 872 sind α -Chlor-Zimtsäurederivate als herbizide Mittel bekannt. Weiterhin sind in NL 7 102 436 Herstellungsverfahren von Arylalkancarbonsäuren als Pflanzenwachstumsregulatoren beschrieben.

Von Bergmann und Shahak, J. Chem. Soc., 1961, 4033-4038 sind bereits α -Fluor-Zimtsäurederivate sowie α -Fluor-Pyridylacrylsäurederivate beschrieben worden. Weitere 3- oder 4-substituierte α -Fluor-Zimtsäurederivate wurden von Robinson und Stablein, (1990), Tetrahedron 46(2), 335-340 beschrieben.

Ganz unerwartet haben neue experimentelle Arbeiten gezeigt, daß α -Fluoracrylsäurederivate hervorragend dazu geeignet sind, die phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden an Kulturpflanzen deutlich zu vermindern oder vollständig aufzuheben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Herbizid-Safener-Kombinationen enthaltend

- A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff sowie
 - B) mindestens ein 2-Fluoracrylsäurederivat der Formel (I),



in welcher

- X CH oder N bedeutet;

n für den Fall, daß X = N ist, eine ganze Zahl von 0 bis 4 und
für den Fall, daß X = CH ist, eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet;

R¹ Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₂-C₈)-Alkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl,
(C₅-C₆)-Cycloalkenyl, Aryl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-
Alkinyloxy, Phenoxy, Sulfamoyl, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino,
Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylaminosulfonyl, Cyano, (C₁-C₈)-
Alkylthio, (C₁-C₈)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₈)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₈)-Alkoxy carbonyl,
(C₁-C₈)-Alkylthiocarbonyl oder (C₁-C₈)-Alkylcarbonyl bedeutet, wobei jeder
der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder
mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der
Gruppe, bestehend aus Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro,
Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano, Hydroxy und (C₁-C₈)-
Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen
durch Sauerstoff ersetzt sein können sowie im Fall cyclischer Reste durch
einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene

Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkyl substituiert ist, oder auch für den Fall, daß n eine ganze Zahl größer 1 ist, zwei der Reste R¹ gemeinsam unsubstituiertes oder substituiertes 1,ω-Dioxoalkylen bedeuten;

- R² Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₅-C₆)-Cycloalkenyl oder substituiertes Aryl bedeutet;
- R³ Wasserstoff, (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, (C₂-C₁₈)-Alkenyl, (C₅-C₆)-Cycloalkenyl, (C₂-C₁₈)-Alkinyl, Aryl oder -N=CR⁴R⁵ bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₈)-Alkenylthio, (C₂-C₈)-Alkinylthio, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkinyloxy, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkoxy, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₈)-Alcoxycarbonyl, (C₂-C₈)-Alkenyloxycarbonyl, (C₂-C₈)-Alkinyloxycarbonyl, (C₁-C₈)-Alkylthiocarbonyl, (C₁-C₈)-Alkylcarbonyl, (C₂-C₈)-Alkenylcarbonyl, (C₂-C₈)-Alkinylcarbonyl, (C₁-C₈)-Alkylcarbonylamino, (C₂-C₈)-Alkenylcarbonylamino, (C₂-C₈)-Alkinylcarbonylamino, (C₁-C₈)-Alkylcarbonyloxy, (C₁-C₈)-Alkylcarbamoyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenoxy, Phenoxy-(C₁-C₄)-alkoxy und Phenoxy carbonyl substituiert ist, wobei die 28 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano, Hydroxy und (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können sowie im Fall cyclischer Reste durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkyl

substituiert sind und

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl bedeuten; oder deren Salze.

Bevorzugt sind solche Herbizid-Safener-Kombinationen, enthaltend als Komponente

A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, bestehend aus Phenoxyphenoxy carbonsäureestern, Heteroaryloxyphenoxy carbonsäureestern, Sulfonylharnstoffen, Cyclohexandionen, Benzoylcyclohexandionen, Imidazolinonen, Triazolopyrimidinsulfonamiden, Pyrimidinyloxy-pyrimidincarbonsäurederivaten, Pyrimidinyloxy-benzoesäurederivaten und S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureestern.

Bevorzugt sind auch solche Herbizid-Safener-Kombinationen, enthaltend als Komponente

B) mindestens eine Verbindung der Formel (I), in welcher

X CH bedeutet;

n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet;

R¹ Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Aryl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₂-C₄)-Alkenyloxy, (C₂-C₄)-Alkinyloxy, Phenoxy, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylaminosulfonyl, Cyano, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy carbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthiocarbonyl oder (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano, Hydroxy und (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, substituiert ist, sowie im Fall cyclischer Reste auch durch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkyl substituiert sein kann, oder auch für den Fall, daß n eine ganze Zahl größer 1 ist, zwei der Reste R¹ gemeinsam ein unsubstituiertes oder substituiertes 1,ω-Dioxoalkylen bedeuten;

- R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet und
- R³ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkinyl oder Aryl bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₄)-Alkenyloxy, (C₂-C₄)-Alkinyloxy, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₈)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl, (C₂-C₄)-Alkenylcarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenoxy und Phenoxy-(C₁-C₄)-alkoxy substituiert ist, wobei die 16 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano und Hydroxy, sowie im Fall cyclischer Reste auch durch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkyl substituiert sind,
- oder deren Salze.

Besonders bevorzugt sind Herbizid-Safener-Kombinationen, enthaltend als Komponente

- B) mindestens eine Verbindung der Formel (I), worin
- X CH oder N bedeutet;
- n für den Fall, daß X = N ist, eine ganze Zahl von 0 bis 4 und
für den Fall, daß X = CH ist, eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet;
- R¹ Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, Nitro, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder Phenyl oder Phenoxy bedeutet, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino und Cyano, substituiert ist, oder auch für den Fall, daß n eine

ganze Zahl größer 1 ist, zwei der Reste R¹ gemeinsam ein unsubstituiertes oder substituiertes 1,ω-Dioxoalkylen bedeuten;

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet und

R³ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl oder (C₂-C₄)-Alkinyl bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist,

oder deren Salze.

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Halogenalkyl usw., bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Substituiertes Cycloalkyl bedeutet ein unter "Cycloalkyl" definiertes carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem, das beispielsweise durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Nitro, Cyano, Alkoxycarbonyl und Alkylcarbonyl substituiert ist

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor oder Chlor; Halogenalkyl, Halogenalkenyl bzw. Halogenalkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, wie Monohalogenalkyl, Perhalogenalkyl, CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Halogenalkoxy ist z.B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OCF₂CF₃, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Halogenalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliche, vorzugsweise Phenyl;

Substituiertes Aryl, Aryloxy, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy bzw. substituierte bicyclische Reste mit aromatischen Anteilen bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise ein oder mehrere, vorzugsweise bis zu 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Monoalkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Monoalkylamino, Dialkylamino, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl bedeuten und bei Resten, die C-Atome enthalten, solche mit bis zu 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt sind. Bevorzugt sind dabei in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, Nitro und Cyano.

Substituiertes Phenyl ist z. B. Phenyl, das ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Substituiertes Dioxoalkylen ist z.B. ein Dioxoalkylenrest, der ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, vorzugsweise ein 1,ω-Dioxoalkylenrest.

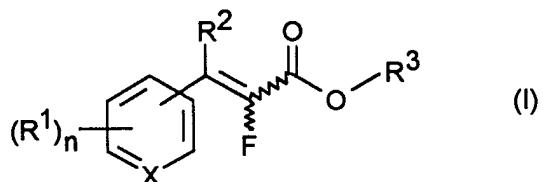
Die Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel (I) umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbindungen der Formel (I) in Form der freien Base oder eines Salzes, vorzugsweise eines Säureadditionssalzes. Säuren, die zur Salzbildung herangezogen werden können, sind anorganische Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure. Weitere, besonders bevorzugte Salze sind möglich, wenn saure Gruppen wie Carboxy oder phenolisches Hydroxy enthalten sind, bei denen ein Wasserstoff durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird. Salze der Verbindungen der Formel (I) sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen wie z. B. (C₁-C₄)-Alkylamine oder (C₁-C₄)-Hydroxyalkylamine. Außerdem können durch Umsetzung von basischen Gruppen wie gegebenenfalls substituierten Aminogruppen oder basischen Heterocyclen mit anorganischen oder organischen Säuren Säureadditionssalze gebildet werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Sorghum), aber auch Baumwolle und Sojabohne, insbesondere Getreide, besonders bevorzugt Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, insbesondere Sulfonylharnstoffherbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem obengenannten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide- oder Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, insbesondere Sulfonylharnstoffherbiziden.

Die Erfindung betrifft außerdem neue 2-Fluoracrylsäurederivate der Formel (I)



in welcher

X, n, R¹, R² und R³ wie oben definiert sind

oder deren Salze,

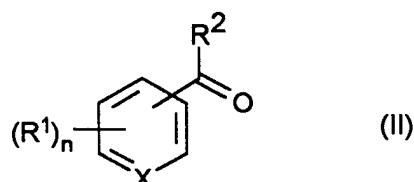
ohne dabei eine der nachfolgenden Verbindungen zu bedeuten:

- a) α-Fluorzimtsäure oder deren Methyl- oder Ethylester,
- b) 3- oder 4-Methyl-α-Fluorzimtsäureethylester,
- c) 3- oder 4-Chlor-α-Fluorzimtsäure oder deren Methyl- oder Ethylester,
- d) 2-Hydroxy-α-Fluorzimtsäureethylester,
- e) α-Fluor-β-2-Pyridylacrylsäureethylester,
- f) α-Fluor-β-3-Pyridylacrylsäureethylester,
- g) 3- oder 4-Methoxy-α-Fluorzimtsäureethylester,
- h) 3- oder 4-Phenoxy-α-Fluorzimtsäureethylester,

- j) 4-Phenyl- α -Fluorzimtsäureethylester,
- k) 3- oder 4-Fluor- α -Fluorzimtsäure oder deren Methyl- oder Ethylester,
- l) 3- oder 4-Brom- α -Fluorzimtsäure oder deren Ethylester,
- m) 4-Carboxyethyl- α -Fluorzimtsäureethylester,
- n) 3- oder 4-Trifluormethyl- α -Fluorzimtsäuremethyl- oder Ethylester,
- o) 3- oder 4-Cyano- α -Fluorzimtsäureethylester,
- p) 3- oder 4-Nitro- α -Fluorzimtsäureethylester.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen [Robinson et al., Tetrahedron 46 (1990) 335-340; Bergman et al., J. Chem. Soc., (1961), 4033-4038; Ishihara et al., Chem. Lett., (1987), 1145-1148; US 4,338,253; Piva, Synlett, (1994), 729-731; Bergmann et al., J. Chem. Soc., (1968), 1232-1235].

Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung von 2-Fluoracrylsäurederivaten der Formel (I), worin man ein Aldehyd oder Keton der Formel (II),

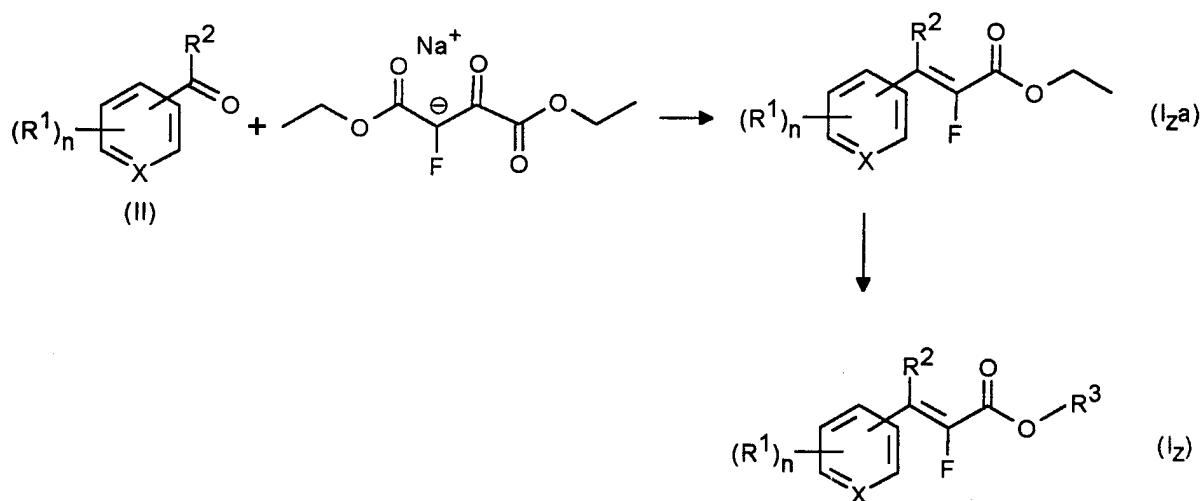


worin

X, R¹, R² und n wie in Formel (I) definiert sind,

- a) mit Diethyloxalofluoroacetat oder
- b) mit 2-Fluor-2-phosphonoessigsäuretriethylester zum Ethylester umsetzt und diesen, falls R³ ungleich Ethyl ist, anschließend nach üblichen Verfahren zur Verbindung der Formel (I) umsetzt.

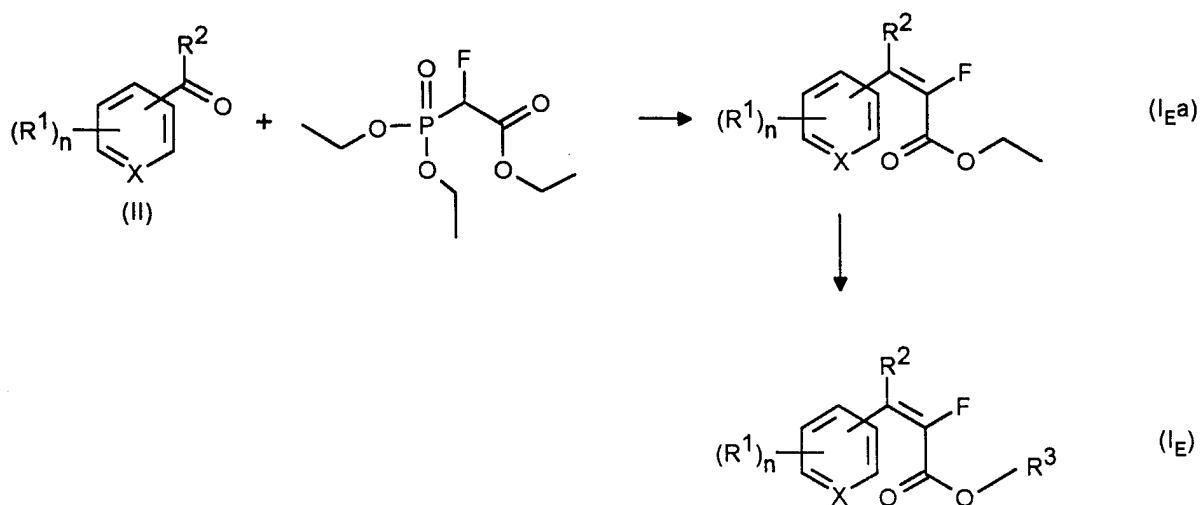
Die Herstellung der überwiegend Z-konfigurierten Verbindungen der Formel (I_Z) kann z. B. in der Weise erfolgen, daß man gemäß nachfolgendem Schema einen Aldehyd oder ein Keton der Formel (II),



worin

X , R^1 , R^2 und n wie in Formel (I) definiert sind, mit dem aus
Fluoresigsäureethylester und Oxalsäurediethylester unter Verwendung von
Natriumhydrid zugänglichen Natriumsalz des Diethyloxalofluoroacetats zunächst
zum Ethylester (I_{Za}) umsetzt, um diesen anschließend nach üblichen
Verfahren umzuestern (Variante 1).

Die E-konfigurierten Verbindungen der Formel (I_E) sind beispielsweise zugänglich,
indem man gemäß nachfolgendem Schema einen Aldehyd oder ein Keton der
Formel (II),



worin

X, R¹, R² und n wie in Formel (I) definiert sind, mit 2-Fluor-2-phosphonoessigsäuretriethylester in Gegenwart von Butyllithium zunächst zum Ethylester (I_Ea) umsetzt, um diesen anschließend nach üblichen Verfahren umzuestern (Variante 2).

Die Umsetzungen nach Variante 1 erfolgen vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Acetonitril oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich zwischen -20°C und 100°C.

Die Umsetzungen nach Variante 2 erfolgen ebenfalls vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in Gegenwart mindestens einer starken Base wie z. B. Butyllithium. Als Lösungsmittel eignet sich beispielsweise THF.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich zwischen -100°C und 20°C.

Werden die erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) in subtoxischen Konzentrationen zusammen mit den herbiziden Wirkstoffen oder auch in einer beliebigen Reihenfolge ausgebracht, so sind sie in der Lage, die phytotoxischen Nebenwirkungen dieser Herbizide zu reduzieren bzw. völlig aufzuheben, ohne jedoch die Wirksamkeit der Herbizide gegenüber den Schadpflanzen zu vermindern.

Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxykarbonsäure-(C₁-C₄)-alkyl-, (C₂-C₄)-alkenyl- und (C₃-C₄)-alkinylester wie
A1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z.B.

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofopmethyl),
2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester
(s. DE-A-2601548),
2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester
(s. US-A-4808750),
2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester
(s. DE-A-2433067),
2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester
(s. US-A-4808750),
2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester
(s. DE-A-2417487),
4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester
(s. DE-A-2433067),

A2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester
(s. EP-A-2925),
2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester
(s. EP-A-3114),
2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester
(s. EP-A-3890),
2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester
(s. EP-A-3890),
2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester
(EP-A-191736),
2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl),

A3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester
(Quizalofop-methyl und -ethyl),
2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester

(s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),
2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminoxyethylester (Propaquizafop u. Ester),
2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und
2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxypropionsäureethylester
(s. DE-A-2640730),
2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy-propionsäure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester
(s. EP-A 323 727),

B) Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, wie z. B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig von-einander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

B1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.
1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Chlorsulfuron),
1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff
(Chlorimuron-ethyl),
1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff
(Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff
(Triasulfuron),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff
(Sulfometuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Bensulfuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfuron-methyl),
3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),
3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),
3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iod-phenylsulfonyl)-harnstoff (s. WO 92/13845),
DPX-66037, Triflusulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),
CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),
Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfonamido-methyl-benzoat (s. WO 95/10507),
N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid (s. PCT/EP 95/01344),

B2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),

B3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl)

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (s. EP 282613)

5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference - Weeds - 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S 65),

B4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990)),

B5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.

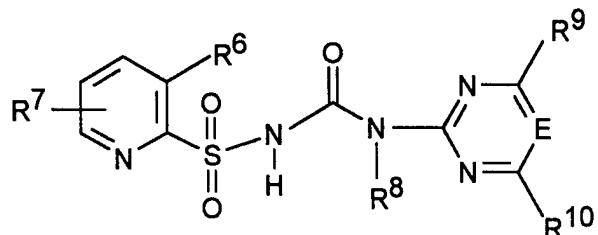
1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Rimsulfuron),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-

pyridincarbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE459, Fluprysulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-4000503 und DE-A-4030577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R⁶ Iod oder NR¹¹R¹²,

R⁷ H, Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₃)-Alkoxy- (C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C₁-C₃)-alkyl)-amino, (C₁-C₃)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR^aR^b oder CO-NR^aR^b, insbesondere H,

R^a, R^b unabhängig voneinander H, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkenyl, (C₁-C₃)-Alkinyl oder zusammen -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

R⁸ H oder CH₃,

R⁹ Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, vorzugsweise

CF_3 , ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF_2 oder OCH_2CF_3 ,

R^{10} ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF_2 , oder ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Alkoxy, und

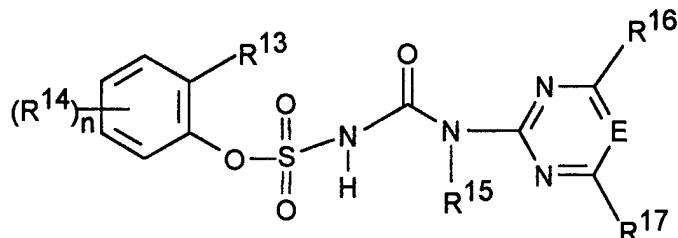
R^{11} ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)-Alkyl und

R^{12} ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)-Alkylsulfonyl oder

R^{11} und R^{12} gemeinsam eine Kette der Formel $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2-$ oder $-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2-$ bedeuten,

z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimiden-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

B6) Alkoxyphenoxy sulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R^{13} Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R^{14} Wasserstoff, Halogen, NO_2 , CF_3 , CN, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)-Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)-Alkylthio oder (($\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$)-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,

R^{15} Wasserstoff, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)-Alkyl oder ($\text{C}_3\text{-}\text{C}_4$)-Alkenyl,

$\text{R}^{16}, \text{R}^{17}$ unabhängig voneinander Halogen, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Alkyl, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Halogenalkyl, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Halogenalkoxy oder ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-Alkoxy-($\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$)-alkyl, vorzugsweise OCH_3 oder CH_3 , bedeuten,

z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

B7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, wie

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 57) und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus.

