



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 34 512 T2** 2006.07.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 160 244 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 34 512.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 113 626.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.07.1994**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 261/08** (2006.01)

C07D 261/18 (2006.01)

C07D 413/06 (2006.01)

C07D 417/06 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 43/828 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9315796 **30.07.1993** **GB**

9405223 **17.03.1994** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Bayer Agriculture Ltd., Hauxton, Cambridge, GB

(72) Erfinder:

Geach, Neil, Ongar, Essex, GB; Hawkins, David William, Ongar, Essex, GB; Pearson, Christopher John, Ongar, Essex, GB; Smith, Philip Henry Gaunt, Ongar, Essex, GB; White, Nicolas, Ongar, Essex, GB

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **Isoxazolderivate und ihre Verwendung als Herbizide**

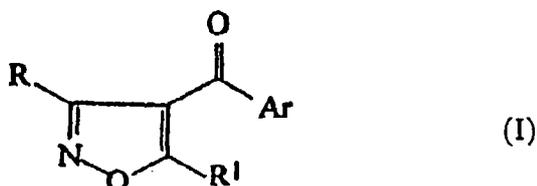
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft neue Isoxazolderivate, Zusammensetzungen, welche selbige enthalten, Verfahren für ihre Herstellung und ihre Anwendung als Herbizide.

[0002] Die vorliegende Erfindung sieht Isoxazole folgender Formel I vor:



wobei Ar für Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit einer Gruppe R^2 und wobei zwei Substituenten an benachbarten Positionen des Phenylrings, zusammen mit den zwei Atomen, an welchen diese befestigt sind, einen 5- bis 7-gliedrigen teilweise gesättigten heterocyclischen Ring bilden, welcher gegebenenfalls substituiert ist mit einer oder mehreren Gruppen R^{21} , welche gleich oder verschieden sein können, wobei der heterocyclische Ring von ein bis vier Heteroatome enthält, die ausgewählt sind aus Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, wobei man verstehen sollte, dass ein Schwefelatom, wenn es vorliegt, in der Form einer Gruppe $-SO-$ oder $-SO_2-$ vorliegen kann;

R für das Wasserstoffatom oder eine Gruppe $-CO_2R^3$ steht;

R^1 steht für:

eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die von ein bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen; oder eine Cycloalkylgruppe, die von drei bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einer oder mehreren Gruppen, die ausgewählt sind aus R^4 , $-CO_2R^4$, $-SR^4$, Halogen und $-OR^4$;

R^2 steht für:

ein Halogenatom, eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die von ein bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einer Gruppe $-OR^4$; eine Gruppe, die ausgewählt ist aus R^4 , $-CO_2R^4$, $-COR^4$, $-SR^5$, $-SOR^5$, $-SO_2R^5$, $-OSO_2R^5$, $-OR^5$, $-O(CH_2)_m-OR^4$, $-NR^6R^7$, $-N(R^8)SO_2R^5$, $-(CR^9R^{10})_t-S(O)_pR^5$, Nitro, Cyano und $-NR^{11}R^{12}$;

R^{21} so ist, wie vorher für R^2 definiert, oder für $=O$, $=S$, cyclisches Ketal oder cyclisches Thioketal steht;

R^3 und R^4 , welche gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe stehen, die bis zu sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen;

R^5 für eine Gruppe R^4 oder Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit von ein bis fünf Gruppen, welche gleich oder verschieden sein können, die ausgewählt sind aus Halogen, R^4 , $-CO_2R^4$, $-COR^4$, $-OR^4$, Nitro, Cyano und $-O(CH_2)_m-OR^4$;

R^6 und R^7 , welche gleich oder verschieden sein können, jeweils für das Wasserstoffatom oder eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe stehen, die von ein bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen;

m für eine ganze Zahl von eins bis drei steht;

R^8 für das Wasserstoffatom; eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die bis zu sechs Kohlenstoffatom enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen; eine Cycloalkylgruppe, die von drei bis sechs Kohlenstoffatome enthält; oder Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit ein bis fünf Gruppen R^2 , welche gleich oder verschieden sein können;

R^9 und R^{10} , welche gleich oder verschieden sein können, jeweils stehen für:

das Wasserstoffatom, eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert ist; oder Phenyl, das gegebenenfalls substituiert ist mit eins bis fünf Gruppen, welche gleich oder verschieden sein können, die ausgewählt sind aus Halogen, R^4 , $-CO_2R^4$, $-COR^4$, $-OR^4$, Nitro, Cyano und $-O(CH_2)_m-OR^4$;

R^{11} für $-COR^4$ oder $-CO_2R^4$ steht;

R^{12} steht für:

das Wasserstoffatom;

eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die bis zu sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert ist; oder eine Cycloalkylgruppe, die von drei bis sechs Kohlenstoffatome enthält;

p null, eins oder zwei ist;

t für eine ganze Zahl von eins bis drei steht; wobei, wenn t größer ist als eins, die Gruppen $-CR^9R^{10}$ - gleich oder verschieden sein können;

und landwirtschaftlich verträgliche Salze davon, welche nutzbringende herbizide Eigenschaften besitzen.

[0003] In bestimmten Fällen tragen die Substituenten R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ und R²¹ zu einer optischen Isomerie und/oder Stereoisomerie bei. Alle derartigen Formen werden von der vorliegenden Erfindung abgedeckt.

[0004] Falls R²¹ cyclisches Ketal oder cyclisches Thioketal repräsentiert, enthält der Ketal- oder Thioketal-Ring vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

[0005] Beispiele der Gruppe Ar schließen die folgenden wahlweise substituierten Ringsysteme und entsprechenden Dihydroverbindungen (falls anwendbar) ein:
Thiochroman, Chroman, 2H-Thiochromen, 2H-Chromen, 4H-Thiochromen, 4H-Chromen, Isothiochroman, Isochroman, Isothiochromen, Isochromen, Benzofurazan, 1,3-Benzodithiol, 1,3-Benzodioxol, 1,3-Benzoxathiol, 1,4-Benzodithiin, 1,4-Benzoxathiin, 1,3-Benzoxathian, 3,1-Benzoxathian, 1,3-Benzodithian, 1,3-Benzoxazol-2-on, 1,4-Benzodioxin und 1,3-Benzodioxin.

[0006] Mit dem Ausdruck "landwirtschaftlich verträgliche Salze" sind Salze gemeint, deren Kationen im Fachgebiet für die Bildung von Salzen für landwirtschaftliche oder gartenwirtschaftliche Verwendung bekannt und akzeptiert sind. Vorzugsweise sind die Salze wasserlöslich.

[0007] Geeignete Säureadditionssalze, welche durch Verbindungen von Formel I gebildet werden, schließen Salze mit anorganischen Säuren, zum Beispiel Hydrochloride, Sulfate, Phosphate und Nitrate, wie auch Salze mit organischen Säuren, zum Beispiel Essigsäure, ein.

[0008] Verbindungen von Formel I, in welchen Ar wahlfrei substituiertes 1,3-Benzodioxol repräsentiert, werden bevorzugt.

[0009] Eine weiter bevorzugte Klasse von Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin:
(a) R₂ an dem C-2 des Phenylrings lokalisiert ist, wenn die Ringkondensation an C-3 und C-4 dieses Ringes vorliegt, und
(b) R₂ an dem C-4 des Phenylrings lokalisiert ist, wenn die Ringkondensation an C-2 und C-3 dieses Ringes vorliegt.

[0010] Vorzugsweise repräsentiert R₂ ein Halogenatom oder eine Gruppe, die aus -SR⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, R⁴ und -OR⁵ ausgewählt ist.

[0011] Vorzugsweise repräsentiert R²¹ ein Halogenatom (z. B. Fluor), C₁₋₄-Alkyl (z. B. Butyl) oder -OR⁵ (z. B. Methoxy).

[0012] Vorzugsweise repräsentiert R¹ eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen; oder eine Cyclopropylgruppe, welche gegebenenfalls mit einer Gruppe R⁴ substituiert ist.

[0013] Verbindungen der Formel (I), worin R für Wasserstoff steht, werden ebenfalls bevorzugt.

[0014] Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, worin:
Ar für Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit einer Gruppe R₂, und wobei zwei Substituenten an benachbarten Positionen des Phenylrings, zusammen mit den zwei Atomen, an welchen diese befestigt sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der aus Dioxolan und Dioxan ausgewählt ist, wobei der Ring gegebenenfalls substituiert ist mit einer oder zwei Gruppen R²¹, welche gleich oder verschieden sein können;
R für das Wasserstoffatom steht;
R¹ für eine Cyclopropylgruppe steht;
R² steht für:
ein Halogenatom oder eine Gruppe, die ausgewählt ist aus -SR⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, -CH₂S(O)_pR⁵, R⁴ und -OR⁵;
R²¹ für ein Halogenatom (z. B. Fluor), C₁₋₄-Alkyl, -SO₂R⁵ oder -OR⁵ steht;
R₄ für Methyl steht;
R⁵ für Methyl oder Ethyl steht; und
p null, eins oder zwei (vorzugsweise zwei) ist.

[0015] Besonders wichtige Verbindungen schließen die folgenden ein:

1. 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol;

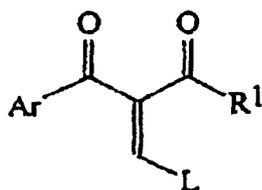
2. 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol;
3. 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-7-methylsulphonyl-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol;
4. 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphonyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;
5. 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;
6. 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;
7. 5-Cyclopropyl-4-(4-methyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;
8. 5-Cyclopropyl-4-[4-(methansulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;
9. 5-Cyclopropyl-4-[2,2-difluor-4-(methansulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;
10. 5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphenyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;
11. 5-Cyclopropyl-4-[5-(methylsulphonyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol;
12. 5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphonyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;
13. 5-Cyclopropyl-4-[5-(methylsulphenyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol;
14. 5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphenyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol; und
15. 5-Cyclopropyl-4-[5-(methylsulphenyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol.

[0016] Die Nummern 1 bis 15 werden diesen Verbindungen zur Bezugnahme und Identifikation hierin nachstehend zugeordnet.

[0017] Verbindungen von Formel I können durch die Anwendung oder Anpassung bekannter Verfahren (d. h. bisher verwendeten oder in der Literatur beschriebenen Verfahren), zum Beispiel wie hierin nachstehend beschrieben, hergestellt werden.

[0018] Es versteht sich, daß in den Beschreibungen der folgenden Verfahren die Abfolgen in unterschiedlichen Reihenfolgen ausgeführt werden können, und daß geeignete Schutzgruppen benötigt sein können, um die angestrebten Verbindungen zu erreichen.

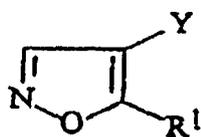
[0019] Gemäß eines Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen der Formel I hergestellt werden, in welchen R für Wasserstoff steht, durch Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (II):



(II)

wobei Ar und R¹ wie hierin zuvor definiert sind und L eine Abgangsgruppe ist, mit einem Salz von Hydroxylamin. Hydroxylaminhydrochlorid wird im Allgemeinen bevorzugt. Im Allgemeinen ist L Alkoxy, zum Beispiel Ethoxy, oder N,N-Dialkylamino, zum Beispiel N,N-Dimethylamino. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in einem Lösungsmittel, wie Ethanol oder Acetonitril, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder eines Säureakzeptors, wie Triethylamin oder Natriumacetat, durchgeführt.

