



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 598 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 43/54
A 01 N 43/66
A 01 N 43/10
A 01 N 43/40

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD A 01 N / 342 879 1
(31) 3924259.5
4009481.2

(22) 18.07.90
(32) 19.07.89
22.03.90

(44) 12.12.91
(33) DE

(71) siehe (73)

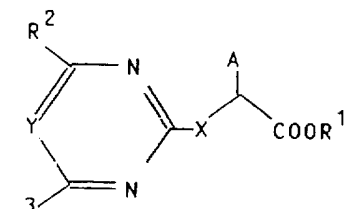
(72) Harde, Christoph, Dr.; Nordhoff, Erhard, Dr.; Krüger, Anita, Dr.; Krüger, Gabriele, Dr.; Tarara, Gerhard, Dr.; Wegner, Peter, Dr.; Heinrich, Nikolaus, Dr.; Kötter, Clemens, Dr.; Johann, Gerhard, Dr.; Rees, Richard, Dr., DE

(73) Schering Aktiengesellschaft, W - 1000 Berlin 65, DE

(74) SCHERING Aktiengesellschaft, Gewerblicher Rechtsschutz, Postfach 65 03 11, Müllerstraße 170-178, W - 1000 Berlin 65, DE

(54) Substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivate enthaltende Mittel mit herbizider, fungizider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung

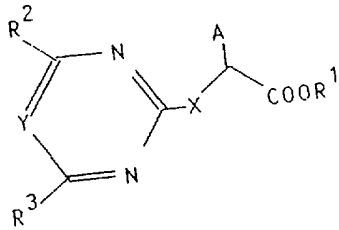
(55) Mittel; herbizider, fungizider, pflanzenwachstumsregulierender Wirkung; neue, substituierte, α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivate; Trägerstoffe
(57) Die Erfindung betrifft Mittel mit herbizider, fungizider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung enthaltend neue substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I, in der A, R¹, R², R³, X und Y die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, sowie deren Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze und organischen Ammoniumsalze und deren optische Isomere in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen. Die erfindungsgemäßen Mittel vermeiden die Nachteile des Standes der Technik und sind in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten Verbindungen überlegen. Formel (I)



(I)

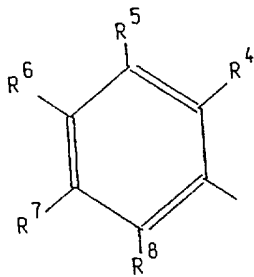
Antikrebsmittel:

Antikrebsmittel mit herbizider, fungizider und wachstumsregulierender Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten α -Pyrimidinyloxy(thio)- oder Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivat der allgemeinen Formel I

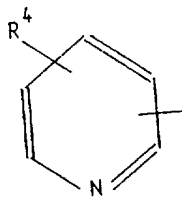


(I),

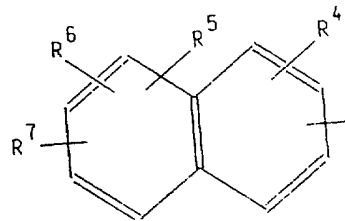
in der
A eine der Gruppen A-1 bis A-6 der allgemeinen Formeln



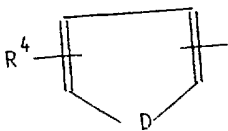
A - 1



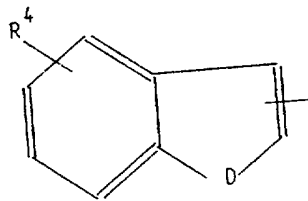
A - 2



A - 3

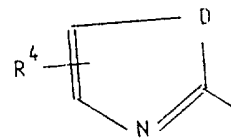


A - 4



A - 5

oder



A - 6

- einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₁-C₆-Alkylrest, einen unverzweigten C₂-C₆-Alkenylrest, einen Cyclopropylrest, einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₃-C₆-Cycloalkylrest oder einen am aliphatischen Kohlenstoffatom durch Wasserstoff oder Methyl und C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Benzylrest,
 D ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Gruppe -NR⁹-,
 R¹ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest oder einen Benzylrest,
 R² einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylthioest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom,
 R³ einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylthioest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom, mit der Einschränkung, daß die Reste R² und R³ nicht beide Methyl und nicht einer Methyl und der andere tert.-Butyl bedeuten, wenn A unsubstituiertes Phenyl, X Schwefel und Y eine Methingruppe sind,
 R⁴ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
 R⁵ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
 R⁶ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