C) Cyclohexandion-Herbizide wie

3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester (Alloxydim),

2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),

2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Coproxydim),

2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,

2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),

2-(1-(Ethoxyimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim), oder

2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim),

D) Imidazolinon-Herbizide wie

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoësäuremethylester und

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoësäure (Imazamethabenz),

5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),

5-Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr),

E) Triazolopyrimidinsulfonamidderivate wie

N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid

(Flumetsulam),

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,

N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,

N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid (siehe z. B. EP-A-343 752, US- 4 988 812),

F) Benzoylcyclohexandionederivate, z. B.

2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, s. EP-A-137963),

2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. EP-A-274634),

2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. WO 91/13548),

G) Pyrimidinyloxy-pyrimidincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxy-benzoësäure-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzylester (EP-A-249 707),

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A-249 707),

2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoësäure (EP-A-321 846),

2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoësäure-(1-ethoxycarbonyloxyethyl)-ester (EP-A-472 113) und

H) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilofos).

Die obengenannten Herbizide der Gruppe A bis H sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 10th edition, 1994 oder in "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides -", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 1:10 bis 5:1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch einfache Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Sorghum), aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide, besonders bevorzugt Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe festzustellen. Einige Herbizide dieser Strukturklasse können speziell in Getreidekulturen z.B. Mais nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide oder Mais hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel (I) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Die Verbindungen der Formel (I) und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Suspensionen, Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu-und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers

Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutynaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder

Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wässrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granulierte Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprührocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I) (Safener) oder des Safener/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Safener.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),
 - 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium,
 - 5 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat,

3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und
7 Gewichtsteile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs
aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),
5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium
2 Gewichtsteile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,
17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und
50 Gewichtsteile Wasser
auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer
Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer
Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

1. (E)-2-Fluor-3-(4-chlorphenyl)-propensäureethylester
(Beispiel 1.1 aus Tabelle 1)

5,42 g (22,4 mmol) 2-Fluor-2-phosphonoessigsäuretriethylester werden in 35 ml THF bei -78 °C unter Argon vorgelegt und mit 8,92 ml einer 2,5 m BuLi-Lösung (22,4 mmol) versetzt. Nach 30 min bei dieser Temperatur werden 2,81 g (20 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd - in 50 ml THF gelöst - zugetropft. Nach 2 h bei - 78 °C wird weitere 5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von ca. 60 ml halbkonz. HCl wird die organische Phase abgetrennt, mit 2 x 25 ml ges. NaCl-Lösung sowie 25 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, wobei das Produkt als farbloses Öl erhalten wird.

Ausbeute: 2,59 g (57 %), ¹H-NMR (CDCl₃, ppm; TMS): δ= 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 6,82 (d, 24 Hz, 1H), 7,35 (dd, 4H)

2. (E)-2-Fluor-3-(4-trifluormethylphenyl)-propensäureethylester
(Beispiel 1.2 aus Tabelle 1)

5,33 g (22 mmol) 2-Fluor-2-phosphonoessigsäuretriethylester werden in 35 ml THF bei -78 °C unter Argon vorgelegt und mit 10 ml einer 2,5 m BuLi-Lösung (26 mmol) versetzt. Nach 30 min bei dieser Temperatur werden 5,33 g (22 mmol) 4-Trifluormethylbenzaldehyd - in 50 ml THF gelöst - zugetropft. Nach 2 h bei -78 °C wird weitere 5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von ca. 60 ml halbkonz. HCl wird die organische Phase abgetrennt, mit 2 x 25 ml ges. NaCl-Lösung sowie 25 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, wobei das Produkt als Harz erhalten wird.

Ausbeute: 4,12 g (71 %), $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, ppm; TMS): $\delta = 1,17$ (t, 3H), 4,20 (q, 2H), 7,31 (d, 24 Hz, 1H), 7,72 (dd, 4H)

3. (Z)-2-Fluor-3-(4-chlorphenyl)-propensäureethylester
(Beispiel 2.1 aus Tabelle 2)

6 g (26,3 mmol) Natrium-diethyl-oxalofluoracetat werden bei Raumtemperatur in 200 ml THF suspendiert und mit 3,7 g (26,3 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd versetzt. Nach 3-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die Mischung eingeengt, in Diethylether aufgenommen und mit ges. KHCO_3 -Lösung verrührt. Nach Abtrennung der organischen Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und die Lösung eingeengt. Nach Kugelrohrdestillation erhält man das Produkt als erstarrtes Harz.

Ausbeute: 4,5 g (75 %), $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, ppm; TMS): $\delta = 1,31$ (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,10 (d, 36 Hz, 1H), 7,62 (dd, 4H)

4. (Z)-2-Fluor-3-(4-trifluormethylphenyl)-propensäureethylester
(Beispiel 2.2 aus Tabelle 2)

26,2 g (115 mmol) Natrium-diethyl-oxalofluoracetat werden bei Raumtemperatur in 120 ml THF suspendiert und mit 20 g (115 mmol) 4-Trifluormethylbenzaldehyd versetzt. Nach 3stdg. Erhitzen auf Rückfluß wird die Mischung eingeengt, in Diethylether aufgenommen und mit ges. KHCO_3 -Lösung verrührt. Nach Abtrennung

der organischen Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet und die Lösung eingeengt. Nach Kugelrohrdestillation erhält man das Produkt als erstarrtes Harz.

Ausbeute: 21,4 g (71 %), 1H -NMR (d_6 -DMSO, ppm; TMS): $\delta=1,35$ (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,20 (d, 35 Hz, 1H), 7,85 (dd, 4H)

5. (Z)-2-Fluor-3-(4-trifluormethylphenyl)-propensäure
(Beispiel 2.32 aus Tabelle 2)

15,0 g (57 mmol) (Z)-Ethyl-2-fluor-3-(4-trifluormethylphenyl)-propenoat werden bei Raumtemperatur in 150 ml Methanol suspendiert und mit 21.0 g (0.52 mol) Natriumhydroxid - in 50 ml Wasser gelöst - versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung eingeengt und mit 2n HCl auf pH 4 eingestellt. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 10,8 g (81 %), Smp.: 210 °C

6. (Z)-2-Fluor-3-(4-chlorphenyl)-propensäure
(Beispiel 2.49 aus Tabelle 2)

12,8 g (56 mmol) (Z)-Ethyl-2-fluor-3-(4-chlorphenyl)-propenoat werden bei Raumtemperatur in 100 ml Methanol suspendiert und mit 21.0 g (0.52 mol) Natriumhydroxid - in 50 ml Wasser gelöst - versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung eingeengt und mit 2n HCl auf pH 4 eingestellt. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 11,5 g (92 %), Smp.: 285 °C

7. (Z)-Butyl-2-fluor-3-(4-trifluormethylphenyl)-propenoat
(Beispiel 2.34 aus Tabelle 2)

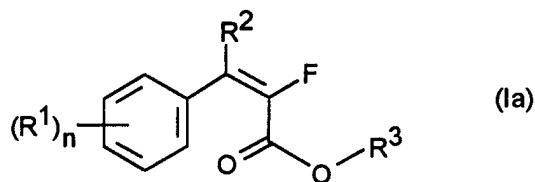
5,0 g (19 mmol) (Z)-Ethyl-2-fluor-3-(4-trifluormethylphenyl)-propenoat werden bei Raumtemperatur in 40 ml Butanol vorgelegt, mit 1 ml Titanatetraisopropylat versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Reaktionsmischung i. Vak. bis

zur Trockne wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt
(Laufmittel: Petrolether/Essigsäureethylester = 9/1).

Ausbeute: 4,9 g (89 %), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, TMS): 0.98 (t, 3H), 1,44 (m, 2H),
1,73 (m, 2H), 4,29 (t, 2H), 6,86 (d, 34 Hz, 1H), 7,38 (dd, 2H), 7,58 (d, 2H)

In den nachfolgenden Tabellen sind beispielhaft eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aufgeführt, die in analoger Weise erhalten werden können:

Tabelle 1: Verbindungen der Formel (Ia)



| Nr. | $(\text{R}^1)_n$ | R^2 | R^3 | physikalische Daten ($^1\text{H-NMR}$) |
|-----|-------------------|--------------|--------------|---|
| 1.1 | 4-Cl | H | Et | 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 6,82 (d, 24 Hz, 1H), 7,35 (dd, 4H) |
| 1.2 | 4-CF ₃ | H | Et | 1,17 (t, 3H), 4,20 (q, 2H), 7,31 (d, 24 Hz, 1H), 7,72 (dd, 4H) |
| 1.3 | | H | Et | 1,14 (t, 3H), 4,19 (q, 2H), 7,20 (d, 25 Hz, 1H), 7,36 (m, 3H), 7,51 (m, 2H) |
| 1.4 | 2,4-Di-Cl | H | Et | 1,21 (t, 3H), 4,20 (q, 2H), 6,87 (d, 20 Hz, 1H), 7,22 (m, 1H), 7,40 (m, 2H) |
| 1.5 | 2,4-Di-F | H | Et | 1,22 (t, 3H), 4,24 (q, 2H), 6,80 (d, 24 Hz, 1H), 6,85 (m, 2H), 7,50 (m, 1H) |
| 1.6 | 4-F | H | Et | 1,25 (t, 3H), 4,23 (q, 2H), 6,84 (d, 23 Hz, 1H), 7,01 (m, 2H), 7,48 (m, 2H) |
| 1.7 | 2-F | H | Et | |
| 1.8 | 3-F | H | Et | |
| 1.9 | 2-Cl | H | Et | |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | physikalische Daten (¹ H-NMR) |
|------|--------------------------------------|----------------|---|---|
| 1.10 | 3-Cl | H | Et | |
| 1.11 | 3,4-Di-Cl | H | Et | |
| 1.12 | 2,4-Di-F | H | H | |
| 1.13 | 4-OMe | H | Et | |
| 1.14 | 2,4-Di-F | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 1.15 | 2,4-Di-F | H | n-Bu | |
| 1.16 | 4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 1.17 | 4-CF ₃ | H | n-Bu | |
| 1.18 | 3,4-Di-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 1.19 | 3,4-Di-Cl | H | n-Bu | |
| 1.20 | 4-Me | H | Et | |
| 1.21 | 4-OC ₆ H ₅ | H | Et | |
| 1.22 | 4-OCF ₂ CF ₂ H | H | Et | |
| 1.23 | 4-C ₆ H ₅ | H | Et | |
| 1.24 | 4-OCF ₃ | H | Et | |
| 1.25 | 4-SMe | H | Et | |
| 1.26 | 4-CH(CH ₃) ₂ | H | Et | |
| 1.27 | 4-Br | H | Et | |
| 1.28 | 2-CF ₃ | H | Et | |
| 1.29 | 3-CF ₃ | H | Et | |
| 1.30 | 4-OCF ₂ H | H | Et | |
| 1.31 | 2-COOMe | H | Et | |
| 1.32 | 4-CF ₃ | H | H | |
| 1.33 | 4-Br | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |

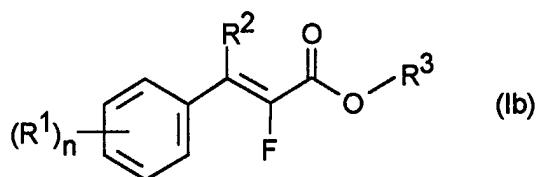
| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | physikalische Daten (¹ H-NMR) |
|------|--------------------------|----------------|---|---|
| 1.34 | 4-Cl | H | n-Bu | |
| 1.35 | 4-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 1.36 | 4-Cl | H | H | |
| 1.37 | 4-SO ₂ Me | H | Et | |
| 1.38 | 4-Cl, 3-CF ₃ | H | Et | |
| 1.39 | 3,4-Di-Br | H | Et | |
| 1.40 | 3,4-Di-Br | H | H | |
| 1.41 | 3,4-Di-Cl | H | Me | |
| 1.42 | 3-Cl | H | H | |
| 1.43 | 2-NO ₂ | H | Et | |
| 1.44 | 2-NO ₂ , 5-Cl | H | Me | |
| 1.45 | 3,5-Di-Cl | H | Et | |
| 1.46 | 4-Cl | H | Me | |
| 1.47 | 4-CF ₃ | H | Me | |
| 1.48 | 4-CF ₃ | H | Pr | |
| 1.49 | 4-CF ₃ | H | i-Bu | |
| 1.50 | 4-CF ₃ | H | t-Bu | |
| 1.51 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₄ -CH ₃ | |
| 1.52 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.53 | 4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | |
| 1.54 | 4-CF ₃ | H | CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 1.55 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉ | |
| 1.56 | 4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ | |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | physikalische Daten (¹ H-NMR) |
|------|-------------------|----------------|---|---|
| 1.57 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅ | |
| 1.58 | 4-CF ₃ | H | i-C ₈ H ₁₇ | |
| 1.59 | 4-CF ₃ | H | Na | Salz |
| 1.60 | 4-CF ₃ | H | K | Salz |
| 1.61 | 4-CF ₃ | H | NH ₄ | Salz |
| 1.62 | 4-CF ₃ | H | NH ₂ (CH ₃) ₂ | Salz |
| 1.63 | 4-CF ₃ | H | NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ | Salz |
| 1.64 | 4-CF ₃ | H | NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂ | Salz |
| 1.65 | 4-Cl | H | i-Pr | |
| 1.66 | 4-Cl | H | Pr | |
| 1.67 | 4-Cl | H | i-Bu | |
| 1.68 | 4-Cl | H | t-Bu | |
| 1.69 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₄ -CH ₃ | |
| 1.70 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.71 | 4-Cl | H | CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | |
| 1.72 | 4-Cl | H | CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 1.73 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉ | |
| 1.74 | 4-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ | |
| 1.75 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅ | |
| 1.76 | 4-Cl | H | i-C ₈ H ₁₇ | |
| 1.77 | 4-Cl | H | Na | Salz |
| 1.78 | 4-Cl | H | K | Salz |
| 1.79 | 4-Cl | H | NH ₄ | Salz |

| Nr. | (R ¹) _n | R ² | R ³ | physikalische Daten (¹ H-NMR) |
|-------|--------------------------------|----------------|---|---|
| 1.80 | 4-Cl | H | NH ₂ (CH ₃) ₂ | Salz |
| 1.81 | 4-Cl | H | NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ | Salz |
| 1.82 | 4-Cl | H | NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂ | Salz |
| 1.83 | 3,4-Di-Cl | H | i-Pr | |
| 1.84 | 3,4-Di-Cl | H | i-Bu | |
| 1.85 | 3,4-Di-Cl | H | t-Bu | |
| 1.86 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₄ -CH ₃ | |
| 1.87 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.88 | 3,4-Di-Cl | H | CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | |
| 1.89 | 3,4-Di-Cl | H | CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 1.90 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉ | |
| 1.91 | 3,4-Di-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ | |
| 1.92 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅ | |
| 1.93 | 3,4-Di-Cl | H | i-C ₈ H ₁₇ | |
| 1.94 | 3,4-Di-Cl | H | Na | Salz |
| 1.95 | 3,4-Di-Cl | H | K | Salz |
| 1.96 | 3,4-Di-Cl | H | NH ₄ | Salz |
| 1.97 | 3,4-Di-Cl | H | NH ₂ (CH ₃) ₂ | Salz |
| 1.98 | 3,4-Di-Cl | H | NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ | Salz |
| 1.99 | 3,4-Di-Cl | H | NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂ | Salz |
| 1.100 | 3,4-Di-Cl | H | i-Pr | |
| 1.101 | 4-CF ₃ | H | i-Pr | |
| 1.102 | 2,4-Di-Cl | H | H | |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | physikalische Daten (¹ H-NMR) |
|-------|-----------|----------------|---|---|
| 1.103 | 2,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -OMe | |
| 1.104 | 2,4-Di-Cl | H | n-Bu | |
| 1.105 | 2,4-Di-Cl | H | i-Bu | |
| 1.106 | 2,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅ | |
| 1.107 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -OMe | |

Tabelle 2: Verbindungen der Formel (Ib)



| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|-----|-------------------|----------------|----------------|---|
| 2.1 | 4-Cl | H | Et | 1,31 (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,10 (d, 36 Hz, 1H), 7,62 (dd, 4H) |
| 2.2 | 4-CF ₃ | H | Et | 1,35 (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,20 (d, 35 Hz, 1H), 7,85 (dd, 4H) |
| 2.3 | H | H | Et | Sdp.: 143 °C (19 mbar) |
| 2.4 | 2,4-Di-Cl | H | Et | 1,35 (t, 3H), 4,37 (q, 2H), 7,20 (d, 35 Hz, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,85 (m, 1H) |
| 2.5 | 2,4-Di-F | H | Et | 1,40 (t, 3H), 4,38 (q, 2H), 6,90 (m, 2H), 7,15 (d, 35 Hz, 1H), 7,92 (m, 1H) |
| 2.6 | 4-F | H | Et | 1,31 (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,10 (d, 36 Hz, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,80 (m, 2H) |