[0020] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen von Formel I, worin R für Wasserstoff steht, hergestellt werden durch das Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (III):



(III)

wobei R¹ wie hierin zuvor beschrieben beschaffen ist und Y für eine Carboxygruppe oder ein reaktives Derivat von dieser (wie ein Carbonsäurechlorid oder Carboxylester) oder eine Cyanogruppe steht, mit einem organometallischen Reagens mit der Formel (IV):

Ar-M

(IV)

worin Ar wie hierin zuvor definiert ist und M für ein Alkalimetall, ein Metall, das an einen oder mehrere Liganden gebunden ist, oder eine Grignard-Gruppe steht. Vorzugsweise steht M für Lithium oder eine magnesiumhaltige Grignard-Gruppe. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in einem inerten Lösungsmittel, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur von -78°C bis zur Rückflußtemperatur der Mischung durchgeführt.

[0021] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen mit der Formel I, worin R für eine Gruppe $-\text{CO}_2\text{R}^3$ steht, durch das Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (V):



worin Ar und R^1 wie hierin obenstehend definiert sind und P eine Abgangsgruppe ist, mit einer Verbindung der Formel $\text{R}^3\text{O}_2\text{CC}(\text{X})=\text{NOH}$, wobei R^3 wie hierin zuvor definiert ist und X ein Halogenatom ist, hergestellt werden. Im Allgemeinen ist X Chlor oder Brom, und P steht für N,N-Dialkylamino. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol oder Dichlormethan, entweder in Gegenwart einer Base, wie Triethylamin, oder eines Katalysators, wie einem 4-Ångström-Molekularsieb oder Fluoridion, durchgeführt.

[0022] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen der Formel I, worin R für eine Gruppe $-\text{CO}_2\text{R}^3$ steht, hergestellt werden durch das Umsetzen einer Verbindung der Formel (VI):



wobei Ar und R^1 wie hierin obenstehend definiert sind, mit einer Verbindung der Formel $\text{R}^3\text{O}_2\text{CC}(\text{X})=\text{NOH}$, wobei R^3 und X wie hierin zuvor definiert sind. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol oder Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie Triethylamin, oder eines Katalysators, wie einem 4-Ångström-Molekularsieb oder Fluoridion, durchgeführt. Die Umsetzung kann bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Rückflußtemperatur der Mischung durchgeführt werden.

[0023] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen der Formel I, worin R für $-\text{CO}_2\text{R}^3$ steht, hergestellt werden durch das Umsetzen des Salzes einer Verbindung der Formel (VII):



wobei Ar und R^1 wie hierin zuvor definiert sind, mit einer Verbindung der Formel $\text{R}^3\text{O}_2\text{CC}(\text{X})=\text{NOH}$, wobei R^3 und X wie hierin zuvor definiert sind. Bevorzugte Salze schließen Natrium- oder Magnesiumsalze ein. Die Umsetzung kann in einem inerten Lösungsmittel, wie Dichlormethan oder Acetonitril, bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Rückflußtemperatur der Mischung durchgeführt werden.

[0024] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen von Formel I, worin R für Wasserstoff steht, hergestellt werden durch das Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (VIII):



wobei R^1 wie hierin zuvor definiert ist, mit einer Verbindung der Formel Ar-H, worin Ar wie hierin zuvor definiert ist. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in Gegenwart eines Lewis-Säure-Katalysators, wie Aluminiumtrichlorid, in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0°C bis zur Rückflußtemperatur der Mischung durchgeführt.

[0025] Intermediate bei der Herstellung von Verbindungen der Formel I können durch die Anwendung oder Anpassung bekannter Verfahren, zum Beispiel wie hierin nachstehend beschrieben, hergestellt werden.

[0026] Verbindungen der Formel (II), worin L für O-Alkyl oder N,N-Dialkylamino steht, können durch das Umsetzen der entsprechenden Verbindung von Formel (VII) mit entweder einem Trialkylorthoformiat, wie Triethylorthoformiat, oder einem Dimethylformamiddialkylacetal, wie N,N-Dimethylformamiddimethylacetal, hergestellt werden. Das Umsetzen mit Triethylorthoformiat wird im Allgemeinen in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei der Rückflußtemperatur der Mischung durchgeführt, und das Umsetzen mit N,N-Dimethylformamiddialkylacetal wird gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zur Rückflußtemperatur der Mischung durchgeführt.

[0027] Verbindungen mit der Formel (V) können durch Umsetzen einer Verbindung der Formel (IX):



wobei R^1 und P wie hierin zuvor definiert sind, mit einem Säurechlorid der Formel (X):

ArCOCl (X)

worin Ar wie hierin zuvor definiert ist, hergestellt werden. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in Gegenwart einer organischen Base, wie Triethylamin, in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol oder Dichlormethan, bei einer Temperatur zwischen -20°C und Raumtemperatur durchgeführt.

[0028] Verbindungen von Formel (VI) können durch die Metallierung des entsprechenden Acetylens der Formel (XI):

$\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{CH}$ (XI)

worin R^1 wie hierin zuvor definiert ist, gefolgt von Umsetzung des so erhaltenen Metallsalzes mit einem Säurechlorid der Formel (X), hergestellt werden. Die Metallierung wird im Allgemeinen unter Verwendung von n-Butyllithium in einem inerten Lösungsmittel, wie Ether oder Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur von -78°C bis 0°C durchgeführt. Die anschließende Reaktion mit dem Säurechlorid wird in demselben Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen -78°C und Raumtemperatur durchgeführt.

[0029] Verbindungen der Formel (VII) können hergestellt werden durch das Umsetzen eines Esters mit der Formel (XII):

$\text{Ar-CO}_2\text{Z}$ (XII)

worin Ar wie hierin zuvor definiert ist und Z eine Alkylgruppe ist, mit einem Keton der Formel $\text{R}^1\text{C(O)CH}_3$, worin R^1 wie hierin zuvor definiert ist, in Gegenwart einer Base. Im Allgemeinen ist die verwendete Base Natriumhydrid, und die Umsetzung wird in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0°C bis Rückfluß durchgeführt.

[0030] Verbindungen der Formel (VII) können ebenfalls durch das Umsetzen einer Verbindung der Formel (XIII):

Ar-COCH_3 (XIII)

wobei Ar wie hierin zuvor definiert ist, mit einem Ester der Formel $\text{R}^1\text{CO}_2\text{Z}$, worin R^1 und Z wie hierin zuvor definiert sind, in Gegenwart einer Base hergestellt werden. Vorzugsweise steht Z für eine Methyl-, Ethyl- oder t-Butylgruppe. Im Allgemeinen ist die verwendete Base Natriumhydrid, und die Umsetzung wird in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0°C bis Rückfluß durchgeführt.

[0031] Verbindungen der Formel (VII) können ebenfalls hergestellt werden durch das Umsetzen eines Säurechlorids der Formel (X) mit dem Metallsalz einer Verbindung der Formel (XIV):

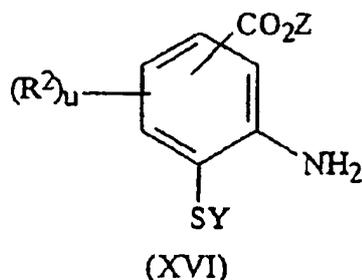
$\text{R}^1\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{tBu}$ (XIV)

worin R^1 wie hierin zuvor definiert ist, wodurch man eine Verbindung mit der Formel (XV) erhält:

$\text{ArCOCH(COR}^1\text{)CO}_2\text{tBu}$ (XV)

worin Ar und R^1 wie hierin zuvor definiert sind, welche decarboxyliert wird, wodurch eine Verbindung der Formel (VII) erhalten wird. Im Allgemeinen wird die Umsetzung zur Herstellung der Verbindung mit der Formel (XIV) in einem Lösungsmittel, wie einem niederen Alkohol, vorzugsweise Methanol, in Gegenwart eines Metalls, vorzugsweise Magnesium, durchgeführt. Die Decarboxylierung wird im Allgemeinen durch Refluxieren der Verbindung der Formel (XV) in Gegenwart eines Katalysators, wie para-Toluolsulfonsäure, in einem inerten Lösungsmittel, z. B. Toluol, durchgeführt.

[0032] Verbindungen der Formel (XIII) sind bekannt oder können durch die Anwendung oder Anpassung bekannter Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel können Verbindungen der Formel (XIII), worin Ar für ein gegebenenfalls substituiertes 1,2,3-Benzthiadiazol steht, durch die Diazotierung und anschließende Cyclisierung eines Amins mit der Formel (XVI) hergestellt werden:



worin R^2 und Z wie hierin zuvor definiert sind, u null oder eine ganze Zahl von eins bis drei ist, und Y für Wasserstoff oder eine Gruppe, welche während der Cyclisierung abgespalten werden kann, steht. Vorzugsweise ist Y Wasserstoff oder Benzyl. Die Reaktion wird vorzugsweise unter Verwendung einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit in Gegenwart einer starken Säure, vorzugsweise Bromwasserstoffsäure, bei einer Temperatur von 0° bis 20°C durchgeführt.

[0033] Intermediate mit der Formel (III), (IV), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIV) und (XVI) sind bekannt oder können durch die Anwendung oder Anpassung bekannter Verfahren hergestellt werden.

[0034] Der Fachmann auf dem Gebiet wird davon ausgehen, dass gewisse Verbindungen der Formel I durch die Interkonversion von anderen Verbindungen der Formel I hergestellt werden können, und dass derartige Interkonversionen noch weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung darstellen. Beispiele derartiger Interkonversionen werden hierin nachstehend beschrieben,

[0035] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen, in welchen R^2 und/oder R^{21} $-\text{SOR}^5$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{SOR}^5$ oder $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{SO}_2\text{R}^5$ ist, hergestellt werden durch die Oxidation des Schwefelatoms der entsprechenden Verbindung, in welcher R^2 und/oder R^{21} $-\text{SR}^5$, $-\text{SOR}^5$, $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{SR}^5$ oder $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{SOR}^5$ ist. Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen von Formel (I), wobei Ar ein Schwefelatom in dem 5- bis 7-gliedrigen Ring in der Form einer Gruppe $-\text{SO}-$ oder $-\text{SO}_2-$ einschließt, hergestellt werden durch die Oxidation der entsprechenden Verbindung von Formel (I), in welcher der Ring ein unoxidiertes Schwefelatom enthält. In beiden der obenstehenden Fälle wird die Oxidation des Schwefelatoms im Allgemeinen zum Beispiel unter Verwendung von 3-Chlorperoxybenzoesäure in einem inerten Lösungsmittel, wie Dichlormethan, bei einer Temperatur von -40°C bis Raumtemperatur durchgeführt.