- R⁷ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
- R⁸ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
- R⁹ ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest,
- X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom, mit der Einschränkung, daß X nicht Sauerstoff bedeutet, wenn A Allyl ist, und
- Y eine Methingruppe oder ein Stickstoffatom, mit der Einschränkung, daß Y keine Methingruppe bedeutet, wenn A 1-Chlorethyl oder 1-Methyl-2,2,2-trifluorethyl ist,
- bedeuten, sowie deren Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze und organischen Ammoniumsalze und
- deren optische Isomere, in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivate enthaltende Mittel mit herbizider, fungizider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß Pyrimidin- und Triazinderivate eine herbizide Wirkung besitzen (EP-Anmeldungen 0 223 406, 0 240 707, 0 249 708, 0 287 072, 0 287 079 und 0 347 811). Häufig ist jedoch die Herbizidwirkung der bekannten Mittel nicht ausreichend, beziehungsweise es treten bei entsprechender Herbizidwirkung Selektivitätsprobleme in landwirtschaftlichen Hauptkulturen auf.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung werden diese Nachteile beseitigt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

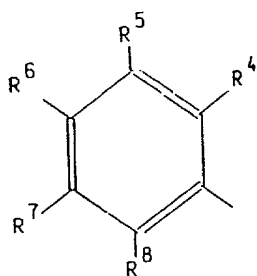
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln, die in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten Verbindungen überlegen sind.

Es wurde nun gefunden, daß Mittel enthaltend substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

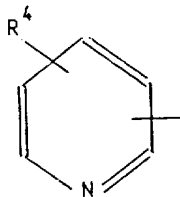


in der

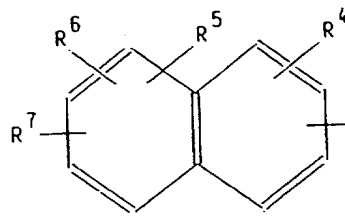
A eine der Gruppen A-1 bis A-6 der allgemeinen Formeln



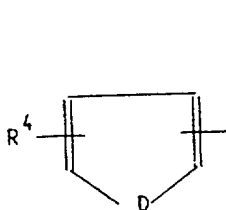
A - 1



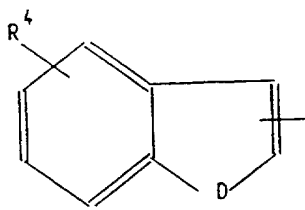
A - 2



A - 3

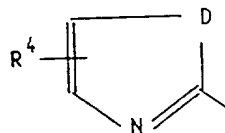


A - 4



A - 5

oder



A - 6

einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₁-C₆-Alkylrest, einen unverzweigten C₂-C₆-Alkenylrest, einen Cyclopropylrest, einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₃-C₆-Cycloalkylrest oder einen am aliphatischen Kohlenstoffatom durch Wasserstoff oder Methyl und C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Benzylrest,

D ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Gruppe -NR⁹-,

R¹ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest oder einen Benzylrest,

R² einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylthioest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom,

R³ einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylthioest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom, mit der Einschränkung, daß die Reste R² und R³ nicht beide Methyl und nicht einer Methyl und der andere tert.-Butyl bedeuten, wenn A unsubstituiertes Phenyl, X Schwefel und Y eine Methingruppe sind,

R⁴ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁵ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁶ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁷ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁸ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁹ ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest,

X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom, mit der Einschränkung, daß X nicht Sauerstoff bedeutet, wenn A Allyl ist, und

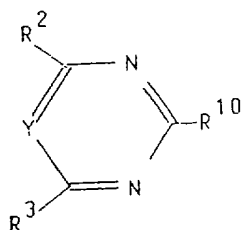
Y eine Methingruppe oder ein Stickstoffatom, mit der Einschränkung, daß Y keine Methingruppe bedeutet, wenn A 1-Chlorethyl oder 1-Methyl-2,2,2-trifluorethyl ist,

bedeuten, sowie deren Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze und organischen Ammoniumsalze und deren optische Isomere eine interessante herbizide, fungizide und pflanzenwachstumsregulierende Wirkung zeigen.

Die Bezeichnung Halogen umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Jod. Unter der Bezeichnung Alkalimetall ist Lithium, Natrium und Kalium, unter der Bezeichnung Erdalkalimetall Calcium, Strontium und Barium zu verstehen.

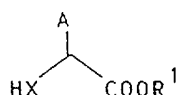
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel I können zum Beispiel hergestellt werden, indem man

A) Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II),

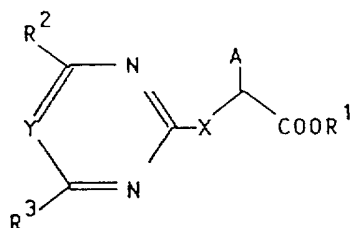
in der R², R³ und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben und R¹⁰ für ein Halogenatom, eine Alkylsulfonylgruppe oder eine Phenylsulfonylgruppe steht, mit Verbindungen der allgemeinen Formel III