| Nr. | (R ¹) _n | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|------|--------------------------------|----------------|---|---|
| 2.7 | 2-F | H | Et | 1,32 (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,10 (d, 38 Hz, 1H), 7,35 (m, 2H), 7,52, (m, 1H), 7,85 (m, 1H) |
| 2.8 | 3-F | H | Et | 1,31 (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,13 (d, 38 Hz, 1H), 7,28 (m, 1H), 7,57 (m, 2H) |
| 2.9 | 2-Cl | H | Et | 1,32 (t, 3H), 4,35 (q, 2H), 7,25 (d, 38 Hz, 1H), 7,47 (m, 2H), 7,60 (m, 1H), 7,85 (m, 1H) |
| 2.10 | 3-Cl | H | Et | 1,31 (t, 3H), 4,31 (q, 2H), 7,10 (d, 35 Hz, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,68 (m, 1H), 7,75 (s, 1H) |
| 2.11 | 3,4-Di-Cl | H | Et | 1,30 (t, 3H), 4,30 (q, 2H), 7,18 (d, 38 Hz, 1H), 7,75 (d, 2H), 7,98 (s, 1H) |
| 2.12 | 2,4-Di-F | H | H | 6,80 (d, 36 Hz, 1H), 7,15 (m, 1H), 7,32 (m, 1H), 7,85 (m, 1H) |
| 2.13 | 4-OMe | H | Et | 1,30 (t, 3H), 3,80 (s, 3H), 4,25 (q, 2H), 7,02 (d, 38 Hz, 1H), 7,03 (d, 2H), 7,67 (d, 2H) |
| 2.14 | 2,4-Di-F | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | n _D : 1.4680 (21°C) |
| 2.15 | 2,4-Di-F | H | n-Bu | 0.92 (t, 3H), 1,40 (m, 2H), 1,70 (m, 2H), 4,28 (t, 2H), 7,00 (d, 35 Hz, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,37 (m, 1H), 7,90 (m, 1H) |
| 2.16 | 4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | n _D : 1.4720 (23°C) |
| 2.17 | 4-CF ₃ | H | n-Bu | 0.98 (t, 3H), 1,45 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 4,31 (t, 2H), 6,92 (d, 32 Hz, 1H), 7,70 (dd, 4H) |
| 2.18 | 3,4-Di-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | n _D : 1.5147 (22°C) |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|------|---|----------------|----------------|---|
| 2.19 | 3,4-Di-Cl | H | n-Bu | 0.98 (t, 3H), 1,43 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 4,30 (t, 2H), 6,80 (d, 33 Hz, 1H), 7,48 (d, 2H) 7,73 (s, 1H) |
| 2.20 | 4-Me | H | Et | n_D : 1.5428 (23°C) |
| 2.21 | 4-OC ₆ H ₅ | H | Et | 1,32 (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 6,88 (d, 35 Hz, 1H), 7,10 (m, 5H), 7,35 (d, 2H), 7,60 (d, 2H) |
| 2.22 | 4-OCF ₂ - CF ₂ H | H | Et | 1,38, (t, 3H), 4,38 (q, 2H), 5,92 (tt, 1H), 6,90 (d, 35 Hz, 1H), 7,22 (d, 2H), 7,65 (d, 2H) |
| 2.23 | 4-C ₆ H ₅ | H | Et | 1,37 (t, 3H), 4,30 (q, 2H), 6,92 (d, 35 Hz, 1H), 7,4 (m, 3H), 7,6 (m, 6H) |
| 2.24 | 4-OCF ₃ | H | Et | 1,40 (t, 3H), 4,37 (q, 2H), 6,90 (d, 33 Hz, 1H), 7,22 (d, 2H), 7,65 (d, 2H) |
| 2.25 | 4-SMe | H | Et | 1,39 (t, 3H), 2,48 (s, 3H), 4,32 (q, 2H), 6,85 (d, 38 Hz, 1H), 7,22 (d, 2H), 7,55 (d, 2H) |
| 2.26 | 4-CH(CH ₃) ₂ | H | Et | 1,22 (d, 6H), 1,38 (t, 3H), 2,90 (m, 1H), 4,35 (q, 2H), 6,90 (q, 36 Hz, 1H), 7,25 (d, 2H), 7,60 (d, 2H) |
| 2.27 | 4-Br | H | Et | 1,38 (t, 3H), 4,32 (q, 2H), 6,87 (d, 38 Hz, 1H), 7,50 (m, 4H) |
| 2.28 | 2-CF ₃ | H | Et | n_D : 1.4782 (25°C) |
| 2.29 | 3-CF ₃ | H | Et | 1,39 (t, 3H), 4,37 (q, 2H), 6,92 (d, 32 Hz, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,83 (m, 2H) |
| 2.30 | 4-OCF ₂ H | H | Et | 1,39 (t, 3H), 4,35 (q, 2H), 6,59 (t, 71 Hz, 1H), 6,90 (d, 33 Hz, 1H), 7,15 (d, 2H), 7,63 (d, 2H) |

| Nr. | (R ¹) _n | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|------|--------------------------------|----------------|---|---|
| 2.31 | 2-COOMe | H | Et | 1,40 (t, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,38 (q, 2H), 7,41 (t, 1H), 7,58 (t, 1H), 7,80 (d, 35 Hz, 1H), 7,82 (d, 2H), 8,03 (d, 2H) |
| 2.32 | 4-CF ₃ | H | H | Smp.: 210 °C |
| 2.33 | 4-Br | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | n _D : 1.5058 (22°C) |
| 2.34 | 4-Cl | H | n-Bu | 0.98 (t, 3H), 1,44 (m, 2H), 1,73 (m, 2H), 4,29 (t, 2H), 6,86 (d, 34 Hz, 1H), 7,38 (dd, 2H), 7,58 (d, 2H) |
| 2.35 | 4-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | n _D : 1.5109 (26°C) |
| 2.36 | 4-OCF ₃ | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 2.37 | 4-OCF ₂ H | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 2.38 | 4-OCF ₃ | H | n-Bu | |
| 2.39 | 4-OCF ₂ H | H | n-Bu | |
| 2.40 | 4-OMe | H | n-Bu | |
| 2.41 | 3,4-Di-Cl | H | Me | 3.90 (s, 3H), 6.83 (d, 35 Hz, 1H), 7.43 (s, 2H), 7.75 (s, 1H) |
| 2.42 | 4-Cl | H | Me | |
| 2.43 | 4-CF ₃ | H | i-Pr | |
| 2.44 | 2,4-Di-Cl | H | Me | |
| 2.45 | 4-F | H | Me | |
| 2.46 | 4-F | H | n-Bu | |
| 2.47 | 4-F | H | H | |
| 2.48 | 4-F | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 2.49 | 4-Cl | H | H | Smp.: 285°C |
| 2.50 | 4-SO ₂ Me | H | Et | Smp.: 115 °C |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|------|--------------------------|----------------|---|--|
| 2.51 | 4-Cl, 3-CF ₃ | H | Et | 1,40 (t, 3H), 437 (t, 2H), 6,90 (d, 34 Hz, 1H), 7,60 (d, 1H), 7,77 (d, 1H), 7,86 (s, 1H) |
| 2.52 | 3,4-Di-Br | H | Et | |
| 2.53 | 3,4-Di-Br | H | H | |
| 2.54 | 3,4-Di-Cl | H | i-Pr | |
| 2.55 | 3-Cl | H | H | |
| 2.56 | 2-NO ₂ | H | Et | |
| 2.57 | 2-NO ₂ , 5-Cl | H | Me | |
| 2.58 | 3,5-Di-Cl | H | Et | |
| 2.59 | 4-Cl | Me | Et | |
| 2.60 | 4-Cl | Me | H | |
| 2.61 | 4-Cl | Me | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 2.62 | 4-Cl | Me | n-Bu | |
| 2.63 | 4-CF ₃ | Me | Et | |
| 2.64 | 4-CF ₃ | Me | H | |
| 2.65 | 4-CF ₃ | Me | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 2.66 | 4-CF ₃ | Me | n-Bu | |
| 2.67 | 3,4-Di-Cl | Me | Et | |
| 2.68 | 3,4-Di-Cl | Me | H | |
| 2.69 | 3,4-Di-Cl | Me | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 2.70 | 3,4-Di-Cl | Me | n-Bu | |
| 2.71 | 2,4-Di-Cl | Me | Et | |
| 2.72 | 2,4-Di-Cl | Me | H | |
| 2.73 | 2,4-Di-Cl | Me | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 2.74 | 2,4-Di-Cl | Me | n-Bu | |
| 2.75 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -OMe | n _D : 1.4881 (25 °C) |

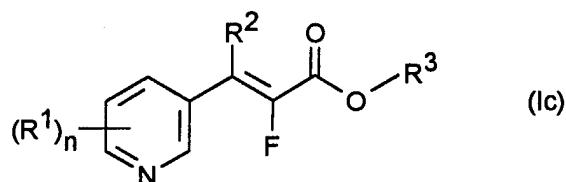
| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|------|--|----------------|---|---|
| 2.76 | 4-CF ₃ | H | Me | 3.90 (s, 3H), 6.95 (d, 34 Hz, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.75 (d, 2H) |
| 2.77 | 4-NO ₂ | H | Et | Smp.: 130 °C |
| 2.78 | 3,4-Di-OMe | H | Et | 1,39 (t, 3H), 3,90 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,35 (q, 2H), 6,85 (d, 35 Hz, 1H), 6,90 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,24 (s, 1H) |
| 2.79 | 4-F-3-OPh | H | Et | 1,38 (t, 3H), 4,37 (q, 2H), 6,80 (d, 34 Hz, 1H), 7,00 (d, 1H), 7,20 (m, 2H), 7,39 (m, 5H) |
| 2.80 | 3-OPh | H | Et | n _D : 1.5748 (22°C) |
| 2.81 | 3-OMe-4-OCH ₂ -O-5 | H | Et | 1,30 (t, 3H), 3,82 (s, 3H), 4,25 (q, 2H), 6,08 (s, 2H), 7,00 (d, 34 Hz, 1H), 6,98 (s, 1H), 7,05 (s, 1H) |
| 2.82 | 3-O-(CH ₂) ₂ -O-4 | H | Et | 1,35 (t, 3H), 4,25 (s, br, 4H), 4,30 (q, 2H), 6,80 (d, 35 Hz, 1H), 6,85 (d, 1H), 7,10 (dd, 1H), 7,20 (d, 1H) |
| 2.83 | 4-Cl-3-F | H | Et | 1,40 (t, 3H), 4,38 (q, 2H), 6,83 (d, 34 Hz, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,42 (m, 2H) |
| 2.84 | 3-O-CH ₂ -O-4 | H | Et | Smp.: 88°C |
| 2.85 | 3-O-CH ₂ -O-4 | H | H | Smp.: 290°C |
| 2.86 | 2-F-4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -OMe | n _D : 1.4761 (23°C) |
| 2.87 | 2-F-4-CF ₃ | H | Et | n _D : 1.4765 (24°C) |
| 2.88 | 3,4-Di-Cl | H | H | Smp.: 215°C |
| 2.89 | 4-O-tBu | H | Et | n _D : 1.5249 |
| 2.90 | 4-CF ₃ | H | Pr | |
| 2.91 | 4-CF ₃ | H | i-Bu | |
| 2.92 | 4-CF ₃ | H | t-Bu | |
| 2.93 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₄ -CH ₃ | |
| 2.94 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂ | |
| 2.95 | 4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | |
| 2.96 | 4-CF ₃ | H | CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 2.97 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉ | |
| 2.98 | 4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ | |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|-------|-------------------|----------------|---|--|
| 2.99 | 4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅ | |
| 2.100 | 4-CF ₃ | H | i-C ₈ H ₁₇ | |
| 2.101 | 4-CF ₃ | H | Na | Salz |
| 2.102 | 4-CF ₃ | H | K | Salz |
| 2.103 | 4-CF ₃ | H | NH ₄ | Salz |
| 2.104 | 4-CF ₃ | H | NH ₂ (CH ₃) ₂ | Salz |
| 2.105 | 4-CF ₃ | H | NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ | Salz |
| 2.106 | 4-CF ₃ | H | NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂ | Salz |
| 2.107 | 4-Cl | H | i-Pr | |
| 2.108 | 4-Cl | H | Pr | |
| 2.109 | 4-Cl | H | i-Bu | |
| 2.110 | 4-Cl | H | t-Bu | |
| 2.111 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₄ -CH ₃ | |
| 2.112 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂ | |
| 2.113 | 4-Cl | H | CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | |
| 2.114 | 4-Cl | H | CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 2.115 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉ | |
| 2.116 | 4-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ | |
| 2.117 | 4-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅ | |
| 2.118 | 4-Cl | H | i-C ₈ H ₁₇ | |
| 2.119 | 4-Cl | H | Na | Salz |
| 2.120 | 4-Cl | H | K | Salz |
| 2.121 | 4-Cl | H | NH ₄ | Salz |
| 2.122 | 4-Cl | H | NH ₂ (CH ₃) ₂ | Salz |
| 2.123 | 4-Cl | H | NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ | Salz |
| 2.124 | 4-Cl | H | NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂ | Salz |
| 2.125 | 3,4-Di-Cl | H | Pr | |
| 2.126 | 3,4-Di-Cl | H | i-Bu | |
| 2.127 | 3,4-Di-Cl | H | t-Bu | |
| 2.128 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₄ -CH ₃ | |
| 2.129 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂ | |
| 2.130 | 3,4-Di-Cl | H | CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|-------|-----------------------|----------------|---|--|
| 2.131 | 3,4-Di-Cl | H | CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 2.132 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉ | |
| 2.133 | 3,4-Di-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ | |
| 2.134 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅ | |
| 2.135 | 3,4-Di-Cl | H | i-C ₈ H ₁₇ | |
| 2.136 | 3,4-Di-Cl | H | Na | Salz |
| 2.137 | 3,4-Di-Cl | H | K | Salz |
| 2.138 | 3,4-Di-Cl | H | NH ₄ | Salz |
| 2.139 | 3,4-Di-Cl | H | NH ₂ (CH ₃) ₂ | Salz |
| 2.140 | 3,4-Di-Cl | H | NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ | Salz |
| 2.141 | 3,4-Di-Cl | H | NH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂ | Salz |
| 2.142 | 2-F-4-CF ₃ | H | H | |
| 2.143 | 2-F-4-CF ₃ | H | Me | |
| 2.144 | 2-F-4-CF ₃ | H | Pr | |
| 2.145 | 2-F-4-CF ₃ | H | i-Pr | |
| 2.146 | 2-F-4-CF ₃ | H | n-Bu | |
| 2.147 | 2-F-4-CF ₃ | H | i-Bu | |
| 2.148 | 2-F-4-CF ₃ | H | t-Bu | |
| 2.149 | 2-F-4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₄ -CH ₃ | |
| 2.150 | 2-F-4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂ | |
| 2.151 | 2-F-4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | |
| 2.152 | 2-F-4-CF ₃ | H | CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 2.153 | 2-F-4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₄ H ₉ | |
| 2.154 | 2-F-4-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ | |
| 2.155 | 2-F-4-CF ₃ | H | (CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅ | |
| 2.156 | 2-F-4-CF ₃ | H | i-C ₈ H ₁₇ | |
| 2.157 | 2-F-4-CF ₃ | H | Na | Salz |
| 2.158 | 2-F-4-CF ₃ | H | K | Salz |
| 2.159 | 2-F-4-CF ₃ | H | NH ₄ | Salz |
| 2.160 | 2,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -OMe | |
| 2.161 | 2,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅ | |
| 2.162 | 2,4-Di-Cl | H | i-Bu | |