[0036] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung können Verbindungen, in welchen R^2 und/oder R^{21} für $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^5$ stehen, worin R^5 und p wie hierin zuvor definiert sind, hergestellt werden durch Umsetzen der entsprechenden Verbindung, in welcher R^2 und/oder R^{21} durch $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{L}^1$ ersetzt ist, worin L 1 Halogen (vorzugsweise Brom) ist, mit einer Verbindung der Formel $\text{HS}(\text{O})_p\text{R}^5$, worin R^5 und p wie hierin zuvor definiert sind. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in einem Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran oder Ethanol, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie Natriumhydrid oder Natriumalkoxid (z. B. Natriumethoxid), und bei einer Temperatur von 0°C bis zur Rückflusstemperatur des Lösungsmittels durchgeführt.

[0037] Verbindungen, in welchen R^2 und/oder R^{21} für $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{L}^1$ steht, worin t gleich eins ist, können durch Umsetzen der entsprechenden Verbindung, in welcher R^2 und/oder R^{21} durch $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t-\text{H}$ ersetzt ist, mit einem Halogenierungsmittel, wie einem N-Halogensuccinimid (z. B. N-Bromsuccinimid), hergestellt werden. Wo das Halogenierungsmittel ein N-Halogensuccinimid ist, wird die Umsetzung im Allgemeinen in einem inerten Lösungsmittel, wie Kohlenstofftetrachlorid oder Dichlormethan, unter Bestrahlung mit Ultraviolett- oder Wolframlicht bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zur Rückflusstemperatur des Lösungsmittels durchgeführt.

[0038] Verbindungen der Formel (I) können durch bekannte Verfahren oder durch die Anwendung und Anpassung von bekannten Verfahren in landwirtschaftlich verträgliche Salze umgewandelt werden.

[0039] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung von Verbindungen der Formel I, und die folgenden Referenzbeispiele veranschaulichen die Herstellung von Intermediaten der Erfindung. In der vorliegenden Beschreibung bedeutet Sdp. den Siedepunkt; Schmp. bedeutet Schmelzpunkt. Wo die Buchstaben NMR erscheinen, folgen die Charakteristika eines Protonen-kernmagnetischen Spektrums.

Beispiel 1

[0040] Eine Lösung von 4-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-2,2-difluor-7-methyl-

sulphenyl-1,3-benzodioxol (6,24 g) und Hydroxylaminhydrochlorid (1,39 g) wurde über Nacht in Ethanol gerührt. Nach Kühlen auf -15°C wurde der ausgefällte Feststoff abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft und auf Silicagel chromatographiert, wobei mit Ethylacetat/Cyclohexan eluiert wurde, wodurch man 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol erhielt (Verbindung 1, 0,86 g), Schmp. $97-98^{\circ}\text{C}$.

[0041] Durch Verfahren in einer ähnlichen Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:
 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol (Verbindung 2) als ein Gummi, NMR (CDCl_3) δ 1,3 (2H, m), 1,4 (2H, m), 2,8 (1H, m), 7,25 (2H, m), 7,45 (1H, m), 8,35 (1H, s).
 5-Cyclopropyl-4-(4-methyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol (Verbindung 7) als ein weißer Feststoff, Schmp. $124-126^{\circ}\text{C}$.
 5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol (Verbindung 8) als ein beiger Feststoff, Schmp. $206-208^{\circ}\text{C}$.
 5-Cyclopropyl-4-[2,2-difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol (Verbindung 9) als ein gelber Feststoff, Schmp. $180-181^{\circ}\text{C}$.
 5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphenyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol (Verbindung 10) als ein gelbes Gummi, NMR (CDCl_3) δ 1,2 (2H, m), 1,3 (2H, m), 2,4 (3H, s), 2,7 (1H, m), 6,1 (2H, s), 6,8 (1H, d), 7,0 (1H, d), 8,2 (1H, s).
 5-Cyclopropyl-4-[5-(methylsulphenyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol (Verbindung 15) als ein cremiger Feststoff, Schmp. $135-136^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 2

[0042] Eine Lösung von 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol (0,64 g) in Dichlormethan wurde mit m-Chlorperbenzoesäure (55%, 1,5 g) behandelt. Nach 2 Stunden wurde die Mischung auf 1°C gekühlt und 1 M Natriummetabisulphit-Lösung wurde zugesetzt. Die filtrierte Lösung wurde getrennt, und die organische Phase wurde mit Natriumacetatlösung, Kochsalzlösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wodurch man 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol (Verbindung 3, 0,35 g) als einen weißen Feststoff, Schmp. $164-165^{\circ}\text{C}$, erhielt.

[0043] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:
 5-Cyclopropyl-4-[5-(methylsulphonyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol (Verbindung 11) als ein cremiger Feststoff, Schmp. $174-175^{\circ}\text{C}$.
 5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphonyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol (Verbindung 12) als ein pfirsichartiger Feststoff, Schmp. $178-180^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 3

[0044] Eine Lösung von 2-t-Butyl-4-chlor-7-(3-cyclopropyl-2-ethoxymethylen-1,3-dioxoprop-1-yl)benzoxazol (3,3 g), Hydroxylaminhydrochlorid (0,74 g) und wasserfreiem Natriumacetat (0,73 g) in Ethanol wurde 2 Stunden lang gerührt. Wasser wurde zugegeben, und die Mischung wurde mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet (Magnesiumsulfat) und eingedampft. Eine Reinigung durch Chromatographie auf Silicagel unter Elution mit Hexan/Ethylacetat ergab 4-(2-t-Butyl-4-chlorbenzoxazol-7-oyl)-5-cyclopropylisoxazol (0,15 g) als einen cremigen Feststoff, Schmp. $166-168^{\circ}\text{C}$.

[0045] Durch Verfahren in einer ähnlichen Weise wurde die folgende Verbindung hergestellt:
 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol (Verbindung 6) als ein oranges Gummi, NMR (CDCl_3) δ 1,25 (2H, m), 1,35 (2H, m), 2,6 (3H, s), 2,75 (1H, m), 7,05 (1H, d), 7,23 (1H, d), 8,25 (1H, s).

Beispiel 4

[0046] Eine Lösung von 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol (1,0 g) in Dichlormethan wurde mit m-Chlorperbenzoesäure (55%, 133 g) 5 Stunden lang gerührt und dann der Reihe nach mit Natriummetabisulphit-Lösung, gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die Lösung wurde getrocknet (Magnesiumsulfat), zur Trockenheit eingedampft, und der Rückstand wurde aus Toluol/Cyclohexan umkristallisiert, wodurch man 5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphonyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol (Verbindung 4, 0,94 g) als einen farblosen Feststoff, Schmp. $162-163^{\circ}\text{C}$, erhielt.

[0047] Durch Verfahren in einer ähnlichen Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphinyl-1,3-benzodioxol-5-yl)isoxazol (Verbindung 5) als ein farbloser Feststoff, Schmp. 162–164°C.

5-Cyclopropyl-4-[5-(methylsulphinyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol (Verbindung 13) als ein cremiger Feststoff, Schmp. 135–136°C.

5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphinyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]isoxazol (Verbindung 14) als ein cremiger Feststoff, Schmp. 171–173°C.

Referenzbeispiel 1

[0048] Eine Lösung von 4-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-1,3-benzodioxol (12,0 g) in trockenem Toluol wurde mit N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal behandelt, und die Mischung wurde über Nacht gerührt. Nach Eindampfen im Vakuum und erneutem Eindampfen nach Zugabe von Toluol wurde der Rückstand aus Cyclohexan-Ethanol umkristallisiert, wodurch man 4-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-2,2-difluor-1,3-benzodioxol (6,5 g) als einen blassen gelben Feststoff erhielt, Schmp. 118–119°C.

[0049] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

4-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol als ein oranges Gummi.

5-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-4-methyl-1,3-benzodioxol als ein braunes Gummi.

5-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol als ein braunes Gummi.

5-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-2,2-difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol als ein oranges Glas, NMR (CDCl₃) δ 0,7 (2H, m), 1,0 (2H, m), 2,1 (1H, m), 2,7 (3H, m), 3,0 (3H, s), 3,2 (3H, m), 5,0 (2H, s), 7,1 (1H, d), 7,4 (1H, d), 7,6 (1H, s).

5-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-4-(methylsulphonyl)-1,3-benzodioxol als ein oranges Öl.

6-(3-Cyclopropyl-2-dimethylaminomethylen-1,3-dioxopropyl)-1,4-benzodioxan als ein oranges Gummi.

Referenzbeispiel 2

[0050] Eine Lösung von 4-(3-Cyclopropyl-2-t-butylloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol (10,3 g) und para-Toluolsulfonsäure (0,5 g) wurde unter Rückfluß mit Toluol 3 Stunden lang erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und Ethylacetat wurde zugegeben. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt, wobei mit Ethylacetat/Cyclohexan eluiert wurde, wodurch man 4-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol (6,61 g), Schmp. 117,5–118,5°C, erhielt.

[0051] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

4-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-1,3-benzodioxol, Schmp. 46–47°C.

5-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol, NMR (CDCl₃) δ 1,05 (2H, m), 1,25 (2H, m), 1,75 (1H, m), 2,05 (3H, s), 6,0 (1H, s), 7,0 (1H, d), 7,45 (1H, d), 16,3 (1H, brs).

5-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxopropyl)-4-methyl-1,3-benzodioxol als ein oranges Gummi, NMR (CDCl₃) δ 0,9 (2H, m), 1,1 (2H, m), 1,7 (1H, m), 2,3 (3H, s), 5,9 (1H, s), 6,0 (2H, s), 6,6 (1H, d), 7,1 (1H, d).

5-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxopropyl)-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol als ein braunes Gummi, NMR (CDCl₃) δ 1,0 (2H, m), 1,2 (2H, m), 1,7 (1H, m), 2,9 (3H, s), 4,9 (2H, s), 6,10 (1H, s), 6,12 (2H, s), 6,9 (1H, d), 7,3 (1H, d).

5-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxopropyl)-2,2-difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol als ein oranges Gummi, NMR (CDCl₃) δ 1,0 (2H, m), 1,3 (2H, m), 1,7 (1H, m), 2,9 (3H, s), 4,9 (2H, s), 6,1 (1H, s), 7,2 (1H, d), 7,5 (1H, d).

5-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxopropyl)-4-(methylsulphonyl)-1,3-benzodioxol als ein oranges Öl, NMR (CDCl₃) δ 1,0 (2H, m), 1,2 (2H, m), 1,7 (1H, m), 2,5 (3H, s), 6,0 (1H, s), 6,1 (2H, s), 6,7 (1H, d), 7,1 (1H, d).

6-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxopropyl)-5-(methylsulphonyl)-1,4-benzodioxan als ein oranges Öl, NMR (CDCl₃) δ 1,0 (2H, m), 1,2 (2H, m), 1,7 (1H, m), 2,4 (3H, s), 4,3 (4H, m), 6,0 (1H, s), 6,9 (1H, d), 7,1 (1H, d).