(III),

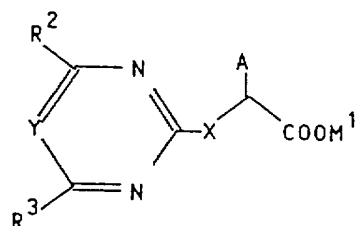
in der A, R¹ und X die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer geeigneten Base umsetzt, oder

B) Verbindungen der allgemeinen Formel IV



(IV),

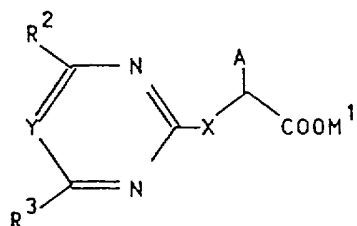
in der A, R¹, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in einem geeigneten polaren Lösungsmittel mit einer Alkalimetallbase oder einer Erdalkalimetallbase zu Verbindungen der allgemeinen Formel V



(V),

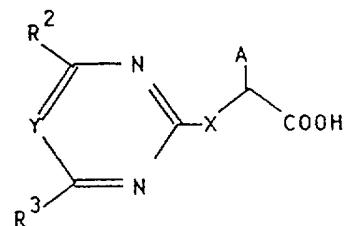
in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und M¹ für ein Alkalimetallatom oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms steht, umsetzt, oder

C) Verbindungen der allgemeinen Formel V



(V),

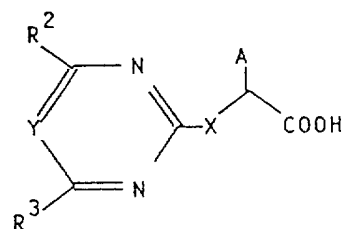
in der A, R², R³, M¹, X und X die unter der allgemeinen Formel V angegebenen Bedeutungen haben, mit einer geeigneten Säure in einem geeigneten Lösungsmittel zu Verbindungen der allgemeinen Formel VI



(VI),

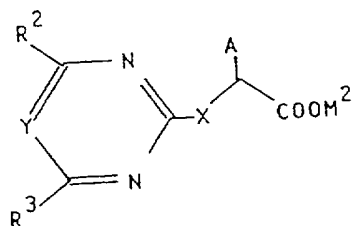
in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt, oder

D) Verbindungen der allgemeinen Formel VI



(VI),

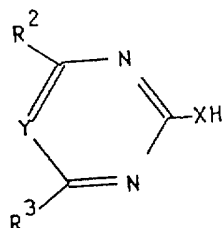
in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer geeigneten Base in einem geeigneten Lösungsmittel zu einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



(VII),

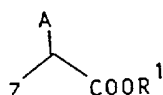
in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und M² für ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms oder eine organische Ammoniumgruppe steht, umgesetzt, oder

E) Verbindungen der allgemeinen Formel VIII



(VIII),

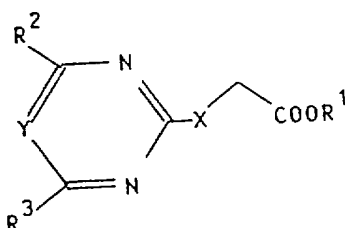
in der R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IX



(IX),

in der A und R¹ die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Z für ein Halogenatom oder eine Alkylsulfonyloxygruppe steht, in Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels und einer geeigneten Base umgesetzt, oder

F) eine Verbindung der allgemeinen Formel X



(X),

in der R¹, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI

(XI),



in der A¹ die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen für A mit Ausnahme der Gruppe A-1 bis A-6 hat und R¹⁰ für ein Halogenatom, eine Alkylsulfonyloxygruppe oder Phenylsulfonyloxygruppe in einem geeigneten Lösungsmittel in Anwesenheit einer geeigneten Base umgesetzt.

Die einzelnen Verfahrensvarianten werden vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden. Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin. Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren sind Kaliumjodid und Oniumverbindungen geeignet, wie quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumverbindungen sowie Sulfoniumverbindungen. Ebenfalls geeignet sind Polyglycolether, insbesondere cyclische, wie zum Beispiel 18-Krone-6, und tertiäre Amine, wie zum Beispiel Tributylamin. Bevorzugte Verbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen, wie zum Beispiel Benzyltriethylammoniumchlorid und Tetrabutylammoniumbromid. Die Reaktionen lassen sich bei dem Druck der Umgebung durchführen, wenngleich sie auch bei erhöhten beziehungsweise vermindertem Druck durchgeführt werden können. Die Verfahrensvariante A) wird bevorzugt in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, Ethern, wie

Ethylether, Isopropylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketonen, wie Aceton oder Methylethylketon, Ester, wie Methylacetat oder Ethylacetat, polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid, und in anderen Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Wasser, durchgeführt.

Als Base kann ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid, wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat, wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat oder ein Metallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid verwendet werden.

Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Die Reaktion kann aber auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, in einem Temperaturbereich von 120 bis 160°C, unter Verwendung eines Alkalimetallcarbonats, wie wasserfreies Kaliumcarbonat, durchgeführt werden.

Zur Herstellung der bei dieser Verfahrensvariante benötigten α -Hydroxy- beziehungsweise α -Mercaptocarbonsäurederivate können zum Beispiel folgende Literaturverfahren verwendet werden: J. Org. Chem. **33**, 2565 [1968]; J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7146 [1973]; J. Chem. Soc. **1957**, 3262; J. Org. Chem. **33**, 1831 [1968]; Can. J. Chem. **60** [1982] 2707; Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2721.

Die Verfahrensvarianten B) und C) werden bevorzugt in Alkoholen, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, in Ketonen, wie Aceton oder Methylketonen, in Wasser oder in einer Mischung aus Wasser und einem polaren Lösungsmittel durchgeführt.

Als Base kann ein Carbonat, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat und ein Metallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, verwendet werden.

Der Temperaturbereich der Reaktionen liegt zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 36 Stunden.

Falls R¹ in der allgemeinen Formel IV eine Benzylgruppe bedeutet, kann eine Verbindung der allgemeinen Formel VI auch durch katalytische Reduktion (Hydrierung) erhalten werden.

Für die Verfahrensvariante D) können als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, Ether, wie Ethylether, Isopropylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Ester, wie Methylacetat oder Ethylacetat, oder Nitrile, wie Acetonitril, verwendet werden.

Als Base kann ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, ein Alkalimetall oder Erdalkalimetallhydrid, wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat, oder ein Metallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, verwendet werden. Als organische Base kann Ammoniak, ein Alkylamin (primäres Amin), ein Dialkylamin (sekundäres Amin) oder ein Trialkylamin (tertiäres Amin) verwendet werden.

Der Temperaturbereich der Reaktion liegt zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 5 Minuten bis 10 Stunden.

Für die Verfahrensvariante E) können als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, Ether, wie Ethylether, Isopropylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Ester, wie Methylacetat oder Ethylacetat, aprotische polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid und andere Lösungsmittel, wie Acetonitril, verwendet werden.

Als Basen können Alkalimetalle, wie Natrium oder Kalium, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydride, wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, Carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, oder Metallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, verwendet werden.

Der Temperaturbereich der Reaktion liegt zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 5 Minuten bis 24 Stunden.

Die Verfahrensvariante F) wird vorzugsweise in aprotischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Diethylether, Hexan, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, durchgeführt. Zur Deprotonierung der Verbindungen der allgemeinen Formel X können Basen, wie Natriumhydrid, Kaliumtertiärbutylat oder Lithiumdiisopropylamid verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen –78°C und der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 24 Stunden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel X sind in der Literatur beschrieben oder können nach in der Literatur angegebenen Verfahren hergestellt werden (Khim.-Farm. Zh. **16** [8], 931–934 [1982]; Ukr. Khim. Zh. [Russ. Ed.] **49** [11], 1205–1208 [1983]; Fizol. Akt. Veshchestva, **18**, 75–79 [1986]; USSR-PS 791746).

Die nach den obengenannten Verfahren hergestellten neuen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch Extraktion.

Ein erhöhter Reinheitsgrad kann in der Regel durch säulenchromatographische Aufreinigung sowie durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation erhalten werden.

Die neuen Verbindungen stellen in der Regel farb- und geruchlose Flüssigkeiten sowie Kristalle dar, die löslich in Wasser, wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Petrolether, Hexan, Pentan und Cyclohexan, gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol und Xylol, Ethern, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Carbonsäurenitrilen, wie Acetonitril, Alkoholen, wie Methanol und Ethanol, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid, und Sulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid, sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeigen eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern und Gräsern. Ein selektiver Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel ist in verschiedenen Kulturen möglich, zum Beispiel in Raps, Rüben, Sojabohnen, Baumwolle, Reis, Gerste, Weizen und anderen Getreidearten. Dabei sind einzelne Mittel als Selektivherbizide in Rüben, Baumwolle, Soja und Getreide besonders geeignet. Ebenso können die Mittel zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, wie zum Beispiel Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zum Beispiel bei den folgenden Pflanzengattungen verwendet werden: Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium,

Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea und Chrysanthemum.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monochoria, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum und Apera.

Die Aufwandmengen schwanken je nach Anwendungsart im Vor- und Nachauflauf in Grenzen zwischen 0,001 bis 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als Defoliant, Desiccant und als Krautabtötungsmittel verwendet werden. Sie beeinflussen auch das Pflanzenwachstum und können deshalb zur Wachstumsbeeinflussung von Kulturpflanzen eingesetzt werden. Einige dieser Mittel zeigen auch eine fungizide Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Mittel können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden. Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Herbizide zugesetzt werden. Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 38, No. 3, 1989, unter dem Titel „List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts“ aufgeführt sind.

Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle, erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosisierung zu.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfractionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Bentonit, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein, und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gew.-% Wirkstoff, etwa 90 bis 10 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen etwa 100 bis 1 000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können Zubereitungen der Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung der verschiedenen Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A) Spritzpulver

- 1.) 25 Gew.-% Wirkstoff
60 Gew.-% Kaolin
10 Gew.-% Kieselsäure
5 Gew.-% einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und dem Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins
- 2.) 40 Gew.-% Wirkstoff
25 Gew.-% Tonmineralien
25 Gew.-% Kieselsäure
10 Gew.-% einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und Alkylphenylpolyglycolethern

B) Paste

- 45 Gew.-% Wirkstoff
- 5 Gew.-% Natriumaluminiumsilikat
- 15 Gew.-% Cetylpolyglycolether mit 8 Mol Ethylenoxid
- 2 Gew.-% Spindelöl
- 10 Gew.-% Polyethylenglycol
- 23 Gew.-% Wasser

C) Emulsionskonzentrat

- 25 Gew.-% Wirkstoff
- 15 Gew.-% Cyclohexanon
- 55 Gew.-% Xylol
- 5 Gew.-% einer Mischung aus dem Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und Nonylphenylpolyoxyethylen

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen:

Beispiel 1

2-(3-Methoxyphenyl)-2-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-essigsäuremethylester

8 g (40,7 mmol) 2-(3-Methoxyphenyl)-glykolsäure-methylester werden in 100 ml Dimethylformamid gelöst und mit 2,8 g (20,4 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 20minütigem Rühren gibt man 8,8 g (40,7 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin hinzu und erwärmt eine Stunde lang auf 90°C. Das Gemisch wird auf 100 ml Wasser gegeben und

dreimal mit 100 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Diisopropylether umkristallisiert.
Ausbeute: 9,8 g = 73 % der Theorie
Fp.: 97–100°C

Beispiel 2

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylloxy)-2-phenyllessigsäure

5 g (16 mmol) 2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylloxy)-2-phenyllessigsäure-methylester werden in 50 ml Wasser/Ethanol (1:1) gelöst und mit 0,9 g Kaliumhydroxid versetzt. Nach 16stündigem Rühren bei Raumtemperatur extrahiert man mit Essigester. Die wäßrige Phase wird mit 10%iger Salzsäure auf pH 2 angesäuert und mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat engt man die Essigesterphase ein und kristallisiert den erhaltenen Feststoff aus einem Diisopropylether/Essigester-Gemisch um.
Ausbeute: 2,45 g = 51 % der Theorie
Fp.: 158–161°C

Beispiel 3

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylthio)-4-pentensäure-methylester

1,22 g (12,2 mmol) Diisopropylamin werden in 10 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoff vorgelegt und mit 7,8 ml (12,2 mmol) 1,6 M n-Butyllithium, gelöst in Hexan, bei –78°C bis –50°C versetzt. Nach 20minütigem Rühren gibt man langsam 3 g (12,2 mmol) 2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylthio)-essigsäuremethylester, gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionslösung und rührt noch 30 Minuten nach. Danach tropft man langsam 1,45 g (12,2 mmol) 3-Brompropen in die Lösung. Unter Rühren läßt man die Reaktionslösung sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 20 Stunden nach. Der Ansatz wird auf 100 ml Eiswasser gegeben und gründlich mit Essigester extrahiert. Die über Magnesiumsulfat getrocknete Essigesterphase wird eingedampft und anschließend durch Mitteldruckchromatographie mit Hexan/Essigester als Elutionsmittel gereinigt.
Ausbeute: 0,9 g = 25,9 % der Theorie
 n_D^{20} : 1,5342

Herstellung des Ausgangsmaterials für Beispiel 3

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylthio)-essigsäure-methylester

25 g (230 mmol) Thioglykolsäuremethylester werden in 250 ml Dimethylformamid vorgelegt und mit 16,3 g (115 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 20minütigem Rühren bei Raumtemperatur setzt man 50 g (230 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin und erwärmt drei Stunden auf 90°C. Man gibt das Reaktionsgemisch auf Wasser, extrahiert mit Essigester, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert das so erhaltene Rohprodukt aus Diisopropylether um.
Ausbeute: 44,6 g = 79,4 % der Theorie
Fp.: 67–69°C

Beispiel 4

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylloxy)-3-fluor-3-methylbutansäuremethylester