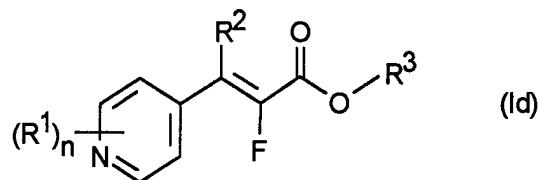
| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|-------|----------------------|----------------|--------------------------------------|---|
| 2.163 | 3,4-Di-Cl | H | (CH ₂) ₂ -OMe | |
| 2.164 | 4-CF ₃ | H | N=C(CH ₃) ₂ | 2,12 (s, 6H); 7,05 (d, 35 Hz, 1H); 7,71 (dd, 4H) |
| 2.165 | 4-CO ₂ Me | H | Et | 1,40 (t, 3H); 3,92 (s, 3H); 4,38 (q, 2H); 6,95 (d, 34 Hz, 1H); 7,70 (d, 2H); 8,07 (d, 2H) |
| 2.166 | 4-CF ₃ | H | N=CHCH ₃ | 2,11 (s, 3H); 7,05 (d, 34 Hz, 1H); 7,70 (dd, 4H); 7,95 (q, 1H) |

Tabelle 3: Verbindungen der Formel (Ic)



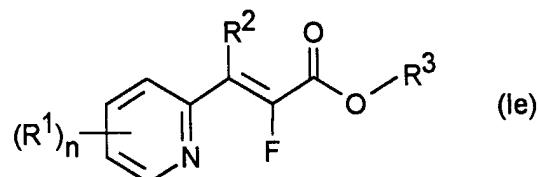
| Nr. | (R ¹) _n | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|------|--------------------------------|----------------|---|--|
| 3.1 | 6-Cl | H | Et | Smp.: 70 °C |
| 3.2 | H | H | Et | n _D : 1.5375 (25 °C) |
| 3.3 | 6-Cl | H | Me | |
| 3.4 | H | H | Me | |
| 3.5 | 6-Cl | H | n-Bu | |
| 3.6 | H | H | n-Bu | |
| 3.7 | 6-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 3.8 | H | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 3.9 | 2-Me | H | Et | |
| 3.10 | 2-Me | H | Me | |
| 3.11 | 2-Me | H | n-Bu | |
| 3.12 | 2-Me | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 3.13 | 6-Cl | H | H | Smp.: 229°C |
| 3.14 | 6-Cl | H | Pr | |
| 3.15 | 6-Cl | H | i-Pr | |
| 3.16 | 6-Cl | H | i-Bu | |
| 3.17 | 6-Cl | H | t-Bu | |

Tabelle 4: Verbindungen der Formel (Id)



| Nr. | (R ¹) _n | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR, Sdp. etc.) |
|-----|--------------------------------|----------------|---|---|
| 4.1 | H | H | Et | 1.40 (t, 3H), 4.39 (d, 2H), 6.85 (d, 35 Hz, 1H), 7.48 (d, 2H), 8.68 (d, 2H) |
| 4.2 | H | H | Me | |
| 4.3 | H | H | n-Bu | |
| 4.4 | H | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 4.5 | 2,6-Di-Cl | H | Et | |
| 4.6 | 2,6-Di-Cl | H | Me | |
| 4.7 | 2,6-Di-Cl | H | n-Bu | |
| 4.8 | 2,6-Di-Cl | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |

Tabelle 5: Verbindungen der Formel (Ie)



| Nr. | (R ¹) _n | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR etc.) |
|-----|--------------------------------|----------------|----------------|--|
| 5.1 | H | H | Et | n _D : 1.5261 (23 °C) |
| 5.2 | H | H | Me | |

| Nr. | $(R^1)_n$ | R ² | R ³ | phys. Daten (¹ H-NMR etc.) |
|------|------------------------|----------------|---|--|
| 5.3 | H | H | n-Bu | |
| 5.4 | H | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 5.5 | 6-Me | H | Et | n _D : 1.5260 (23 °C) |
| 5.6 | 6-Me | H | Me | |
| 5.7 | 6-Me | H | n-Bu | |
| 5.8 | 6-Me | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 5.9 | 3-Cl-5-CF ₃ | H | Et | 1.40 (t, 3H), 4.41 (q, 2H) 7.38 (d, 36 Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.86 (s, 1H) |
| 5.10 | 3-Cl-5-CF ₃ | H | Me | |
| 5.11 | 3-Cl-5-CF ₃ | H | n-Bu | |
| 5.12 | 3-Cl-5-CF ₃ | H | CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ | |
| 5.13 | H | H | H | Smp.: 150°C |

Abkürzungen in den Tabellen 1-5:

Me = CH₃, Et = C₂H₅, Pr = C₃H₇ = n-Propyl, i-Pr = Isopropyl, Bu = C₄H₉ = n-Butyl,
i-Bu = Isobutyl, t-Bu = tertiar-Butyl,

Sdp. = Siedepunkt, Smp. = Schmelzpunkt, n_D = Brechungsindex angegeben als
Refraktometerwert der Natrium-D-Linie.

Wenn $(R^1)_n$ = H, dann entspricht dies dem unsubstituierten Fall (n=0).

C. Biologische Beispiele

Samen von Gerste, Reis oder Mais wurden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen ausgelegt, im Gewächshaus bis zum 3- bis 4- Blattstadium herangezogen und nacheinander mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und den Herbiziden im Nachlaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel (I) wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 3-4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Einige Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 6, 7 und 8 zusammengestellt:

Tabelle 6: Safenerwirkung in Gerste

| Produkt Herbizid/Safener | Dosis (kg a.i./ha) | herbizide Wirkung in % HORVU |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| H ₁ | 0,2 | 80 |
| H ₁ + Nr. 2.41 | 0,2 + 1,25 | 35 |
| H ₁ + Nr. 2.3 | 0,2 + 1,25 | 55 |
| H ₁ + Nr. 2.5 | 0,2 + 1,25 | 60 |
| H ₁ + Nr. 2.6 | 0,2 + 1,25 | 45 |
| H ₁ + Nr. 1.2 | 0,2 + 1,25 | 60 |
| H ₁ + Nr. 2.1 | 0,2 + 1,25 | 30 |
| H ₁ + Nr. 2.4 | 0,2 + 1,25 | 20 |
| H ₁ + Nr. 2.11 | 0,2 + 1,25 | 25 |

H₁ = Fenoxaprop-ethyl

HORVU = Hordeum vulgare (Gerste)

Nr. ... = Safener von Beispiel Nr. ... aus Abschnitt B (Chemische Beispiele)