Referenzbeispiel 3

[0052] Eine Lösung von t-Butyl-3-cyclopropyl-3-oxopropanoat (5,52 g) in Methanol wurde mit Magnesiumspä-

nen (0,72 g) behandelt, und die Reaktion wurde durch Zugabe von Kohlenstofftetrachlorid (2 ml) initiiert. Nach Rühren bei Umgebungstemperatur während 40 Minuten wurde das Lösungsmittel verdampft und nach Zugabe von Toluol erneut verdampft. Der resultierende Feststoff wurde in Acetonitril suspendiert, und eine Lösung von 2,2-Difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-oylchlorid (7,9 g) in Acetonitril wurde zugesetzt. Diese Mischung wurde über Nacht gerührt und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Nach Rühren während 1,5 Stunden erhielt man durch Extraktion mit Ethylacetat, gefolgt von Waschen mit Kochsalzlösung, Trocknung über wasserfreiem Magnesiumsulfat und erneuter Verdampfung 4-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol (10,3 g) als ein gelbes Öl.

[0053] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

4-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-1,3-benzodioxol.

5-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol.

5-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-4-methyl-1,3-benzodioxol.

5-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol.

5-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol.

5-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-4-(methylsulphenyl)-1,3-benzodioxol.

6-(3-Cyclopropyl-2-t-butyloxycarbonyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-5-(methylsulphenyl)-1,4-benzodioxan.

Referenzbeispiel 4

[0054] 2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-carbonsäure (15,0 g) wurde in 1,2-Dichlorethan und N,N-Dimethylformamid gelöst, und Thionylchlorid (10,6 g) wurde zugesetzt. Die Mischung wurde unter Rückfluß 1 Stunde lang erwärmt, und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst und erneut eingedampft, wodurch man 2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-oylchlorid (17,35 g) erhielt.

[0055] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurde 2,2-Difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-oylchlorid hergestellt.

Referenzbeispiel 5

[0056] Eine Lösung von n-Butyllithium (88 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan) wurde mit trockenem Hexan unter einer inerten Atmosphäre verdünnt, auf 5°C gekühlt, und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (33 ml) in trockenem Hexan wurde tropfenweise zugegeben. Trockenem Tetrahydrofuran wurde bei -35°C zugegeben, die Mischung wurde auf -70°C gekühlt und 2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-carbonsäure (20,2 g) in trockenem Tetrahydrofuran wurde während 1,5 Stunden zugesetzt, wobei die Temperatur unter -62°C gehalten wurde. Nach 20 Stunden bei -75°C wurde Dimethyldisulfid (25 ml) während 30 Minuten zugegeben, und die Mischung wurde bei dieser Temperatur über Nacht und dann bei Raumtemperatur während 24 Stunden gerührt.

[0057] Die Mischung wurde in Eiswasser gegossen, mit Ether gewaschen und mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 1 angesäuert. Dies wurde mit Ether extrahiert, die Extrakte wurden mit Kochsalzlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Verdampfung des Lösungsmittel ergab 2,2-Difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-carbonsäure (17,75 g), NMR (D₆-DMSO); δ 7,65 (1H, d), 7,25 (1H, d), 2,6 (3H, s).

[0058] 2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-carbonsäure wird in der Europäischen Patentveröffentlichung Nr. 0333658 beschrieben.

Referenzbeispiel 6

[0059] Eine Mischung von 5-(3-Cyclopropyl-1,3-dioxoprop-1-yl)-3,4-dimethoxybenzo[b]thiophen (0,5 g) und Triethylorthoformiat (0,73 g) wurde unter Rückfluß 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid (10 ml) erwärmt. Nach Abkühlen und Zugeben von Toluol wurde die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, wodurch man 5-(3-Cyclopropyl-2-ethoxymethylen-1,3-dioxoprop-1-yl)-3,4-dimethoxybenzo[b]thiophen als ein rotes Öl erhielt.

[0060] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurde die folgende Verbindung hergestellt:

5-(3-Cyclopropyl-2-ethoxymethylen-1,3-dioxoprop-1-yl)-2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol.

Referenzbeispiel 7

[0061] Eine gerührte Lösung von 4-Fluor-1,3-benzoxazol-2-on-7-carbonsäure (1,79 g) in trockenem Dichlormethan wurde mit Oxalylchlorid (0,97 g) behandelt, gefolgt von N,N-Dimethylformamid (3 Tropfen), um die Reaktion zu initiieren. Das Rühren wurde 1,5 Stunden lang unter Rückflußbedingungen aufrechterhalten, und die Mischung wurde bis zur Trockenheit eingedampft, wodurch man 4-Fluor-1,3-benzoxazol-2-on-7-carbonsäurechlorid erhielt, welches in der nächsten Stufe ohne Reinigung verwendet wurde.

[0062] In ähnlicher Weise wurde folgendes hergestellt:

2,2-Difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-5-carbonsäurechlorid, erhalten als ein oranger Halbfeststoff.

4-Methyl-1,3-benzodioxol-5-carbonsäurechlorid als ein oranger Feststoff.

4-(Methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäurechlorid als ein braunes Gummi.

2,2-Difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäurechlorid als ein gelber Feststoff.

4-(Methylsulphenyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäurechlorid als ein beiger Feststoff.

5-(Methylsulphenyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonsäurechlorid als ein oranges Öl.

Referenzbeispiel 8

[0063] Eine Mischung von Methyl-4-chlor-3-methoxybenzo[b]thiophen-5-carboxylat (8,35 g) und Lithiumhydroxidhydrat (1,37 g) wurde in Methanol (75 ml) und Wasser (25 ml) 4 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wurde im Vakuum verdampft, und die Mischung wurde auf überschüssige kalte verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen. Der Feststoff wurde filtriert, mit kaltem Cyclohexan gewaschen und getrocknet, wodurch man 4-Chlor-3-methoxybenzo[b]thiophen-5-carbonsäure (7,28 g) als einen weißen Feststoff erhielt, NMR (d_6 DMSO) δ 3,9 (3H, s), 7,0 (1H, s), 7,6 (1H, d), 7,95 (1H, d), 13,3 (1H, brs).

[0064] In ähnlicher Weise wurde folgendes hergestellt:

4-(Methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure als ein oranges Gummi, NMR ($CDCl_3$) δ 2,7 (3H, s), 4,9 (2H, s), 6,0 (2H, s), 6,7 (1H, d), 7,6 (1H, d), unter Verwendung von Kaliumhydroxid in industriellen denaturierten Methylalkoholen anstelle von Lithiumhydroxidhydrat in Methanol.

Referenzbeispiel 9

[0065] n-Butyllithium (11,6 ml oder eine 2,5 M-Lösung in Hexanen) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von 2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure (2,8 g) in trockenem Tetrahydrofuran zugesetzt, welche bei $-78^\circ C$ unter einer inerten Atmosphäre gehalten wurde. Nach 6 Stunden bei $-78^\circ C$ wurde eine Lösung von Dimethyldisulfid (3,75 ml) tropfenweise zugesetzt, und es wurde zugelassen, dass die Mischung über Nacht Raumtemperatur erreicht. Natriumhydroxid-Lösung (2 M) wurde zugegeben, die Mischung wurde mit Ether gewaschen, angesäuert (Chlorwasserstoffsäure), und der präzipitierte Feststoff wurde filtriert. Dieser wurde gewaschen (Hexan) und getrocknet, wodurch man 2,2-Difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure (2,59 g) als einen cremigen Feststoff erhielt. Eine reine Probe wurde in Form von farblosen Kristallen, Schmp. $190-192^\circ C$, durch Umkristallisierung aus Toluol/Cyclohexan erhalten.

[0066] In ähnlicher Weise wurde folgendes hergestellt:

4-(Methylsulphenyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure als ein cremiger Feststoff, Schmp. $196-198^\circ C$.

5-(Methylsulphenyl)-1,4-benzodioxan-6-carbonsäure als ein cremiger Feststoff, Schmp. $122-124^\circ C$.

1,4-Benzodioxan-6-carbonsäure wird in G. Coudert et al., Tetrahedron Letters, 1978, 1059, beschrieben.

Referenzbeispiel 10

[0067] Eine Mischung von Methyl-2-t-butyl-4-chlor-1,3-benzoxazol-7-carboxylat (5,7 g) und Natriumthiomethoxid (1,64 g) wurde bei Rückfluß 48 Stunden lang in trockenem Tetrahydrofuran gerührt. Wasser wurde zugegeben, und die Mischung wurde extrahiert (Ether), getrocknet (auf wasserfreies Magnesiumsulfat) und eingedampft. Eine Reinigung durch Chromatographie auf Silicagel ergab Methyl-2-t-butyl-4-methylsulphenyl-1,3-benzoxazol-7-carboxylat (2,8 g) als einen cremigen Feststoff, NMR ($CDCl_3$) δ 1,53 (9H, s), 2,64 (3H, s), 3,98 (3H, s), 7,09 (1H, d), 7,85 (1H, d).

[0068] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise, wobei die Umsetzung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Methyl-4-(methansulphenylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carboxylat als ein gelbes Öl, NMR ($CDCl_3$) δ 2,1 (3H, s), 3,9 (3H, s), 4,1 (2H, s), 6,1 (2H, s), 6,7 (1H, d), 7,6 (1H, d).

Methyl-2,2-difluor-4-(methansulphenylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carboxylat als ein gelber Feststoff, Schmp. 64–66°C.

Referenzbeispiel 11

[0069] Oxalylchlorid (2,6 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension von 2-t-Butyl-4-chlor-1,3-benzoxazol-7-carbonsäure (6,2 g) zugegeben. Trockenes N,N-Dimethylformamid (3 Tropfen) wurde zugegeben, und die Mischung wurde bei Rückfluß während 2 Stunden gerührt und eingedampft.

[0070] Dichlormethan wurde zugesetzt, und die Lösung wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Methanol (trocken, 3,0 ml) und Triethylamin (trocken, 10 ml) in Dichlormethan bei 0°C zugesetzt. Nach Rühren bei Umgebungstemperatur während 18 Stunden wurde die Mischung mit Chlorwasserstoffsäure (2 M), Wasser, Natriumcarbonat (2 M) und Wasser gewaschen, dann getrocknet (Magnesiumsulfat) und eingedampft, wodurch man Methyl-2-t-butyl-4-chlor-1,3-benzoxazol-7-carboxylat (5,7 g) als einen hellbraunen Feststoff erhielt, Schmp. 130–131°C.

[0071] In ähnlicher Weise wurde folgendes hergestellt:

Methyl-4-methyl-1,3-benzodioxol-5-carboxylat, isoliert als eine 4:1-Mischung mit Methyl-1,3-benzodioxol-5-carboxylat als ein oranges Gummi.

Methyl-2,2-difluor-4-methyl-1,3-benzodioxol-5-carboxylat als ein oranger Feststoff, Schmp. 39–41°C.