4 g (26,6 mmol) 3-Fluor-2-hydroxy-3-methylbutansäuremethylester und 5,81 g (26,6 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin werden in 75 ml Dimethylformamid bei 20°C gelöst und mit 1,84 g (13,3 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Man rührt die Suspension 5 Stunden bei 20°C und erwärmt danach eine Stunde auf 60°C. Das Reaktionsgemisch wird auf 150 ml Eiswasser gegeben und dreimal mit je 75 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Der so erhaltene Feststoff wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigestergemischen gereinigt.
Ausbeute: 2,9 g = 37,7 % der Theorie
Fp.: 73–74°C

Beispiel 5

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylloxy)-3-fluor-3-methylbutansäure

2 g (6,9 mmol) 2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylloxy)-3-fluor-3-methylbutansäuremethylester werden in einem Gemisch von 20 ml Wasser und 10 ml Methanol gelöst, mit 387 mg (6,9 mmol) Kaliumhydroxyd versetzt und 4 Stunden bei 50°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 50 ml Wasser gegeben und mit 50 ml Essigester extrahiert. Danach säuert man die wäßrige Phase mit Salzsäure auf pH 2 an und extrahiert diese dreimal mit je 100 ml Essigester. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt.
Ausbeute: 1,0 g = 54,5 % der Theorie
Fp.: 107–108°C

In analoger Weise wurden auch die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt:

Beispiel Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Physikalische Konstante
6	3-Pyridyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 191–193°C
7	2-(N-Methyl)-indolyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 148–149°C
8	Phenyl	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 126–127°C
9	3-Methoxyphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 141–144°C
10	4-Methoxyphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 91–92°C
11	4-Methoxyphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 132–133°C
12	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 89–90°C

Beispiel Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Physikalische Konstante
13	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 80–81°C (S-Isomeres)
14	Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 153–154°C (S-Isomeres)
15	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 83–84°C (R-Isomeres)
16	Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 148–149°C (R-Isomeres)
17	2-Thienyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 87–88°C
18	2-Thienyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 136–137°C
19	Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 82–84°C
20	4-Fluorphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 92–95°C
21	4-Fluorphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 134–138°C
22	3-Pyridyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 66–67°C
23	Phenyl	CH ₃	SCH ₃	SCH ₃	O	N	Fp.: 79–81°C
24	2,6-Difluorphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 78–80°C
25	2,6-Difluorphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 189–192°C
26	4-Trifluor- methylphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 117–119°C
27	4-Trifluor- methylphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 152–155°C
28	3-Thienyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 94–95°C
29	3-Tienyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 147–148°C (Zers.)
30	4-Bromphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 104–105°C
31	4-Bromphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 168–170°C
32	3,5-Difluorphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 125–126°C
33	3,5-Difluorphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 128–131°C
34	CH=CH ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	R _f -Wert: 0,92 (in Essigester)
35	CH=CH ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	R _f -Wert: 0,26 (in Essigester)
36	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	NHCH ₃	O	N	Schaum, Fp.: ab 59°C
37	Phenyl	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃	O	N	Fp.: 125–130°C
38	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	O	N	Fp.: 94–98°C
39	CH ₂ -CH=CH ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	Fp.: 91–94°C
40	Phenyl	Benzyl	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 123–124°C
41	2-Naphthyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 129–130°C
42	2-Naphthyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 170–171°C
43	1-Naphthyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 126–127°C
44	1-Naphthyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 169–171°C
45	Phenyl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	CH	Fp.: 135–137°C
46	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	Fp.: 94–95°C
47	Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	Fp.: 158–160°C
48	2-Thienyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 101–103°C
49	CH=CH-CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 60–61°C
50	CH=CH-CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 126–128°C
51	2-Nitrophenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 103°C
52	2-Nitrophenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 162°C
53	2-Chlorphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 118°C
54	2-Chlorphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 180°C
55	Phenyl	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O	CH	Fp.: 59–61°C
56	Phenyl	H	SCH ₃	SCH ₃	O	CH	n _D ²⁰ : 1,5745
57	Phenyl	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O	CH	Fp.: 158–160°C
58	Cyclopropyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 83–84°C
59	Cyclopropyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 147–148°C
60	CF(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 73–74°C
61	CF(CH ₃) ₂ -Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 106°C
62	C(CH ₃) ₂ -(OCH ₃)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 102–103°C
63	CCl(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 109°C
64	C(CH ₃) ₂ -(OCH ₃)	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 139–141°C
65	CF(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	n _D ²⁰ : 1,4754
66	CCl(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 95–96°C
67	1-Fluorcyclohexyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 99–100°C
68	CF(CH ₃) ₂ -Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	Fp.: 79–80°C