Tabelle 7: Safenerwirkung in Reis

| Produkt Herbizid/Safener | Dosis (kg a.i./ha) | herbizide Wirkung in % ORYSA |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| H ₁ | 0,3 | 85 |
| H ₁ + Nr. 2.41 | 0,3 + 1,25 | 65 |
| H ₁ + Nr. 2.56 | 0,3 + 1,25 | 65 |
| H ₁ + Nr. 2.27 | 0,3 + 1,25 | 65 |

H₁ = Fenoxyprop-ethyl

ORYSA = Oryza sativa (Reis)

Nr. ... = Safener von Beispiel Nr. ... aus Abschnitt B (Chemische Beispiele)

Tabelle 8: Safenerwirkung in Mais

| Produkt Herbizid/Safener | Dosis (kg a.i./ha) | herbizide Wirkung in % ZEAMA |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| H ₂ | 0,075 | 90 |
| H ₂ + Nr. 2.41 | 0,075 + 1,25 | 50 |
| H ₂ + Nr. 2.27 | 0,075 + 1,25 | 65 |
| H ₂ + Nr. 1.02 | 0,075 + 1,25 | 45 |
| H ₂ + Nr. 2.01 | 0,075 + 1,25 | 60 |
| H ₂ + Nr. 2.02 | 0,075 + 1,25 | 40 |
| H ₂ + Nr. 2.17 | 0,075 + 1,25 | 45 |
| H ₂ + Nr. 2.16 | 0,075 + 1,25 | 40 |

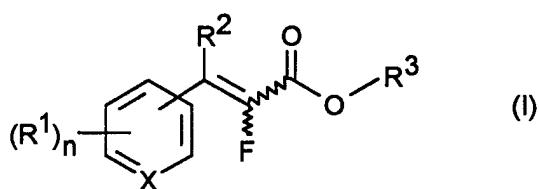
H₂ = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-[3-(N-methyl-N-methylsulfonyl-amino)-2-pyridylsulfonyl]-harnstoff

ZEAMA = Zea mays (Mais)

Nr. ... = Safener von Beispiel Nr. ... aus Abschnitt B (Chemische Beispiele)

Patentansprüche:

- 1) Herbizid-Safener-Kombination, enthaltend
 - A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff sowie
 - B) mindestens eine Verbindung der Formel (I)



in welcher

- X CH oder N bedeutet;
- n für den Fall, daß X = N ist, eine ganze Zahl von 0 bis 4 und
für den Fall, daß X = CH ist, eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet;
- R¹ Halogen, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₂-C₈)-Alkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₅-C₆)-Cycloalkenyl, Aryl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkinyloxy, Phenoxy, Sulfamoyl, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-Alkylaminosulfonyl, Cyano, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₈)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₈)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₈)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₈)-Alkylthiocarbonyl oder (C₁-C₈)-Alkylcarbonyl bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano, Hydroxy und (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können sowie im Fall cyclischer Reste auch durch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkyl substituiert ist, oder auch für den Fall, daß n eine ganze Zahl größer 1 ist, zwei der Reste R¹ gemeinsam unsubstituiertes oder substituiertes 1,ω-Dioxoalkylen bedeuten;
- R² Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₅-C₆)-Cycloalkenyl oder substituiertes Aryl bedeutet;

R^3 Wasserstoff, (C_1-C_{18})-Alkyl, (C_3-C_{12})-Cycloalkyl, (C_2-C_{18})-Alkenyl, (C_5-C_6)-Cycloalkenyl, (C_2-C_{18})-Alkinyl, Aryl oder $-N=CR^4R^5$ bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C_1-C_8)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C_1-C_8)-Alkylthio, (C_1-C_6)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkylsulfonyl, (C_2-C_8)-Alkenylthio, (C_2-C_8)-Alkinylthio, (C_2-C_8)-Alkenyloxy, (C_2-C_8)-Alkinyloxy, (C_3-C_7)-Cycloalkyl, (C_3-C_7)-Cycloalkoxy, Mono- oder Di- (C_1-C_4) -alkylamino, (C_1-C_8)-Alkoxycarbonyl, (C_2-C_8)-Alkenyloxycarbonyl, (C_2-C_8)-Alkinyloxycarbonyl, (C_1-C_8)-Alkylthiocarbonyl, (C_1-C_8)-Alkylcarbonyl, (C_2-C_8)-Alkenylcarbonyl, (C_2-C_8)-Alkinylcarbonyl, (C_1-C_8)-Alkylcarbonylamino, (C_2-C_8)-Alkenylcarbonylamino, (C_2-C_8)-Alkinylcarbonylamino, (C_1-C_8)-Alkylcarbonyloxy, (C_1-C_8)-Alkylcarbamoyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) -alkoxy, Phenoxy, Phenoxy- (C_1-C_4) -alkoxy und Phenoxy carbonyl substituiert ist, wobei die 28 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Amino, Mono- oder Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Cyano oder Hydroxy sowie im Fall cyclischer Reste auch durch (C_1-C_4)-Alkyl und (C_1-C_4)-Halogenalkyl substituiert sind und

R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_6)-Alkyl bedeuten oder deren Salze.

2) Herbizid-Safener-Kombination nach Anspruch 1, enthaltend

B) mindestens eine Verbindung der Formel (I), in welcher

X CH bedeutet;

n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet;

R^1 Halogen, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_2-C_4)-Alkenyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, Aryl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_2-C_4)-Alkenyloxy, (C_2-C_4)-Alkinyloxy, Phenoxy, Amino, Mono- oder Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di- (C_1-C_4) -alkylaminosulfonyl, Cyano, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4)-Alkylthiocarbonyl oder (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste

unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano, Hydroxy und (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, substituiert ist, sowie im Fall cyclischer Reste auch durch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkyl substituiert sein kann, oder auch für den Fall, daß n eine ganze Zahl größer 1 ist, zwei der Reste R¹ gemeinsam ein unsubstituiertes oder substituiertes 1,ω-Dioxoalkylen bedeuten;

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet und

R³ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkinyl oder Aryl bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₄)-Alkenyloxy, (C₂-C₄)-Alkinyloxy, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₈)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl, (C₂-C₄)-Alkenylcarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenoxy und Phenoxy-(C₁-C₄)-alkoxy substituiert ist, wobei die 16 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Cyano und Hydroxy, sowie im Fall cyclischer Reste auch durch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkyl substituiert sind.

3) Herbizid-Safener-Kombination nach Anspruch 1, enthaltend

B) mindestens eine Verbindung der Formel (I), worin

X CH oder N bedeutet;

n für den Fall, daß X = N ist, eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

für den Fall, daß X = CH ist, eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet;

R¹ Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-

Halogenalkoxy, Nitro, (C_1 - C_4)-Alkylthio, (C_1 - C_4)-Alkylsulfonyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy carbonyl oder Phenyl oder Phenoxy bedeutet, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Halogenalkyl, (C_1 - C_8)-Alkoxy, Halogen-(C_1 - C_8)-alkoxy, Nitro, Amino, Mono- oder Di-(C_1 - C_4)-alkylamino und Cyano, substituiert ist, oder auch für den Fall, daß n eine ganze Zahl größer 1 ist, zwei der Reste R^1 gemeinsam ein unsubstituiertes oder substituiertes 1,ω-Dioxoalkylen bedeuten;

- R^2 Wasserstoff oder (C_1 - C_4)-Alkyl bedeutet und
 R^3 Wasserstoff, (C_1 - C_8)-Alkyl, (C_2 - C_4)-Alkenyl oder (C_2 - C_4)-Alkinyl bedeutet, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und (C_1 - C_4)-Alkoxy substituiert ist.

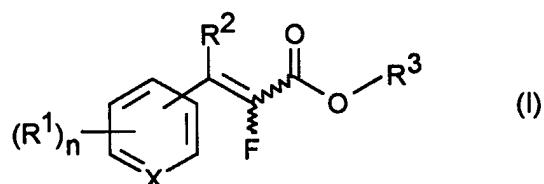
- 4) Herbizid-Safener-Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend
A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phenoxyphenoxy carbonsäureestern, Heteroaryloxycarbon-säureestern, Sulfonlharnstoffen, Cyclohexandionen, Benzoylcyclohexandionen, Imidazolinonen, Triazolopyrimidinsulfonamiden, Pyrimidinyloxy-pyrimidincarbon-säurederivaten, Pyrimidinyloxy-benzoesäurederivaten und S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureestern.
- 5) Herbizid-Safener-Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis von Komponente B zu Komponente A in einem Bereich zwischen 1:10 und 10:1 liegt.
- 6) Pflanzenschutzmittel enthaltend eine Herbizid-Safener-Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7) Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Herbizid-Safener-Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zu 0,1 bis 99 Gew.-% neben den im Pflanzenschutz üblichen Formulierungsmitteln enthalten ist.

8) Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit einem herbiziden Wirkstoff auf Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird, wobei die Verbindung der Formel (I) oder deren Salz sowie das Herbizid gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert sind.

9) Verwendung von 2-Fluoracrylsäurederivaten der Formel (I) zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, wobei die Verbindung der Formel (I) oder deren Salz sowie das Herbizid gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert sind.

10) 2-Fluoracrylsäurederivate der Formel (I)



in welcher

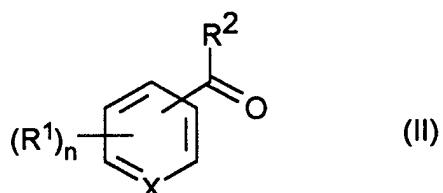
X, n, R¹, R² und R³ wie in Anspruch 1 definiert sind,

ohne dabei

- a) α-Fluorzimtsäure oder deren Methyl- oder Ethylester,
- b) 3- oder 4-Methyl-α-Fluorzimtsäureethylester,
- c) 3- oder 4-Chlor-α-Fluorzimtsäure oder deren Methyl- oder Ethylester,
- d) 2-Hydroxy-α-Fluorzimtsäureethylester,
- e) α-Fluor-β-2-Pyridylacrylsäureethylester,
- f) α-Fluor-β-3-Pyridylacrylsäureethylester,
- g) 3- oder 4-Methoxy-α-Fluorzimtsäureethylester,
- h) 3- oder 4-Phenoxy-α-Fluorzimtsäureethylester,

- j) 4-Phenyl- α -Fluorzimtsäureethylester,
- k) 3- oder 4-Fluor- α -Fluorzimtsäure oder deren Methyl- oder Ethylester,
- l) 3- oder 4-Brom- α -Fluorzimtsäure oder deren Ethylester,
- m) 4-Carboxyethyl- α -Fluorzimtsäureethylester,
- n) 3- oder 4-Trifluormethyl- α -Fluorzimtsäuremethyl- oder Ethylester,
- o) 3- oder 4-Cyano- α -Fluorzimtsäureethylester,
- p) 3- oder 4-Nitro- α -Fluorzimtsäureethylester zu bedeuten.

11) Verfahren zur Herstellung von 2-Fluoracrylsäurederivaten gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aldehyd oder Keton der Formel (II),



worin

X, R¹, R² und n wie in Formel (I) definiert sind,

a) mit Diethyloxalofluoroacetat oder

b) mit 2-Fluor-2-phosphonoessigsäuretriethylester

zum Ethylester umsetzt, und diesen, falls R³ ungleich Ethyl ist, anschließend nach üblichen Verfahren zur Verbindung der Formel (I) umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C69/653 C07D213/61 C07D213/26 A01N43/40 A01N31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^o | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 012 158 A (CIBA GEIGY AG) 25 June 1980 see the whole document --- | 1-11 |
| X | PIRRUNG, MICHAEL C. ET AL: "Mechanistic and stereochemical study of phenylpyruvate tautomerase" J. AM. CHEM. SOC. (1993), 115(16), 7103-10 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, XP002064658 see the whole document --- | 10 |
| X | E.D. BERGMAN ET AL.: "Organic fluorine compounds" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, SECTION C: ORGANIC CHEMISTRY., no. 10, 1968, LETCHWORTH GB, pages 1232-1235, XP002064659 siehe 3-Hydroxy-alpha-fluorocinnamic acid --- | 10 |
| | -/- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^o Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

12 May 1998

Date of mailing of the international search report

29/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bosma, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06846

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | R. ARNAUD ET AL.: "The relationship between fluorine-19 substituent chemical shifts and electron populations in para and meta substituted alpha-fluoro-Z-cinnamic esters" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY., vol. 48, no. 2, 1990, LAUSANNE CH, pages 281-292, XP002064660 see the whole document --- | 10 |
| X | J.F. NORMANT ET AL.: "New preparation of trifluorovinyllithium" SYNTHESIS., no. 2, 1975, STUTTGART DE, pages 122-125, XP002064661 siehe Verbindungen 5a und 5d --- | 10 |
| X | E. ELKIK ET AL.: "Preparation and proton, fluorine, and carbon-13 NMR spectra of m- and p-substituted alpha-fluorocinnamic esters" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., no. 3, 1986, PARIS FR, pages 423-428, XP002064662 see the whole document --- | 10 |
| X | ROBINSON C N ET AL: "13C AND 19F NMR SPECTRA OF SUBSTITUTED ETHYL ALPHA-FLUOROCINNAMATES. APPLICATION OF THE DSP-NLR EQUATION" TETRAHEDRON, vol. 46, no. 2, 1990, pages 335-340, XP000673161 see the whole document --- | 10 |
| X | E. ELKIK ET AL.: "Reaction of dimethylsulfoxonium methylide with alpha-fluoro-alpha-ethylenic esters" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., no. 5, 1987, PARIS FR, pages 861-866, XP002064663 siehe Verbindungen 2 --- | 10 |
| X | WO 91 16301 A (WELLCOME FOUND) 31 October 1991 see example 4 --- | 10 |
| X | EP 0 547 972 A (ROUSSEL UCLAF) 23 June 1993 see example 1 --- | 10 |
| | -/-- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06846

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 5, 29 January 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 55063g, H.-J. TSAI ET AL.: "A one-pot synthesis of unsymmetrical and symmetrical tetrasubstituted alpha-fluoro-alpha,beta-unsaturated esters." page 1148; XP002064664 see abstract & PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS; ISSN 1042-6507, vol. 105, no. 1-4, 1995, LONDON, pages 205-212, -----</p> | 10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP 97/06846 |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| EP 0012158 A | 25-06-80 | AT 8957 T AU 541126 B AU 5047479 A CA 1164869 A CS 210698 B DD 146143 A US 4347372 A US 4388464 A US 4715883 A ZA 7904650 A | | 15-09-84 20-12-84 20-03-80 03-04-84 29-01-82 28-01-81 31-08-82 14-06-83 29-12-87 24-09-80 |
| WO 9116301 A | 31-10-91 | AT 134612 T DE 69117522 D DE 69117522 T EP 0553081 A PT 97336 A RU 2086539 C US 5326755 A | | 15-03-96 04-04-96 19-09-96 04-08-93 31-01-92 10-08-97 05-07-94 |
| EP 0547972 A | 23-06-93 | AT 120189 T AU 664220 B AU 3027392 A BR 9205118 A CN 1076190 A DE 69201784 D DE 69201784 T ES 2069980 T HU 69077 A JP 6049012 A US 5605912 A US 5380733 A ZA 9209857 A | | 15-04-95 09-11-95 24-06-93 29-06-93 15-09-93 27-04-95 07-09-95 16-05-95 28-08-95 22-02-94 25-02-97 10-01-95 20-12-93 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat...iales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06846

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C69/653 C07D213/61 C07D213/26 A01N43/40 A01N31/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C07D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ³ | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| A | EP 0 012 158 A (CIBA GEIGY AG) 25.Juni 1980 siehe das ganze Dokument --- | 1-11 |
| X | PIRRUNG, MICHAEL C. ET AL: "Mechanistic and stereochemical study of phenylpyruvate tautomerase" J. AM. CHEM. SOC. (1993), 115(16), 7103-10 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, XP002064658 siehe das ganze Dokument --- | 10 |
| X | E.D. BERGMAN ET AL.: "Organic fluorine compounds" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, SECTION C: ORGANIC CHEMISTRY., Nr. 10, 1968, LETCHWORTH GB, Seiten 1232-1235, XP002064659 siehe 3-Hydroxy-alpha-fluorocinnamic acid --- | 10 |
| | -/- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12.Mai 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bosma, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06846

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X | R. ARNAUD ET AL.: "The relationship between fluorine-19 substituent chemical shifts and electron populations in para and meta substituted alpha-fluoro-Z-cinnamic esters" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY., Bd. 48, Nr. 2, 1990, LAUSANNE CH, Seiten 281-292, XP002064660 siehe das ganze Dokument --- | 10 |
| X | J.F. NORMANT ET AL.: "New preparation of trifluorovinylolithium" SYNTHESIS., Nr. 2, 1975, STUTTGART DE, Seiten 122-125, XP002064661 siehe Verbindungen 5a und 5d --- | 10 |
| X | E. ELKIK ET AL.: "Preparation and proton, fluorine, and carbon-13 NMR spectra of m- and p-substituted alpha-fluorocinnamic esters" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., Nr. 3, 1986, PARIS FR, Seiten 423-428, XP002064662 siehe das ganze Dokument --- | 10 |
| X | ROBINSON C N ET AL: "13C AND 19F NMR SPECTRA OF SUBSTITUTED ETHYL ALPHA-FLUOROCINNAMATES. APPLICATION OF THE DSP-NLR EQUATION" TETRAHEDRON, Bd. 46, Nr. 2, 1990, Seiten 335-340, XP000673161 siehe das ganze Dokument --- | 10 |
| X | E. ELKIK ET AL.: "Reaction of dimethylsulfoxonium methylide with alpha-fluoro-alpha-ethylenic esters" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., Nr. 5, 1987, PARIS FR, Seiten 861-866, XP002064663 siehe Verbindungen 2 --- | 10 |
| X | WO 91 16301 A (WELLCOME FOUND) 31. Oktober 1991 siehe Beispiel 4 --- | 10 |
| X | EP 0 547 972 A (ROUSSEL UCLAF) 23. Juni 1993 siehe Beispiel 1 --- | 10 |
| | | -/- |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06846

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| X | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 5, 29.Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 55063g, H.-J. TSAI ET AL.: "A one-pot synthesis of unsymmetrical and symmetrical tetrasubstituted alpha-fluoro-alpha,beta-unsaturated esters." Seite 1148; XP002064664 siehe Zusammenfassung & PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS; ISSN 1042-6507, Bd. 105, Nr. 1-4, 1995, LONDON, Seiten 205-212,</p> <p>-----</p> | 10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06846

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| EP 0012158 A | 25-06-80 | AT 8957 T | | 15-09-84 |
| | | AU 541126 B | | 20-12-84 |
| | | AU 5047479 A | | 20-03-80 |
| | | CA 1164869 A | | 03-04-84 |
| | | CS 210698 B | | 29-01-82 |
| | | DD 146143 A | | 28-01-81 |
| | | US 4347372 A | | 31-08-82 |
| | | US 4388464 A | | 14-06-83 |
| | | US 4715883 A | | 29-12-87 |
| | | ZA 7904650 A | | 24-09-80 |
| ----- | | | | |
| WO 9116301 A | 31-10-91 | AT 134612 T | | 15-03-96 |
| | | DE 69117522 D | | 04-04-96 |
| | | DE 69117522 T | | 19-09-96 |
| | | EP 0553081 A | | 04-08-93 |
| | | PT 97336 A | | 31-01-92 |
| | | RU 2086539 C | | 10-08-97 |
| | | US 5326755 A | | 05-07-94 |
| ----- | | | | |
| EP 0547972 A | 23-06-93 | AT 120189 T | | 15-04-95 |
| | | AU 664220 B | | 09-11-95 |
| | | AU 3027392 A | | 24-06-93 |
| | | BR 9205118 A | | 29-06-93 |
| | | CN 1076190 A | | 15-09-93 |
| | | DE 69201784 D | | 27-04-95 |
| | | DE 69201784 T | | 07-09-95 |
| | | ES 2069980 T | | 16-05-95 |
| | | HU 69077 A | | 28-08-95 |
| | | JP 6049012 A | | 22-02-94 |
| | | US 5605912 A | | 25-02-97 |
| | | US 5380733 A | | 10-01-95 |
| | | ZA 9209857 A | | 20-12-93 |
| ----- | | | | |