Referenzbeispiel 12

[0072] Eine Lösung von n-Butyllithium (5,1 ml einer 2,5 M Lösung in Hexanen) wurde zu einer gerührten Suspension von 1,3-Benzodioxol-5-carbonsäure (1,0 g) in wasserfreiem Tetrahydrofuran unter einer inerten Atmosphäre zugesetzt, wobei die Temperatur unter –60°C gehalten wurde. Die Mischung wurde dann 7 Stunden lang bei –78°C gerührt, und Methyljodid (0,50 g) wurde zugegeben, und die Mischung wurde 18 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde dann mit Wasser und 2 N Natriumhydroxid behandelt. Die wäßrige Phase wurde mit Ether gewaschen, angesäuert und filtriert. Der Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und getrocknet, wodurch man 4-Methyl-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure als einen cremigen Feststoff (0,91 g), Schmp. 217–219°C, erhielt.

[0073] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurde auch die folgende Verbindung (aus 2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure, welche im U.S.-Patent 4 895 871 beschrieben ist) hergestellt: 2,2-Difluor-4-methyl-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure, als beiger Feststoff, Schmp. 180–182°C.

Referenzbeispiel 13

[0074] Eine Mischung von Methyl-4-methyl-1,3-benzodioxol-5-carboxylat (9,9 g), N-Bromsuccinimid (9,6 g) in Kohlenstofftetrachlorid wurde mit einer 500 W-Mitteldruck-Ultraviolettlampe sechs Stunden lang bei Rückfluß bestrahlt. Die Mischung wurde auf 0°C abgekühlt, filtriert, und das Filtrat wurde eingedampft, wodurch ein Öl erhalten wurde, welches aus Toluol/Hexan kristallisiert und aus Cyclohexan umkristallisiert wurde, wodurch man Methyl-4-brommethyl-1,3-benzodioxol-5-carboxylat (3,0 g) als einen beigen Feststoff erhielt, Schmp. 95–98°C.

[0075] Durch Vorgehen in einer ähnlichen Weise wurde die folgende Verbindung hergestellt:

Methyl-4-brommethyl-2,2-difluor-1,3-benzodioxol-5-carboxylat als ein gelber Feststoff, Schmp. 56–58°C.

Referenzbeispiel 14

[0076] Eine Mischung von Methyl-4-(methansulphenylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carboxylat (1,6 g), m-Chlorperbenzoesäure (55%, 4,6 g) und Dichlormethan wurde 24 Stunden lang gerührt und dann mit 10% Natriummetabisulphit-Lösung, gesättigtem Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, wodurch man Methyl-4-(methylsulphenylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carboxylat als ein gelbes Gummi (1,5 g) erhielt, NMR (CDCl₃) δ 2,8 (3H, s), 3,8 (3H, s), 4,9 (2H, s), 6,1 (2H, s), 6,8 (1H, d), 7,6 (1H, d).

Referenzbeispiel 15

[0077] Eine Mischung von Methyl-2,2-difluor-4-(methansulphenylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carboxylat (4,1

g), und Cyclopropylmethylketon (2,5 g) in wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde langsam zu einer refluxierenden Suspension von Natriumhydrid (0,98 g einer 80%igen Dispersion in Mineralöl) in Tetrahydrofuran unter einer inerten Atmosphäre zugesetzt. Nach weiteren zwei Stunden bei Rückfluß wurde die Reaktionsmischung gekühlt, und Methanol (15 ml) wurde zugegeben. Die Mischung wurde dann zu gesättigtem Natriumbicarbonat zugesetzt, und die anorganische Phase wurde mit Dichlormethan gewaschen und mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 1 angesäuert. Das resultierende Präzipitat wurde im Vakuum getrocknet, wodurch man 2,2-Difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure (3,3 g) als einen gelben Feststoff erhielt, Schmp. 107–109°C.

Referenzbeispiel 16

[0078] 35% Wasserstoffperoxid (3,1 ml) wurden langsam zu einer gerührten Lösung von 2,2-Difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure (3,3 g) in Eisessig bei 0°C zugesetzt. Die Mischung wurde dann 18 Stunden lang bei 50°C gerührt, gekühlt und mit Wasser verdünnt, wobei das resultierende Präzipitat durch Filtration aufgefangen wurde. Eine Trocknung im Vakuum ergab 2,2-Difluor-4-(methylsulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-carbonsäure (2,2 g) als cremigen Feststoff, Schmp. 185–186°C.

[0079] Gemäß eines Merkmals der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Bekämpfung des Wachstums von Unkräutern (d. h. unerwünschter Vegetation) an einem Ort vorgesehen, welches das Auftragen einer herbizidisch wirksamen Menge von mindestens einem Isoxazolderivat der Formel I oder eines landwirtschaftlich verträglichen Salzes davon auf den Ort umfaßt. Für diesen Zweck werden die Isoxazolderivate normalerweise in der Form von herbiziden Zusammensetzungen (d. h. in Assoziation mit verträglichen Verdünnungsmitteln oder Trägern und/oder oberflächenaktiven Mitteln, die zur Verwendung in herbiziden Zusammensetzungen geeignet sind) verwendet, wie es zum Beispiel hierin nachstehend beschrieben wird.

[0080] Die Verbindungen der Formel I zeigen herbizide Aktivität gegen dikotyle (d. h. breitblättrige) und monokotyle (z. B. Gras-) Unkräuter bei Aufbringung vor und/oder nach der Emergenz bzw. dem Austreiben.

[0081] Mit dem Begriff "Vor-Emergenz-Anwendung" ist das Auftragen auf das Erdreich gemeint, in welchem die Unkrautsamen oder -Keimlinge vor dem Austreiben der Unkräuter über die Oberfläche des Erdbodens vorhanden sind. Mit dem Begriff "Nach-Emergenz-Anwendung" ist das Auftragen auf die oberirdischen oder freiliegenden Abschnitte der Unkräuter gemeint, welche überhalb der Oberfläche des Erdbodens ausgetrieben sind. Zum Beispiel können die Verbindungen von Formel I verwendet werden zur Bekämpfung des Wachstums von:

Breitblättrigen Unkräutern, zum Beispiel *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., z. B. *Ipomoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* und *Xanthium strumarium*, und

Gras-Unkräutern, zum Beispiel *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica* und *Setaria* spp., z. B. *Setaria faberii* oder *Setaria viridis*, und Seggen, zum Beispiel *Cyperus esculentus*.

[0082] Die angewandten Mengen an Verbindungen der Formel I variieren mit der Natur der Unkräuter, der verwendeten Zusammensetzungen, der Zeit der Aufbringung, den klimatischen und edaphischen Bedingungen und (bei Verwendung zur Bekämpfung des Wachstums von Unkräutern in Nutzpflanzen-Anbaugebieten) der Natur der Nutzpflanzen. Bei Aufbringung auf ein Nutzpflanzen-Anbaugebiet sollte die Aufbringungsrate ausreichend sein, um das Wachstum von Unkräutern zu bekämpfen, ohne einen wesentlichen permanenten Schaden an der Nutzpflanze zu verursachen. Wenn diese Faktoren berücksichtigt werden, ergeben Aufbringungsraten zwischen 0,01 kg und 5 kg aktives Material pro Hektar im Allgemeinen gute Ergebnisse. Es versteht sich jedoch, daß höhere oder niedrigere Aufbringungsraten verwendet werden können, abhängig von dem angetroffenen jeweiligen Problem der Unkrautbekämpfung.

[0083] Die Verbindungen von Formel I können verwendet werden, um das Wachstum von Unkräutern selektiv zu bekämpfen, zum Beispiel das Wachstum der hierin zuvor erwähnten Spezies durch Vor- oder Nach-Emergenz-Aufbringung in einer direktionalen oder nicht-direktionalen Weise, z. B. durch direktionales oder nicht-direktionales Aufsprühen, auf einen Ort des Unkrautbefalls, wobei dies ein Ort ist, der zum Anbau von Nutzpflanzen verwendet wird oder verwendet werden soll, beispielsweise Getreide, z. B. Weizen, Gerste, Hafer, Mais und Reis, Sojabohnen, Feld- und Zwergbohnen, Erbsen, Luzerne, Baumwolle, Erdnüsse, Flachs, Zwiebeln, Karotten, Kohl, Ölsamenraps, Sonnenblumen, Zuckerrüben, und permanentes oder angesätes Grasland, vor oder nach Aussaat der Nutzpflanze oder vor oder nach der Emergenz der Nutzpflanze zu bekämpfen. Für die selektive Bekämpfung von Unkräutern an einem Ort mit Unkrautbefall, wobei es sich um eine Fläche handelt,

welche zum Anbau von Nutzpflanzen verwendet wird oder werden soll, z. B. den hierin zuvor erwähnten Nutzpflanzen, sind Aufbringungsraten zwischen 0,01 kg und 4,0 kg, und vorzugsweise zwischen 0,01 kg und 2,0 kg aktives Material pro Hektar besonders geeignet.

[0084] Die Verbindungen der Formel I können ebenfalls verwendet werden, um das Wachstum von Unkräutern, speziell den obenstehend angegebenen, durch Vor- oder Nach-Emergenz-Aufbringung in bestehenden Obstgärten und anderen Baum-Aufzuchtflächen, zum Beispiel Forsten, Wäldern und Parks, und Plantagen, z. B. Zuckerrohr-, Ölpalmen- und Kautschuk-Plantagen, zu bekämpfen. Für diesen Zweck können sie in einer direktionalen oder nicht-direktionalen Weise (z. B. durch direktionales oder nicht-direktionales Sprühen) auf die Unkräuter oder auf den Erdboden, in welchem deren Auftreten erwartet wird, vor oder nach Einpflanzen der Bäume oder Plantagen bei Aufbringungsraten zwischen 0,25 kg und 5,0 kg und vorzugsweise zwischen 0,5 kg und 4,0 kg aktives Material pro Hektar aufgebracht werden.

[0085] Die Verbindungen der Formel I können auch verwendet werden, um das Wachstum von Unkräutern, speziell den obenstehend angegebenen, an Orten zu bekämpfen, welche keine Nutzpflanzen-Anbauflächen sind, aber an denen die Bekämpfung von Unkräutern nichtsdestoweniger wünschenswert ist.

[0086] Beispiele derartiger Nicht-Nutzpflanzenanbauflächen beinhalten Flugplätze, industrielle Flächen, Eisenbahnstrecken, Straßenrandstreifen, Uferstreifen von Flüssen, Bewässerungs- und andere Wasserwege, Gestrüpp und Brachland oder unkultiviertes Land, insbesondere falls es gewünscht wird, das Wachstum von Unkräutern zum Zweck der Verringerung der Feuergefahr zu bekämpfen. Bei Verwendung für solche Zwecke, in welchen häufig ein vollständiger herbizider Effekt gewünscht wird, werden die aktiven Verbindungen normalerweise bei höheren Dosierungsraten als jenen aufgebracht, welche auf Nutzpflanzenanbauflächen, wie hierin zuvor beschrieben, verwendet werden. Die genaue Dosierung wird von der Natur der behandelten Vegetation und dem angestrebten Effekt abhängen.

[0087] Vor- oder Nach-Emergenz-Anwendung und vorzugsweise Vor-Emergenz-Anwendung in einer direktionalen oder nicht-direktionalen Weise (z. B. durch direktionales oder nicht-direktionales Aufsprühen) bei Aufbringungsraten zwischen 1,0 kg und 20,0 kg und vorzugsweise zwischen 5,0 und 10,0 kg aktivem Material pro Hektar sind besonders geeignet für diesen Zweck.