Beispiel Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Physikalische Konstante
69	1-Methoxy-cyclopentyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 72–75°C
70	1-Methoxy-cyclohexyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 128–130°C
71	CF(CH ₃)-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 135–136°C
72	1-Fluor-cyclopentyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 89–90°C
73	C(CH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(OCH ₃)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 72–74°C
74	C(OCH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(Phenyl)	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	H	Fp.: 71–72°C
75	1-Fluor-cyclohexyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 140–141°C
76	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	n _D ²⁰ : 1,5374
77	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 57–59°C
78	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
79	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
80	CF(CH ₃)-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
81	C(OCH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(Phenyl)	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 128–130°C
82	C(OCH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(Phenyl)	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
83	C(OCH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(Phenyl)	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
84	CCl(CH ₃)-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	
85	CCl(CH ₃)-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 103–105°C
86	CCl(CH ₃)-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
87	CCl(CH ₃)-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
88	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
89	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
90	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
91	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
92	CF(CH ₃)-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
93	CF(CH ₃)-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
94	CF(CH ₃)-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
95	CF(CH ₃)-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
96	1-Fluor-cyclopentyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 138–140°C
97	1-Fluor-cyclopentyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
98	1-Fluor-cyclopentyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
99	1-Fluor-cyclohexyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	n _D ²⁰ : 1,4963
100	1-Fluor-cyclohexyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
101	CF(CH ₃) ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	n _D ²⁰ : 1,4747
102	C(CH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(OCH ₃)	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 137–140°C
103	1-Methoxy-cyclopentyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 150–153°C

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Mittel:

Beispiel A

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Mitteln in einer Aufwandmenge von 1,0 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Mittel wurden zu diesem Zweck als Emulsion oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigten zwei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Mittel eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Sonnenblume bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Selektivität.

der folgenden Tabelle bedeuten:

- = keine Schädigung
- = 1- 24% Schädigung
- 2 = 25- 74% Schädigung
- 3 = 75- 89% Schädigung
- 4 = 90-100% Schädigung

HELAN = Helianthus annuus
 ABUTH = Abutilon theophrasti
 GALAP = Galium aparine
 SEBEX = Sesbania exaltata
 SOLSS = Solanum sp.
 VERPE = Veronica persica

Erfindungsgemäße Mittel	HELAN	ABUTH	GALAP	SEBEX	SOLSS	VERPE
Beispiel 12	1	3	3	3	3	3
Beispiel 49	0	3	3	2	3	3
Beispiel 50	1	3	3	3	3	3
Unbehandelt	0	0	0	0	0	0
Vergleichsmittel						
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4(5)-methylbenzoesäuremethylester	3	2	3	2	3	2

Beispiel B

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit den aufgeführten Mitteln in einer Aufwandmenge von 1,0kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Mittel wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über den Boden versprüht. Hier zeigten drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Mittel eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Sojabohne, Baumwolle, Sonnenblume, Weizen und Mais bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Selektivität. In der folgenden Tabelle bedeuten:

- 0 = keine Schädigung
- 1 = 1- 24% Schädigung
- 2 = 25- 74% Schädigung
- 3 = 75- 89% Schädigung
- 4 = 90-100% Schädigung

GLXMA = Glycine maxima
 GOSHI = Gossypium hirsutum
 HELAN = Helianthus annuus
 TRZAX = Triticum aestivum
 ZEAMX = Zea mays
 PANSS = Panicum maximum
 GALAP = Galium aparine
 SOLSS = Solanum sp.
 VERPE = Veronica persica

Erfindungsgemäße Mittel	GLXMA	GOSHI	HELAN	TRZAX	ZEAMX	PANSS	GALAP	SOLSS	VERPE
Beispiel 12	1	0	1	0	1	3	3	4	3
Beispiel 48	1	0	0	0	0	0	3	3	4
Unbehandelt	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vergleichsmittel									
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4(5)-methylbenzoesäuremethylester	3	2	3	2	3	3	4	4	3

Beispiel C

Im Gewächshaus wurde das in der Tabelle aufgeführte Mittel mit der ebenfalls erwähnten Aufwandmenge appliziert. Hierzu wurde das Mittel in Form von Zubereitungen in Gefäße mit 1500ml Wasser gegeben. Die Testpflanzenarten wurden im 2- bis 5-Blatt-Stadium eingesetzt. Drei Wochen nach der Applikation wurde die Schädigung der Pflanzen bonitiert. Das erfindungsgemäße Mittel zeigte eine starke Wirkung gegen wichtige Reisunkräuter bei gleichzeitiger Selektivität zu Wasserreis. In der folgenden Tabelle bedeuten:

- 0 = keine Schädigung
 1 = schwache Schädigung
 2 = mittlere Schädigung
 3 = starke Schädigung
 4 = total vernichtet

ORYSA = *Oryza sativa*
 ECHCG = *Echinochloa crus-galli*
 SAGPY = *Sagittaria pygmaea*
 SCPJU = *Scirpus juncoides*
 MOOVA = *Monochoria vaginalis*
 CYPSE = *Cyperus serotinus*