[0088] Bei Verwendung zur Bekämpfung des Wachstums von Unkräutern durch Vor-Emergenz-Aufbringung können die Verbindungen von Formel I in das Erdreich eingebracht werden, in welchem ein Austreiben der Unkräuter erwartet wird. Es wird richtig eingeschätzt werden, daß wenn die Verbindungen von Formel I zur Bekämpfung des Wachstums von Unkräutern durch Nach-Emergenz-Aufbringung verwendet werden sollen, d. h. durch Aufbringung auf die oberirdischen oder freiliegenden Abschnitte von emergierten Unkräutern, die Verbindungen von Formel I normalerweise auch in Kontakt mit dem Erdreich kommen werden und dann auch eine Vor-Emergenz-Bekämpfung gegen später austreibende Unkräuter im Erdreich ausüben können.

[0089] Falls eine speziell verlängerte Unkrautbekämpfung erforderlich ist, kann die Aufbringung der Verbindungen mit der Formel I nach Bedarf wiederholt werden.

[0090] Gemäß eines weiteren Merkmals der vorliegenden Erfindung werden Zusammensetzungen vorgesehen, geeignet für herbizide Verwendung, umfassend ein oder mehrere der Isoxazolderivate von Formel I oder ein landwirtschaftlich annehmbares Salz davon, in Assoziation mit, und vorzugsweise homogen dispergiert in, einem oder mehreren verträglichen landwirtschaftlich annehmbaren Verdünnungsmitteln oder Trägern und/oder oberflächenaktiven Mitteln [d. h. Verdünnungsmitteln oder Trägern und/oder oberflächenaktive Mitteln des Typs, welche allgemein im Fachgebiet als geeignet zur Verwendung in herbiziden Zusammensetzungen angenommen sind, und welche mit den Verbindungen von Formel I kompatibel sind]. Der Begriff "homogen dispergiert" wird verwendet, um Zusammensetzungen einzuschließen, in welchen die Verbindungen von Formel I in anderen Komponenten gelöst sind. Der Begriff "herbizide Zusammensetzungen" wird in einem weit gefaßten Sinn verwendet, um nicht nur Zusammensetzungen einzuschließen, welche bereit zur Anwendung als Herbizide sind, sondern ebenfalls Konzentrate, welche vor der Anwendung verdünnt werden müssen. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen 0,05 bis 90 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Formel I.

[0091] Die herbiziden Zusammensetzungen können sowohl ein Verdünnungsmittel oder einen Träger als auch ein oberflächenaktives (z. B. benetzendes, dispergierendes oder emulgierendes) Mittel enthalten. Oberflächenaktive Mittel, welche in herbiziden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung vorhanden sein können, können von den ionischen oder nichtionischen Typen sein, zum Beispiel Sulphoricinoleate, quaternäre

Ammoniumderivate, Produkte auf Basis von Kondensaten von Ethylenoxid mit Alkyl- und Polyarylphenolen, z. B. Nonyl- oder Octylphenolen, oder Carbonsäureester von Anhydrosorbitolen, welche durch Veretherung der freien Hydroxygruppen mittels Kondensation mit Ethylenoxid löslich gemacht worden sind, Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Schwefelsäureestern und Sulfonsäuren, wie Dinonyl- und Dioctyl-Natrium-Sulfonsuccinate, und Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Sulfonsäurederivaten mit hohem Molekulargewicht, wie Natrium- und Calciumlignosulphonate und Natrium- und Calciumalkylbenzolsulphonate.

[0092] Geeigneterweise können die herbiziden Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung bis zu 10 Gew.-%, z. B. von 0,05 bis 10 Gew.-% oberflächenaktives Mittel umfassen, aber, falls gewünscht, können herbizide Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung höhere Anteile an oberflächenaktivem Mittel umfassen, zum Beispiel bis zu 15 Gew.-% in flüssigen emulgierbaren Suspensionskonzentraten und bis zu 25 Gew.-% in flüssigen wasserlöslichen Konzentraten.

[0093] Beispiele von geeigneten festen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Aluminiumsilicat, Talk, kalziertes Magnesiumoxid, Kieselguhr, Tricalciumphosphat, pulverisierter Kork, adsorptionsfähiger Ruß und Tone, wie Kaolin und Bentonit. Die festen Zusammensetzungen (welche die Form von Stäuben, Granulaten oder benetzbaren Pulvern einnehmen können) werden vorzugsweise durch Zermahlen der Verbindungen von Formel I mit festen Verdünnungsmitteln oder durch Imprägnieren der festen Verdünnungsmittel oder Träger mit Lösungen der Verbindungen von Formel I in flüchtigen Lösungsmitteln, Verdampfen der Lösungsmittel und, falls notwendig, Zermahlen der Produkte, so daß man Pulver erhält, hergestellt. Granuläre Formulierungen können durch Absorbieren der Verbindungen von Formel I (gelöst in geeigneten Lösungsmitteln, welche, falls gewünscht, flüchtig sein können) auf den festen Verdünnungsmitteln oder Trägern in granulärer Form, und, falls gewünscht, Verdampfen der Lösungsmittel, oder durch Granulieren von Zusammensetzungen in Pulverform, welche wie obenstehend erhalten wurden, hergestellt werden. Feste herbizide Zusammensetzungen, insbesondere benetzbare Pulver und Granulate, können Benetzungs- oder Dispergiermittel (zum Beispiel von den obenstehend beschriebenen Typen) enthalten, welche, falls sie Feststoffe sind, auch als Verdünnungsmittel oder Träger dienen können.

[0094] Flüssige Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können die Form von wäßrigen, organischen oder wäßrig-organischen Lösungen, Suspensionen und Emulsionen einnehmen, welche ein oberflächenaktives Mittel beinhalten können. Geeignete flüssige Verdünnungsmittel zum Einbringen in die flüssigen Zusammensetzungen schließen Wasser, Glycole, Tetrahydrofurfurylalkohol, Acetophenon, Cyclohexanon, Isophoron, Toluol, Xylen, Mineral-, Tier- und Pflanzenöle und leichte aromatische und naphthenische Fraktionen von Petroleum (und Mischungen dieser Verdünnungsmittel) ein. Oberflächenaktive Mittel, welche in den flüssigen Zusammensetzungen vorhanden sein können, können ionisch oder nicht-ionisch (zum Beispiel von den obenstehend beschriebenen Typen) sein und können, falls sie flüssig sind, auch als Verdünnungsmittel oder Träger dienen.

[0095] Pulver, dispergierbare Granulate und flüssige Zusammensetzungen in der Form von Konzentraten können mit Wasser oder anderen geeigneten Verdünnungsmitteln, beispielsweise Mineral- oder Pflanzenölen, insbesondere im Fall von flüssigen Konzentraten, in welchen das Verdünnungsmittel oder der Träger ein Öl ist, verdünnt werden, um anwendungsbereite Zusammensetzungen zu ergeben.

[0096] Falls gewünscht, können flüssige Zusammensetzungen der Verbindung von Formel I in der Form von selbst-emulgierenden Konzentraten verwendet werden, welche die aktiven Substanzen gelöst in den Emulgiermitteln oder in Lösungsmitteln, enthaltend mit den aktiven Substanzen verträgliche Emulgiermittel, enthalten, wobei die einfache Zugabe von Wasser zu derartigen Konzentraten anwendungsbereite Zusammensetzungen erzeugt.

[0097] Flüssige Konzentrate, in welchen das Verdünnungsmittel oder der Träger ein Öl ist, können ohne weitere Verdünnung unter Anwenden der elektrostatischen Sprühtechnik verwendet werden.

[0098] Herbizide Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können des Weiteren, falls gewünscht, herkömmliche Hilfsstoffe, wie Klebstoffe, Schutz-Kolloide, Verdickungsmittel, Eindringmittel, Stabilisatoren, Maskierungsmittel, Anti-Verklumpungs-Mittel, Färbemittel und Korrosionsinhibitoren enthalten. Diese Hilfsstoffe können auch als Träger oder Verdünnungsmittel dienen.

[0099] Es sei denn es ist anderweitig angegeben, beziehen sich die folgenden Prozentsätze auf das Gewicht. Bevorzugte herbizide Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind wäßrige Suspensionskonzentrate, welche 10 bis 70% von einer oder mehreren Verbindungen von Formel I, 2

bis 10% oberflächenaktives Mittel, 0,1 bis 5% Verdickungsmittel und 15 bis 87,9% Wasser umfassen;
 benetzbare Pulver, welche 10 bis 90% an einer oder mehreren Verbindungen von Formel I, 2 bis 10% oberflächenaktives Mittel und 8 bis 88% festes Verdünnungsmittel oder Träger umfassen;
 wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pulver, welche 10 bis 90% von einer oder mehreren Verbindungen von Formel I, 2 bis 40% Natriumcarbonat und 0 bis 88% festes Verdünnungsmittel umfassen;
 flüssige wasserlösliche Konzentrate, welche 5 bis 50%, z. B. 10 bis 30% an einer oder mehreren Verbindungen von Formel I, 5 bis 25% oberflächenaktives Mittel und 25 bis 90%, z. B. 45 bis 85% wassermischbares Lösungsmittel, z. B. Dimethylformamid, oder eine Mischung aus wassermischbarem Lösungsmittel und Wasser umfassen;
 flüssige emulgierbare Suspensionskonzentrate, welche 10 bis 70% an einer oder mehreren Verbindungen von Formel I, 5 bis 15% oberflächenaktives Mittel, 0,1 bis 5% Verdickungsmittel und 10 bis 84,9% organisches Lösungsmittel umfassen;
 Granulate, welche 1 bis 90%, z. B. 2 bis 10% an einer oder mehreren Verbindungen von Formel I, 0,5 bis 7%, z. B. 0,5 bis 2% oberflächenaktives Mittel und 3 bis 98,5%, z. B. 88 bis 97,5% granulären Träger umfassen, und emulgierbare Konzentrate, welche 0,05 bis 90%, und vorzugsweise 1 bis 60% an einer oder mehreren Verbindungen von Formel I, 0,01 bis 10% und vorzugsweise 1 bis 10% oberflächenaktives Mittel und 9,99 bis 99,94% und vorzugsweise 39 bis 98,99% organisches Lösungsmittel umfassen.

[0100] Herbizide Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können auch die Verbindungen von Formel I in Assoziation mit, und vorzugsweise homogen dispergiert in, einer oder mehreren anderen pestizidisch aktiven Verbindungen und, falls gewünscht, einem oder mehreren kompatiblen pestizidisch annehmbaren Verdünnungsmitteln oder Trägern, oberflächenaktiven Mitteln und herkömmlichen Hilfsstoffen, wie hierin zuvor beschrieben, umfassen. Beispiele von anderen pestizidisch wirksamen Verbindungen, welche in den herbiziden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingeschlossen oder in Verbindung damit verwendet werden können, schließen Herbizide, beispielsweise zur Vergrößerung des Bereichs an bekämpften Unkrautarten, ein, zum Beispiel Alachlor [2-Chlor-2,6'-diethyl-N-(methoxy-methyl)-acetanilid], Atrazin [2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin], Bromoxynil [3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonnitril], Chlortoluron [N'-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N,N-dimethylharnstoff], Cyanazin [2-Chlor-4-(1-cyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin], 2,4-D [2,4-Dichlorphenoxyessigsäure], Dicamba [3,6-Dichlor-2-methoxybenzoesäure], Difenzoquat [1,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-pyrazoliumsalze], Flampropmethyl [Methyl-N-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluoranilin)propionat], Fluometuron [N'-(3-Trifluormethylphenyl)-N,N-dimethylharnstoff], Isoproturon [N'-(4-Isopropylphenyl)-N,N-dimethylharnstoff], Insektizide, z. B. synthetische Pyrethroide, z. B. Permethrin und Cypermethrin, und Fungizide, z. B. Carbamate, z. B. Methyl-N-(1-t-butyl-carbamoylbenzimidazol-2-yl)carbamate, und Triazole, z. B. 1-(4-Chlor-phenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on.

[0101] Pestizidisch wirksame Verbindungen und andere biologisch aktive Materialien, welche in den herbiziden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingeschlossen oder in Verbindung damit verwendet werden können, zum Beispiel jene, welche hierin zuvor erwähnt wurden, und welche Säuren sind, können nach Wunsch in der Form von herkömmlichen Derivaten, zum Beispiel Alkalimetall- und Aminsalzen sowie Estern, verwendet werden.

[0102] 1 Die folgenden Beispiele veranschaulichen herbizide Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung:

Beispiel C1

[0103] Ein lösliches Konzentrat wird aus:

Aktivem Bestandteil (Verbindung 1)	20% w/v
Kaliumhydroxid-Lösung 33% w/v	10% v/v
Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA)	10% v/v
Wasser	auf 100 Volumen.

durch Rühren von THFA, aktivem Bestandteil (Verbindung 1) und 90%-Volumen Wasser 1 und langsames Zusetzen der Kaliumhydroxid-Lösung, bis ein stetiger pH-Wert von 7–8 erhalten wurde, wonach dann das Volumen mit Wasser eingestellt wurde, hergestellt.

[0104] Ähnliche lösliche Konzentrate können wie obenstehend beschrieben hergestellt werden, durch Ersetzen des Isoxazols (Verbindung 1) mit anderen Verbindungen von Formel I.

Beispiel C2

[0105] Ein benetzbares Pulver wird hergestellt aus:

Aktivem Bestandteil (Verbindung 1)	50% w/w
Natriumdodecylbenzolsulfonat	3% w/w
Natriumlignosulfat	5% w/w
Natriumformaldehyd-alkylnaphthalin sulfonat	2% w/w
Mikrofeines Siliciumdioxid	3% w/w und
China-Ton	37% w/w

durch Zusammenmischen der obenstehenden Bestandteile und Zermahlen der Mischung in einer Luftstrahlmühle.

[0106] Ähnliche benetzbare Pulver können wie obenstehend beschrieben hergestellt werden durch Ersetzen des Isoxazols (Verbindung 1) mit anderen Verbindungen von Formel I.

Beispiel C3

[0107] Ein wasserlösliches Pulver wird hergestellt aus:

Aktivem Bestandteil (Verbindung 1)	50% w/w
Natriumdodecylbenzolsulphonat	1% w/w
Mikrofeines Siliciumdioxid	2% w/w
Natriumbicarbonat	47% w/w

durch Mischen der obenstehenden Bestandteile und Zermahlen der obenstehenden Mischung in einer Hammermühle.

[0108] Ähnliche wasserlösliche Pulver können wie obenstehend beschrieben hergestellt werden durch Ersetzen des Isoxazols (Verbindung 1) mit anderen Verbindungen von Formel I.

[0109] Repräsentative Verbindungen von Formel I sind in Herbizid-Anwendungen gemäß den folgenden Vorgehensweisen verwendet worden.

Verfahren zur Anwendung von herbiziden Verbindungen:

a) Allgemein

[0110] Passende Mengen der zur Behandlung der Pflanzen verwendeten Verbindungen wurden in Aceton gelöst, wodurch man Lösungen erhielt, gleichwertig zu Aufbringungsraten von bis zu 4000 g Testverbindung pro Hektar (g/ha). Diese Lösungen wurden aus einem standardmäßigen Laboratoriums-Herbizidsprüher aufgebracht, welcher das Äquivalent von 290 Litern Sprühflüssigkeit pro Hektar gab.

b) Unkrautbekämpfung: vor dem Austreiben (Vor-Emergenz)

[0111] Die Samen wurden in 75 mm tiefen Plastiktöpfen mit 70 mm im Quadrat in nicht-steriler Erde angesät. Die Mengen an Samen pro Topf waren wie folgt:

1) Breitblättrige Unkräuter

Unkrautspezies	Ungefähre Anzahl von Samen/Topf
Abutilon theophrasti	10
Amaranthus retroflexus	20
Galium aparine	10
Ipomoea purpurea	10
Sinapsis arvensis	15
Xanthium strumarium	2.

2) Gras-Unkräuter

Alopecurus myosuroides	15
Avena fatua	10
Echinochloa crus-galli	15
Setaria viridis	20.

3) Seggen

Cyperus esculentus	3.
--------------------	----

Nutzpflanzen

1) Breitblättrig

Baumwolle	3
Soja	3.

2) Gras

Mais	2
Reis	6
Weizen	6.

[0112] Die Verbindungen der Erfindung wurden auf die Erdbodenoberfläche, enthaltend die Samen, wie beschrieben in (a) aufgebracht. Ein einzelner Topf mit jeder Nutzpflanze und jedem Unkraut wurde jeder Behandlung zugeordnet, und zwar mit unbesprühten Kontrollen und mit Aceton allein besprühten Kontrollen.

[0113] Nach der Behandlung wurden die Töpfe auf in einem Treibhaus befindliche Kapillarmatten plaziert und von oben bewässert. Eine visuelle Einschätzung des Nutzpflanzenschadens wurde 20–24 Tage nach dem Besprühen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden als der Prozentsatz der Reduktion des Wachstums oder der Schädigung an der Nutzpflanze oder den Unkräutern, im Vergleich zu den Pflanzen in den Kontroll-Töpfen, ausgedrückt.

c) Unkrautbekämpfung: nach dem Austreiben (Nach-Emergenz)

[0114] Die Unkräuter und Nutzpflanzen wurden direkt in "John Innes"-Blumentopfkompst in 75 mm tiefen, 70 mm im Quadrat großen Töpfen angesät, außer für Amaranthus, welcher im Keimlings-Stadium ausgepflanzt und eine Woche vor dem Besprühen in die Töpfe überführt wurde. Die Pflanzen wurden dann in einem Gewächshaus wachsen gelassen, bis sie zum Besprühen mit den zur Behandlung der Pflanzen verwendeten Verbindungen bereit waren.

[0115] Die Anzahl an Pflanzen je Topf war wie folgend:

1) Breitblättrige Unkräuter

<u>Unkrautspezies</u>	<u>Anzahl von Pflanzen pro Topf</u>	<u>Wachstumsstadium</u>
Abutilon theophrasti	3	1-2 Blätter
Amaranthus retroflexus	4	1-2 Blätter
Galium aparine	3	erster Quirl
Ipomoea purpurea	3	1-2 Blätter
Sinapsis arvensis	4	2 Blätter
Xanthium strumarium	1	2-3 Blätter.

2) Gras-Unkräuter

<u>Unkrautspezies</u>	<u>Anzahl von Pflanzen je Topf</u>	<u>Wachstumsstadium</u>
Alopecurus myosuroides	8-12	1-2 Blätter
Avena fatua	12-18	1-2 Blätter
Echinochloa crus-galli	4	2-3 Blätter
Setaria viridis	15-25	1-2 Blätter.

3) Seggen

<u>Unkrautspezies</u>	<u>Anzahl von Pflanzen je Topf</u>	<u>Wachstumsstadium</u>
Cyperus esculentus	3	3 Blätter.

1) Breitblättrige

<u>Nutzpflanzen</u>	<u>Anzahl von Pflanzen je Topf</u>	<u>Wachstumsstadium</u>
Baumwolle	2	1 Blatt
Soja	2	2 Blätter.

2) Grasartige

<u>Nutzpflanzen</u>	<u>Anzahl von Pflanzen je Topf</u>	<u>Wachstumsstadium</u>
Mais	2	2-3 Blätter
Reis	4	2-3 Blätter
Weizen	5	2-3 Blätter.

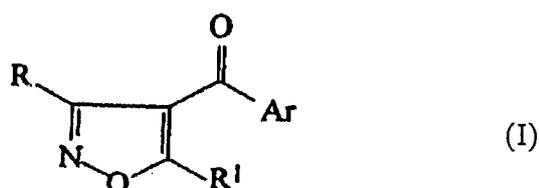
[0116] Die zur Behandlung der Pflanzen verwendeten Verbindungen wurden wie in (a) beschrieben auf die Pflanzen aufgebracht. Ein einzelner Topf mit jeder Nutzpflanzen- und Unkraut-Spezies wurde jeder Behandlung zugeordnet, und zwar mit unbesprühten Kontrollen und Kontrollen, welche mit Aceton allein besprüht worden waren.

[0117] Nach der Behandlung wurden die Töpfe auf Kapillarmatten in ein Gewächshaus gebracht und von oben einmal nach 24 Stunden und danach durch regulierte Tiefenbewässerung bewässert. Eine visuelle Einschätzung des Nutzpflanzenschadens und der Unkrautbekämpfung wurde 20–24 Tage nach dem Besprühen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden als der Prozentsatz der Verringerung des Wachstums oder der Schädigung an den Nutzpflanzen oder Unkräutern, im Vergleich zu den Pflanzen in den Kontrolltöpfen, ausgedrückt.

[0118] Bei Anwendung entweder vor oder nach dem Austreiben bei 4 kg/ha oder weniger ergaben die Verbindungen 1 bis 15 mindestens 90% Bekämpfung von einer oder mehreren Unkrautarten und zeigten Selektivität in mindestens einer der Nutzpflanzenspezies.