Erfindungsgemäßes Mittel	Wasserapplikation kg Wirkstoff/ha	O	E	S	S	M	C
		R	C	A	C	O	Y
		Y	H	G	P	O	P
		S	C	P	J	V	S
		A	G	Y	U	A	E
Beispiel 12	1,0	0	3	4	4	4	4

Beispiel D

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit den aufgeführten Mitteln in einer Aufwandmenge von 1,0kg/Wirkstoff/ha behandelt. Die Mittel wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über den Boden versprüht. Hier zeigten drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Mittel eine ausgezeichnete Wirkung gegen das Unkraut. In der folgenden Tabelle bedeuten:

- 0 = keine Schädigung
 1 = 1– 24% Schädigung
 2 = 25– 74% Schädigung
 3 = 75– 89% Schädigung
 4 = 90–100% Schädigung

AVEFA = *Avena fatua*
 SETVI = *Setaria viridis*
 CYPES = *Cyperus esculentus*
 ABUTH = *Abutilon theophrasti*
 IPOSS = *Ipomoea purpurea*
 MATCH = *Matricaria chamomilla*
 POLSS = *Polygonum sp.*
 SOLSS = *Solanum sp.*
 VERPE = *Veronica persica*
 VIOSS = *Viola sp.*

Erfindungsgemäße Mittel	A	S	C	A	I	M	P	S	V	V
	V	E	Y	B	P	A	O	O	F	I
	E	T	P	U	O	T	L	L	R	O
	F	V	E	T	S	C	S	S	P	S
	A	I	S	H	S	H	S	S	E	S
Beispiel 4	3	4	4	3	3	3	–	–	–	–
Beispiel 5	3	4	4	3	3	4	–	–	–	–
Beispiel 15	3	4	3	3	3	4	3	3	4	4
Beispiel 28	3	3	3	–	3	–	3	3	3	4
Beispiel 58	–	3	3	3	3	3	–	–	–	–
Beispiel 59	–	4	3	3	3	3	–	–	–	–
Unbehandelt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Beispiel E

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Mitteln in einer Aufwandmenge von 0,1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Mittel wurden zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigte zwei Wochen nach der Behandlung das erfindungsgemäße Mittel eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Baumwolle bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Wirksamkeit.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

- 0 = keine Schädigung
 1 = 1– 24% Schädigung
 2 = 25– 74% Schädigung
 3 = 75– 89% Schädigung
 4 = 90–100% Schädigung

GOSHI = *Gossypium hirsutum*
 ALOMY = *Alopecurus myosuroides*
 PANSS = *Panicum maximum*
 ABUTH = *Abutilon theophrasti*
 IPOSS = *Ipomoea purpurea*
 POLSS = *Polygonum sp.*
 SOLSS = *Solanum sp.*
 VERPE = *Veronica persica*
 VIOSS = *Viola sp.*

	G	A	P	A	I	P	S	V	V
	O	L	A	B	P	O	O	E	I
	S	O	N	U	O	L	L	R	O
Erfindungsgemäßes Mittel	H	M	S	T	S	S	S	P	S
	I	Y	S	H	S	S	S	E	S
Beispiel 4	1	3	3	4	3	3	3	3	3
Unbehandelt	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vergleichsmittel (gemäß EP-Anmeldung 0347811)									
Verbindung Nr. 243	0	1	1	1	0	1	2	1	0

Beispiel F

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Mitteln in einer Aufwandmenge von 0,1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Mittel wurden zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigte zwei Wochen nach der Behandlung das erfindungsgemäße Mittel eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Baumwolle bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Wirksamkeit.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

- 0 = keine Schädigung
 1 = 1– 24% Schädigung
 2 = 25– 74% Schädigung
 3 = 75– 89% Schädigung
 4 = 90–100% Schädigung

GOSHI = *Gossypium hirsutum*
 AGRRE = *Elymus repens*
 BROTE = *Bromus tectorum*
 SETVI = *Setaria viridis*
 PANSS = *Panicum maximum*
 SORHA = *Sorghum halepense*
 ABUTH = *Abutilon theophrasti*
 GALAP = *Galium aparine*
 IPOSS = *Ipomoea purpurea*
 MATCH = *Matricaria chamomilla*
 POLSS = *Polygonum sp.*
 SEBEX = *Sesbania exaltata*
 VERPE = *Veronica persica*

	G	A	B	S	P	S	A	G	I	M	P	S	V
	O	G	R	E	A	O	B	A	P	A	O	E	E
	S	R	O	T	N	R	U	L	O	T	L	B	R
Erfindungsgemäßes Mittel	H	E	T	V	S	H	T	A	S	C	S	E	P
	I	E	E	I	S	A	H	P	S	H	S	X	E
Beispiel 5	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	3
Unbehandelt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vergleichsmittel (gemäß EP-Anmeldung 0347811)													
Verbindung Nr. 4	0	1	0	2	2	2	0	2	0	0	1	2	2