Patentansprüche

1. Ein Isoxazolderivat mit der Formel I:



wobei Ar für Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit einer Gruppe R^2 , und wobei zwei Substituenten an benachbarten Positionen des Phenylrings, zusammen mit den zwei Atomen, an welchen diese befestigt sind, einen 5- bis 7-gliedrigen teilweise gesättigten heterocyclischen Ring bilden, welcher gegebenenfalls substituiert ist mit einer oder mehreren Gruppen R^{21} , welche gleich oder verschieden sein können, wobei der he-

terocyclische Ring von ein bis vier Heteroatome enthält, die ausgewählt sind aus Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, wobei man verstehen sollte, dass ein Schwefelatom, wenn es vorliegt, in der Form einer Gruppe -SO- oder -SO₂ vorliegen kann;

R für das Wasserstoffatom oder eine Gruppe -CO₂R³ steht;

R¹ steht für:

eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die von ein bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen; oder

eine Cycloalkylgruppe, die von drei bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einer oder mehreren Gruppen, die ausgewählt sind aus R⁴, -CO₂R⁴, -SR⁴, Halogen und -OR⁴;

R² steht für:

ein Halogenatom, eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die von ein bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einer Gruppe -OR⁴;

eine Gruppe, die ausgewählt ist aus R⁴, -CO₂R⁴, -COR⁴, -SR⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, -OSO₂R⁵, -OR⁵, -O(CH₂)_m-OR⁴, -NR⁶R⁷, -N(R⁸)SO₂R⁵, -(CR⁹R¹⁰)_t-S(O)_pR⁵, Nitro, Cyano und -NR¹¹R¹²;

R²¹ so ist, wie vorher für R² definiert, oder für =O, =S, cyclisches Ketal oder cyclisches Thioketal steht;

R³ und R⁴, welche gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe stehen, die bis zu sechs Kohlenstoffatom enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen;

R⁵ für eine Gruppe R⁴ oder Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit von ein bis fünf Gruppen, welche gleich oder verschieden sein können, die ausgewählt sind aus Halogen, R⁴, -CO₂R⁴, -COR⁴, -OR⁴, Nitro, Cyano und -O(CH₂)_m-OR⁴;

R⁶ und R⁷, welche gleich oder verschieden sein können, jeweils für das Wasserstoffatom oder eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe stehen, die von ein bis sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen;

m für eine ganze Zahl von eins bis drei steht;

R⁸ für das Wasserstoffatom; eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die bis zu sechs Kohlenstoffatom enthält, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Halogenatomen; eine Cycloalkylgruppe, die von drei bis sechs Kohlenstoffatome enthält; oder Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit von ein bis fünf Gruppen R², welche gleich oder verschieden sein können;

R⁹ und R¹⁰, welche gleich oder verschieden sein können, jeweils stehen für:

das Wasserstoffatom; eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert ist; oder Phenyl, das gegebenenfalls substituiert ist mit von ein bis fünf Gruppen, welche gleich oder verschieden sein können, die ausgewählt sind aus Halogen, R⁴, -CO₂R⁴, -COR⁴, -OR⁴, Nitro, Cyano und -O(CH₂)_m-OR⁴;

R¹¹ für -COR⁴ oder -CO₂R⁴ steht;

R¹² steht für:

das Wasserstoffatom;

eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die bis zu sechs Kohlenstoffatome enthält, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert ist;

oder eine Cycloalkylgruppe, die von 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthält;

p null, eins oder zwei ist;

t für eine ganze Zahl von eins bis drei steht; wobei, wenn t größer ist als eins, die Gruppen -CR⁹R¹⁰- gleich oder verschieden sein können;

oder ein landwirtschaftlich verträgliches Salz von diesen.

2. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1, in welcher Ar für gegebenenfalls substituiertes 1,3-Benzodioxol steht.

3. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei:

(a) R² an C-2 des Phenylrings lokalisiert ist, wenn die Ringkondensation an C-3 und C-4 dieses Rings vorliegt, oder

(b) R² an C-4 des Phenylrings lokalisiert ist, wenn die Ringkondensation an C-2 und C-3 dieses Rings vorliegt.

4. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, in welcher R² ein Halogenatom oder eine Gruppe ist, die ausgewählt ist aus -SR⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, R⁴ und -OR⁵, wobei R⁴ und R⁵ wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Eine Verbindung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R²¹ ein Halogenatom, C₁₋₄-Alkyl oder -OR⁵ ist, und R⁵ wie in Anspruch 1 definiert ist.

6. Eine Verbindung gemäß Anspruch 5, wobei R²¹ für Fluor, t-Butyl oder Methoxy steht.

7. Eine Verbindung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, wobei R¹ für eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, die bis zu vier Kohlenstoffatome enthält, oder eine Cyclopropylgruppe steht, welche gegebenenfalls substituiert ist mit einer Gruppe R⁴, wobei R⁴ wie in Anspruch 1 definiert ist.

8. Eine Verbindung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, wobei R für Wasserstoff steht.

9. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1, wobei

Ar für Phenyl steht, das gegebenenfalls substituiert ist mit einer Gruppe R², und wobei zwei Substituenten an benachbarten Positionen des Phenylrings, zusammen mit den zwei Atomen, an welchen diese befestigt sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der ausgewählt ist aus Dioxolan und Dioxan, wobei der Ring gegebenenfalls substituiert ist mit einer oder zwei Gruppen R²¹, welche gleich oder verschieden sein können;

R für das Wasserstoffatom steht;

R¹ für eine Cyclopropylgruppe steht;

R² steht für:

ein Halogenatom oder eine Gruppe, die ausgewählt ist aus -SR⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, -CH₂S(O)_pR⁵, R⁴ und -OR⁵;

R²¹ für ein Halogenatom, C₁₋₄-Alkyl, -SO₂R⁵ oder -OR⁵ steht;

R⁴ für Methyl steht;

R⁵ für Methyl oder Ethyl steht; und

p null, eins oder zwei ist.

10. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1, welche:

5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-7-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-7-methylsulphonyl-1,3-benzodioxol-4-oyl)isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphonyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphinyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-(2,2-difluor-4-methylsulphenyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-(4-methyl-1,3-benzodioxol-5-oyl)isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-[4-(methansulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-[2,2-difluor-4-(methansulphonylmethyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphenyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-[2,3-dihydro-5-(methylsulphonyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphonyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-[5-methylsulphinyl]-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol;

5-Cyclopropyl-4-[4-(methylsulphinyl)-1,3-benzodioxol-5-oyl]isoxazol; oder

5-Cyclopropyl-4-[5-methylsulphenyl]-1,4-benzodioxan-6-carbonyl]isoxazol ist.

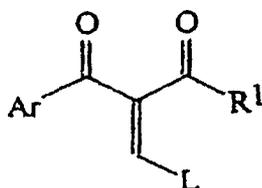
11. Eine herbizide Zusammensetzung, welche als aktiven Bestandteil eine als Herbizid wirksame Menge eines Isoxazolderivats der Formel (I), wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, oder eines landwirtschaftlich verträglichen Salzes von diesem in Verbindung mit einem landwirtschaftlich verträglichen Verdünnungsmittel oder Träger und/oder oberflächenaktivem Mittel umfasst.

12. Eine herbizide Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 in der Form eines wässrigen Suspensionskonzentrats, eines benetzbaren Pulvers, eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pulvers, eines flüssigen wasserlöslichen Konzentrats, eines flüssigen emulgierbaren Suspensionskonzentrats, eines Granulats oder eines emulgierbaren Konzentrats.

13. Ein Verfahren zur Bekämpfung des Wachstums von Unkräutern an einem Ort, welches das Auftragen auf den Ort einer als Herbizid wirksamen Menge eines Isoxazolderivats der Formel (I), wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, oder eines landwirtschaftlich verträglichen Salzes von diesem umfasst.

14. Ein Verfahren zur Herstellung eines Isoxazolderivats der Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, welches umfasst:

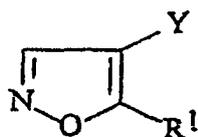
(a) wo R für Wasserstoff steht, Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (II):



(II)

wobei Ar und R¹ wie in Anspruch 1 definiert sind und L eine Abgangsgruppe ist, mit einem Salz von Hydroxylamin;

(b) wo R für Wasserstoff steht, Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (III):



(III)

wobei R¹ wie in Anspruch 1 definiert ist und Y für eine Carboxygruppe oder ein reaktives Derivat von dieser oder eine Cyanogruppe steht, mit einem organometallischen Reagens mit der Formel (IV):



wobei Ar wie in Anspruch 1 definiert ist und M für ein Alkalimetall, ein Metall, das an einen oder mehrere Liganden gebunden ist, oder eine Grignard-Gruppe steht;

(c) wo R für eine Gruppe -CO₂R³ steht und R³ wie in Anspruch 1 definiert ist, Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (V):



wobei Ar und R¹ wie in Anspruch 1 definiert sind und P eine Abgangsgruppe ist, mit einer Verbindung mit der Formel R³O₂CC(X)=NOH, wobei R³ wie in Anspruch 1 definiert ist und X ein Halogenatom ist;

(d) wo R für eine Gruppe -CO₂R³ steht und R³ wie in Anspruch 1 definiert ist, Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (VI):



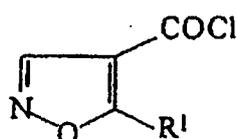
wobei Ar und R¹ wie in Anspruch 1 definiert sind, mit einer Verbindung mit der Formel R³O₂CC(X)=NOH, wobei R³ wie in Anspruch 1 definiert ist und X wie oben definiert ist;

(e) wo R für -CO₂R³ steht und R³ wie in Anspruch 1 definiert ist, Umsetzen des Salzes einer Verbindung mit der Formel (VII):



wobei Ar und R¹ wie in Anspruch 1 definiert sind, mit einer Verbindung mit der Formel R³O₂CC(X)=NOH, wobei R³ wie in Anspruch 1 definiert ist und X wie oben definiert ist;

(f) wo R für Wasserstoff steht, Umsetzen einer Verbindung mit der Formel (VIII):



(VIII)

wobei R¹ wie in Anspruch 1 definiert ist, mit einer Verbindung mit der Formel Ar-H,

wobei Ar wie in Anspruch 1 definiert ist;

(g) wo R² und/oder R²¹ für -SOR⁵, -SO₂R⁵, -(CR⁹R¹⁰)_t-SOR⁵ oder -(CR⁹R¹⁰)_t-SO₂R⁵ stehen und R⁵, R⁹, R¹⁰ und t wie in Anspruch 1 definiert sind, Oxidieren des Schwefelatoms der entsprechenden Verbindung der Formel (I), in welcher R² und/oder R²¹ -SR⁵, -SOR⁵, -(CR⁹R¹⁰)_t-SR⁵ oder -(CR⁹R¹⁰)_t-SOR⁵ sind und R⁵, R⁹, R¹⁰ und t wie in Anspruch 1 definiert sind;

(h) wo Ar ein Schwefelatom in dem 5- bis 7-gliedrigen Ring in der Form einer Gruppe -SO oder -SO₂- umfasst, Oxidieren der entsprechenden Verbindung der Formel (I), in welcher der Ring ein nicht oxidiertes Schwefelatom einschließt; und

(i) wo R² und/oder R²¹ für -(CR⁹R¹⁰)_t-S(O)_pR⁵ stehen und R⁵, R⁹, R¹⁰, t und p wie in Anspruch 1 definiert sind, Umsetzen der entsprechenden Verbindung der Formel (I), in welcher R² und/oder R²¹ durch -(CR⁹R¹⁰)_t-L¹ ersetzt sind, wobei R⁹, R¹⁰ und t wie in Anspruch 1 definiert sind und L¹ Halogen ist, mit einer Verbindung mit der Formel HS(O)_pR⁵, wobei R⁵ und p wie in Anspruch 1 definiert sind;

gegebenenfalls gefolgt von der Umwandlung der so erhaltenen Verbindung der Formel (I) in ein landwirtschaftlich verträgliches Salz von dieser.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen