

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

7. Januar 2016 (07.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/001075 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 257/06 (2006.01) C07C 323/56 (2006.01)

C07C 317/44 (2006.01) A01N 43/713 (2006.01)

C07C 321/28 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/064486

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Juni 2015 (26.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

14174874.9 30. Juni 2014 (30.06.2014)

EP

(71) Anmelder: BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE];
Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder: AHRENS, Hartmut; Auf der Höhe 14, 63329
Egelsbach (DE). HEINEMANN, Ines; Haneckstr. 23a,
65719 Hofheim (DE). TIEBES, Jörg; Am
Schwalbenschwanz 25, 60431 Frankfurt (DE).
WALDRAFF, Christian; Franz-Lehar-Weg 7, 61118 Bad
Vilbel (DE). DÖRNER-RIEPING, Simon; Hohlweg 11b,
61267 Neu-Anspach (DE). GATZWEILER, Elmar; Am
Nauheimer Bach 22, 61231 Bad Nauheim (DE).
ROSINGER, Christopher Hugh; Am Hochfeld 33, 65719
Hofheim am Taunus (DE). SCHMUTZLER, Dirk;
Hauptmannweg 2, 65795 Hattersheim (DE). DIETRICH,
Hansjörg; Bonifatiusstraße 1b, 65835 Liederbach am
Taunus (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

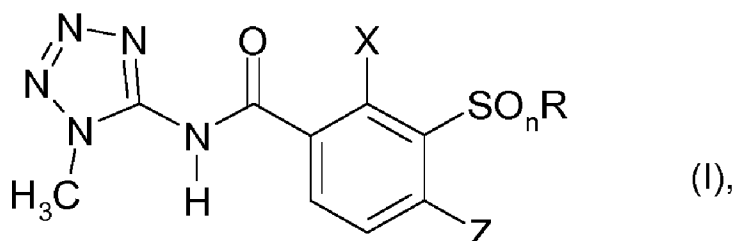
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: HERBICIDALLY ACTIVE N-(1-METHYLTETRAZOL-5-YL)BENZOIC ACID AMIDES

(54) Bezeichnung : HERBIZID WIRKSAME N-(1-METHYLTETRAZOL-5-YL)BENZOE SäUREAMIDE



(57) Abstract: The invention relates to N-(1-methyltetrazol-5-yl)benzoic acid amides of the general formula (I) as herbicides. In
formula (I) X, Z and R represent radicals such as alkyl and cycloalkyl.

(57) Zusammenfassung: Es werden N-(1-Methyltetrazol-5-yl)benzoesäureamide der allgemeinen Formel (I) als Herbizide
beschrieben. In dieser Formel (I) stehen X, Z und R für Reste wie Alkyl und Cycloalkyl.

WO 2016/001075 A1

Herbizid wirksame N-(1-Methyltetrazol-5-yl)benzoesäureamide

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide, insbesondere das der Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

10

WO 2012/028579 A1 beschreibt N-(Tetrazol-5-yl)- und N-(Triazol-5-yl)arylcabonsäure-amide und ihre Verwendung als Herbizide. Die dort beschriebenen Wirkstoffe zeigen nicht immer eine ausreichende Wirkung gegen Schadpflanzen und/oder sie sind zum Teil nicht ausreichend verträglich mit einigen wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreidearten, Mais und Reis.

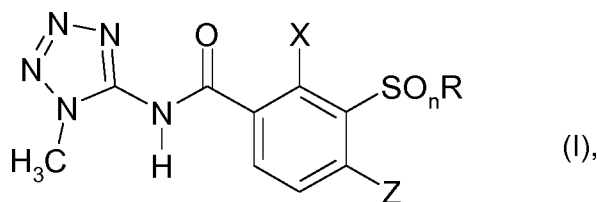
15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, alternative herbizid wirksame Wirkstoffe bereitzustellen. Diese Aufgabe wird durch die nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen N-(1-Methyltetrazol-5-yl)benzoesäureamide gelöst, die in 2-Position des Phenylrings einen Alkyl- oder Cycloalkyl-Rest, in 4-Position einen Alkyl-Rest und in 3-Position einen Schwefel-Rest tragen.

20

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit N-(1-Methyltetrazol-5-yl)benzoesäureamide der Formel (I) oder deren Salze

25



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

X bedeutet (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl,

30

Z bedeutet (C₁-C₆)-Alkyl,

R bedeutet (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₆)-Alkyl-O-(C₁-C₆)-alkyl,

n bedeutet 1 oder 2.

5

In der Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können Alkylreste mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 10 1,3-Dimethylbutyl. Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem mit drei bis sechs C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise ein oder mehrere 15 asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Ebenso treten Stereoisomere auf, wenn n für 1 steht (Sulfoxide). Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethoden, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereo- 20 selektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel (I) umfasst, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

25 Die Verbindungen der Formel (I) können Salze bilden. Salzbildung kann durch Einwirkung einer Base auf Verbindungen der Formel (I) erfolgen. Geeignete Basen sind beispielsweise organische Amine, wie Trialkylamine, Morpholin, Piperidin und Pyridin sowie Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Natrium- und 30 Kaliumcarbonat und Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat. Diese Salze sind Verbindungen, in denen der acide Wasserstoff durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird, beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze, Salze mit organischen Aminen oder quartäre Ammoniumsalze, zum

Beispiel mit Kationen der Formel $[NR^aR^bR^cR^d]^+$, worin R^a bis R^d jeweils unabhängig voneinander einen organischen Rest, insbesondere Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkylaryl darstellen. Infrage kommen auch Alkylsulfonium- und Alkylsulfoxoniumsalze, wie (C₁-C₄)-Trialkylsulfonium- und (C₁-C₄)-Trialkylsulfoxoniumsalze.

5

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

X bedeutet Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl,

10 Z bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl,

R bedeutet Methyl, Ethyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl oder Methoxyethyl,

n bedeutet 1 oder 2.

15

In allen nachfolgend genannten Formeln haben die Substituenten und Symbole, sofern nicht anders definiert, dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) beschrieben.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie die diesen Amiden zugrunde liegenden Aminotetrazole können beispielsweise nach den in WO 2012/028579 angegebenen Methoden hergestellt werden.

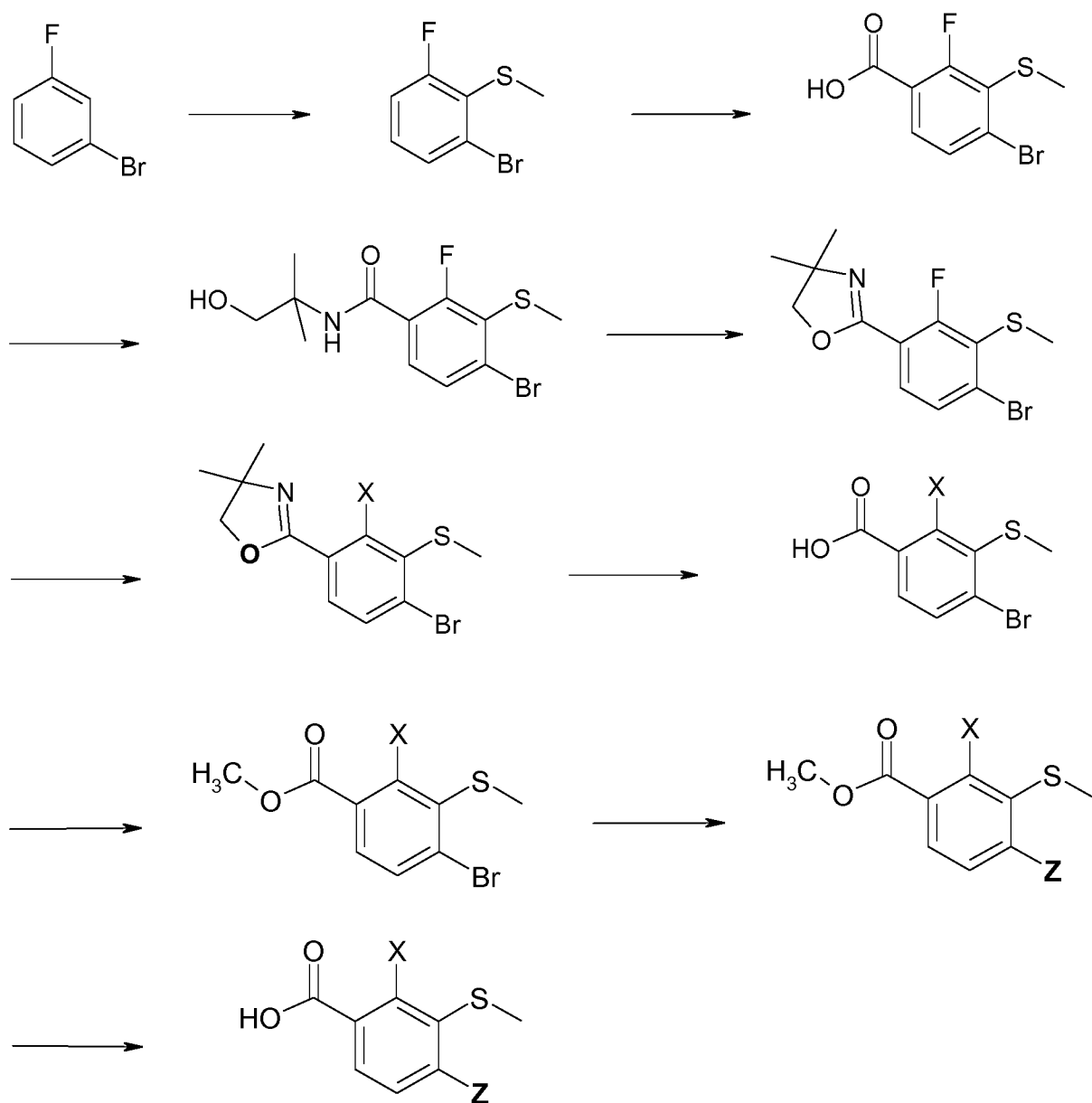
Die den erfindungsgemäßen Verbindungen zugrunde liegenden Benzoessäurechloride
25 beziehungsweise die entsprechenden Benzoessäuren können beispielsweise gemäß der in Schema 1 angegebenen Methode hergestellt werden (exemplarisch für den Rest R = Methyl angegeben). Hierzu wird 1-Brom-3-fluorbenzol einer Lithiierung unterworfen, die in die 2-Position gelenkt wird. Das Carbanion wird anschließend in den Thioether überführt. Danach wird über eine durch das Fluoratom vermittelte ortho-
30 dirigierende Lithiierung mit anschließender Carboxylierung die Benzoessäure synthetisiert (Matthew D. Morrison *et al.*, Organic Letters, 2009, vol. 11, # 5 p. 1051 – 1054; Qiuping Wang *et al.*, Journal of Medicinal Chemistry, 2007, vol. 50, # 2 p. 199 – 210). Nach dem Aufbau der Oxazolingruppe kann das Fluoratom gegen Alkyl- oder Cycloalkylreste nucleophil ausgetauscht werden (A. I. Meyers *et al.*, Tetrahedron

Letters, 1978, 3, 223-226; A. I. Meyers *et al.*, Tetrahedron, 1994, 50 (8), 2297-2360; T. W. Greene, P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc. 1991, S. 265 ff.; Z. Hell *et al.*, Tetrahedron Letters, 2002, 43, 3985-3987.). Die anschließende Oxazolinspaltung liefert die substituierte 4-Brom-3-

- 5 methylthiobenzoessäure, welche als Methylester einer Kreuzkupplung unterworfen wird. Mit dem Einbau des Substituenten in der 4-Position und der anschließenden Esterverseifung ist die Synthese der Benzoessäure abgeschlossen.

Schema 1

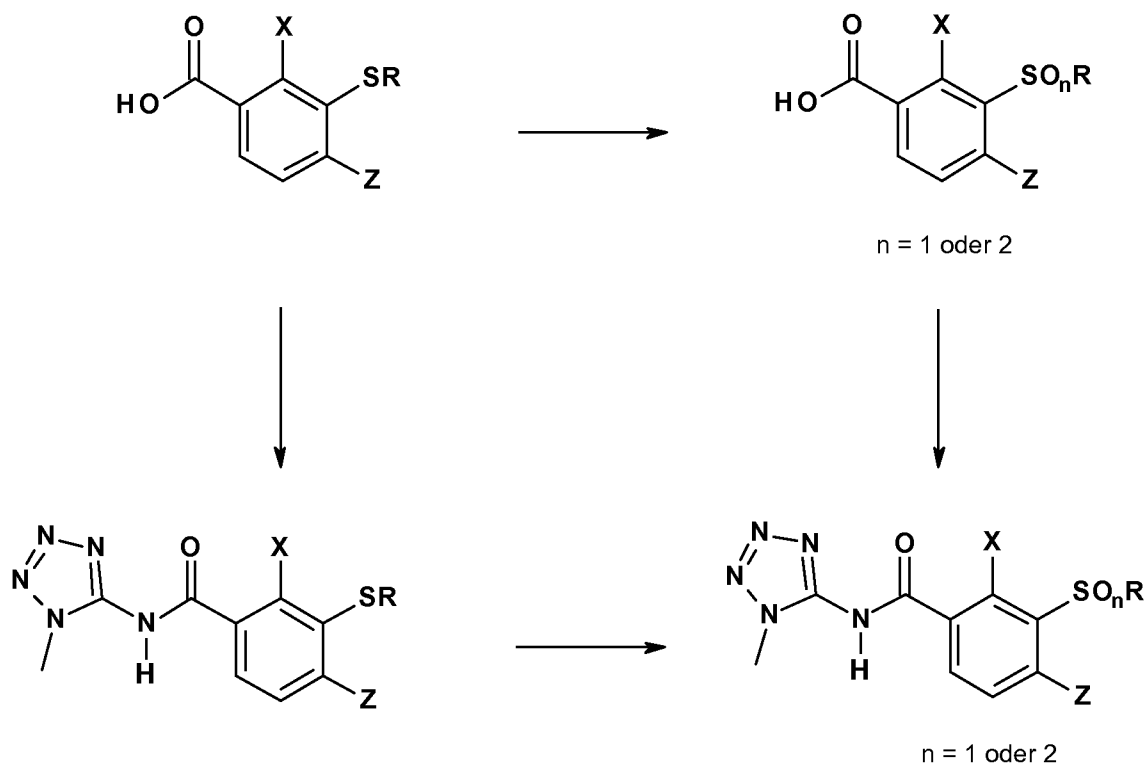
10



Der Thioether kann weiter zu dem entsprechenden Sulfoxid oder Sulfon oxidiert werden (Schema 2). Oxidationsmethoden, die gezielt zum Sulfoxid oder Sulfon führen, sind in der Literatur bekannt. Es bietet sich eine Anzahl an Oxidationssystemen an, beispielsweise Persäuren wie meta-Chlorperbenzoesäure, die gegebenenfalls in situ erzeugt werden (zum Beispiel Peressigsäure im System Essigsäure/Wasserstoffperoxid/Natriumwolframat(VI)) (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. E 11, Erweiterungs- und Folgebände zur vierten Auflage **1985**, S. 702 ff., S. 718 ff. sowie S. 1194 ff.).

- 10 Unter anderem hängt es vom Substitutionsmuster und vom Oxidationsmittel ab, an welcher Stelle der Synthesekaskade die Oxidation des Thioethers zweckmäßig ist. Eine Oxidation kann beispielsweise auf der Stufe der freien Benzoessäure oder auf der Stufe des Amids der Formel (I) mit $n = 0$ sinnvoll sein (Schema 2).

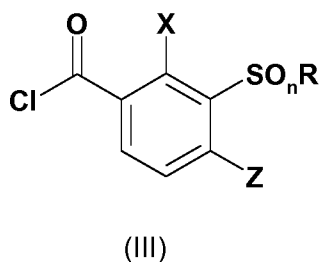
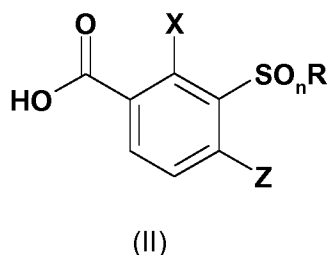
15 Schema 2



Es kann zweckmäßig sein, Reaktionsschritte in ihrer Reihenfolge zu ändern. So sind Benzoessäuren, die ein Sulfoxid tragen, nicht ohne weiteres in ihre Säurechloride zu überführen. Hier bietet sich an, zunächst auf Thioether-Stufe das Amid der Formel (I) mit $n = 0$ herzustellen und danach den Thioether zum Sulfoxid zu oxidieren.

Die Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsmischungen erfolgt in der Regel nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Kristallisation, wässrig-extraktive Aufarbeitung, durch chromatographische Methoden oder durch Kombination dieser Methoden.

Die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als Intermediate genutzten Benzoesäuren der Formel (II) und Benzoesäurechloride der Formel (III) sind neu und ebenfalls ein Gegenstand vorliegender Erfindung.



Kollektionen aus Verbindungen der Formel (I) und/oder deren Salzen, die nach den oben genannten Reaktionen synthetisiert werden können, können auch in parallelisierter Weise hergestellt werden, wobei dies in manueller, teilweise automatisierter oder vollständig automatisierter Weise geschehen kann. Dabei ist es beispielsweise möglich, die Reaktionsdurchführung, die Aufarbeitung oder die Reinigung der Produkte bzw. Zwischenstufen zu automatisieren. Insgesamt wird hierunter eine Vorgehensweise verstanden, wie sie beispielsweise durch D. Tiebes in Combinatorial Chemistry - Synthesis, Analysis, Screening (Herausgeber Günther Jung), Verlag Wiley 1999, auf den Seiten 1 bis 34 beschrieben ist. Zur parallelisierten Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung können eine Reihe von im Handel erhältlichen Geräten verwendet werden, beispielsweise Calypso-Reaktionsblöcke der Firma Barnstead International, Dubuque, Iowa 52004-0797, USA oder Reaktionsstationen (reaction stations) der Firma Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, CB 11 3AZ, England oder MultiPROBE Automated Workstations der Firma Perkin Elmar, Waltham, Massachusetts 02451, USA. Für die parallelisierte Aufreinigung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und deren Salzen beziehungsweise von bei der Herstellung anfallenden Zwischenprodukten stehen unter

anderem Chromatographieapparaturen zur Verfügung, beispielsweise der Firma ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA.

Die aufgeführten Apparaturen führen zu einer modularen Vorgehensweise, bei der die einzelnen Arbeitsschritte automatisiert sind, zwischen den Arbeitsschritten jedoch

5 manuelle Operationen durchgeführt werden müssen. Dies kann durch den Einsatz von teilweise oder vollständig integrierten Automationssystemen umgangen werden, bei denen die jeweiligen Automationsmodule beispielsweise durch Roboter bedient werden. Derartige Automationssysteme können zum Beispiel von der Firma Caliper, Hopkinton, MA 01748, USA bezogen werden.

10

Die Durchführung einzelner oder mehrerer Syntheseschritte kann durch den Einsatz von Polymer-supported reagents/Scavanger-Harze unterstützt werden. In der Fachliteratur sind eine Reihe von Versuchsprotokollen beschrieben, beispielsweise in ChemFiles, Vol. 4, No. 1, Polymer-Supported Scavengers and Reagents for Solution-
15 Phase Synthesis (Sigma-Aldrich).

Neben den hier beschriebenen Methoden kann die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und deren Salzen vollständig oder partiell durch Festphasen unterstützte Methoden erfolgen. Zu diesem Zweck werden einzelne Zwischenstufen

20 oder alle Zwischenstufen der Synthese oder einer für die entsprechende Vorgehensweise angepassten Synthese an ein Syntheseharz gebunden. Festphasen-unterstützte Synthesemethoden sind in der Fachliteratur hinreichend beschrieben, z.B. Barry A. Bunin in "The Combinatorial Index", Verlag Academic Press, 1998 und Combinatorial Chemistry - Synthesis, Analysis, Screening (Herausgeber Günther Jung), Verlag Wiley, 1999. Die Verwendung von Festphasen- unterstützten
25 Synthesemethoden erlaubt eine Reihe von literaturbekannten Protokollen, die wiederum manuell oder automatisiert ausgeführt werden können. Die Reaktionen können beispielsweise mittels IRORI-Technologie in Mikroreaktoren (microreactors) der Firma Nexus Biosystems, 12140 Community Road, Poway, CA92064, USA
30 durchgeführt werden.

Sowohl an fester als auch in flüssiger Phase kann die Durchführung einzelner oder mehrerer Syntheseschritte durch den Einsatz der Mikrowellen-Technologie unterstützt werden. In der Fachliteratur sind eine Reihe von Versuchsprotokollen beschrieben,

beispielsweise in *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry* (Herausgeber C. O. Kappe und a. Stadler), Verlag Wiley, 2005.

Die Herstellung gemäß der hier beschriebenen Verfahren liefert Verbindungen der Formel (I) und deren Salze in Form von Substanzkollektionen, die Bibliotheken genannt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bibliotheken, die mindestens zwei Verbindungen der Formel (I) und deren Salzen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler annueller Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Schadpflanzen, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfasst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen oder zur Wachstumsregulierung von Pflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen, worin eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindung(en) auf die Pflanzen (z.B. Schadpflanzen wie mono- oder dikotyle Unkräuter oder unerwünschte Kulturpflanzen), das Saatgut (z.B. Körner, Samen oder vegetative Vermehrungsorgane wie Knollen oder Sprosssteile mit Knospen) oder die Fläche, auf der die Pflanzen wachsen (z.B. die Anbaufläche), ausgebracht werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Verbindungen z.B. im Vorsaats- (ggf. auch durch Einarbeitung in den Boden), Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im Einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne dass durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Monokotyle Schadpflanzen der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria und Sorghum.

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Artemisia, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola und Xanthium.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt nach der Behandlung Wachstumsstop ein und die Schadpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so dass auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen z.B. dikotyler Kulturen der Gattungen Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Miscanthus, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia, oder monokotyler Kulturen der Gattungen Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea, insbesondere Zea und Triticum, abhängig von der Struktur der jeweiligen erfindungsgemäßen Verbindung und deren Aufwandmenge nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in Pflanzenkulturen wie landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder Zierpflanzungen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen, abhängig von ihrer

jeweiligen chemischen Struktur und der ausgebrachten Aufwandmenge, hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B.

- 5 durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Des Weiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da beispielsweise die Lagerbildung hierdurch verringert oder völlig
10 verhindert werden kann.

- Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere
15 vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit,
20 Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt. Weitere besondere Eigenschaften können in einer Toleranz oder Resistenz gegen abiotische Stressoren z.B. Hitze, Kälte, Trockenheit, Salz und ultraviolette Strahlung liegen.

- 25 Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps,
30 Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

Vorzugsweise können die Verbindungen der Formel (I) als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen

Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z.B. EP 0221044, EP 0131624).

Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- 10 - gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z.B. WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z.B. EP 0242236 A, EP 0242246 A) oder Glyphosate (WO 15 92/000377 A) oder der Sulfonylharnstoffe (EP 0257993 A, US 5,013,659) oder gegen Kombinationen oder Mischungen dieser Herbizide durch „gene stacking“ resistent sind, wie transgenen Kulturpflanzen z. B. Mais oder Soja mit dem Handelsnamen oder der Bezeichnung Optimum™ GAT™ (Glyphosate ALS Tolerant).
- 20 - transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP 0142924 A, EP 0193259 A).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/013972 A).
- 25 - gentechnisch veränderte Kulturpflanzen mit neuen Inhalts- oder Sekundärstoffen z.B. neuen Phytoalexinen, die eine erhöhte Krankheitsresistenz verursachen (EP 0309862 A, EP 0464461 A)
- gentechnisch veränderte Pflanzen mit reduzierter Photorespiration, die höhere Erträge und höhere Stresstoleranz aufweisen (EP 0305398 A)
- 30 - transgene Kulturpflanzen, die pharmazeutisch oder diagnostisch wichtige Proteine produzieren („molecular pharming“)
- transgene Kulturpflanzen, die sich durch höhere Erträge oder bessere Qualität auszeichnen
- transgene Kulturpflanzen die sich durch eine Kombinationen z.B. der o. g. neuen

Eigenschaften auszeichnen („gene stacking“)

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe

5 z.B. I. Potrykus und G. Spangenberg (eds.) Gene Transfer to Plants, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlin, Heidelberg. oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in

10 Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe von Standardverfahren können z.B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-

15 Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden, siehe z.B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts

20 kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

25 Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von

30 DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierten Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um

aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z.B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; 5 Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106). Die Expression der Nukleinsäuremoleküle kann auch in den Organellen der Pflanzenzellen stattfinden.

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen 10 jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h., sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch 15 Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) in transgenen 20 Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Wuchsstoffe, wie z.B. 2,4 D, Dicamba oder gegen Herbizide, die essentielle Pflanzenenzyme, z.B. Acetolactatsynthasen (ALS), EPSP Synthasen, Glutaminsynthasen (GS) oder Hydroxyphenylpyruvat Dioxygenasen (HPPD) hemmen, respektive gegen Herbizide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, der Glyphosate, Glufosinate oder Benzoylisoxazole und analogen Wirkstoffe, oder 25 gegen beliebige Kombinationen dieser Wirkstoffe, resistent sind.

Besonders bevorzugt können die erfindungsgemäßen Verbindungen in transgenen Kulturpflanzen eingesetzt werden, die gegen eine Kombination von Glyphosaten und Glufosinaten, Glyphosaten und Sulfonylharnstoffen oder Imidazolinonen resistent sind. 30 Ganz besonders bevorzugt können die erfindungsgemäßen Verbindungen in transgenen Kulturpflanzen wie z. B. Mais oder Soja mit dem Handelsnamen oder der Bezeichnung OptimumTM GATTM (Glyphosate ALS Tolerant) eingesetzt werden.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber

Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell

- 5 erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als Herbizide zur Bekämpfung von Schadpflanzen in transgenen Kulturpflanzen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern,

- 15 emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten.

- 20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage:

Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und

- 25 Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG),

- 30 ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie",

Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

- 5 Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y., C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963, McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J., Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964, Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

15

- Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykol-ethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

25

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

30

Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B.

Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

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

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

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

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

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

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

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

5

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0.1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 95 Gew.-%, erfindungsgemäße Verbindungen.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei

10

emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0.05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil
15 davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

20

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

25

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare
Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten
30 Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel

(I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

5

A. Chemische Beispiele

2,4-Dimethyl-3-(methylsulfinyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)benzamid

(Beispiel-Nr. 1-1)

- 10 Schritt 1: Synthese von 1-Brom-3-fluor-2-(methylsulfanyl)benzol
1028 ml einer 2.5M (2.57 mol) Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wurden in 1600 ml trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden 400 ml (2.83 mol) Diisopropylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf -78 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur
15 wurden 287 ml (2.57 mol) 1-Brom-3-fluorbenzol tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurden 254 ml (2.82 mol) Dimethyldisulfid zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde der Rückstand der organischen Phase unter einem Vakuum von 0.5 mbar einer fraktionierten
20 Destillation unterworfen. Bei 87 °C wurden 504 g des gewünschten Produkts gewonnen.

- Schritt 2: Synthese von 4-Brom-2-fluor-3-(methylsulfanyl)benzoesäure
452 ml einer 2.5M (1.13 mol) Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wurden bei -78 °C
25 tropfenweise zu einer Lösung von 176 ml (1.24 mol) Diisopropylamin in 550 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung wurde 5 min bei dieser Temperatur und anschließend 15 min bei 0 °C gerührt. Danach wurde die Lösung wieder auf -78 °C abgekühlt. Im Anschluss wurde eine Lösung von 250 g (1.13 mol) 1-Brom-3-fluor-2-(methylsulfanyl)benzol in 150 ml trockenem
30 Tetrahydrofuran tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde 1.5 h bei -78 °C gerührt. Danach wurden 298 g (6.78 mol) Kohlendioxid als Trockeneis zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit verdünnter Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Das Produkt wurde anschließend sechsmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden mit einer gesättigten, wässrigen Kochsalzlösung gewaschen.

Anschließend wurde das Produkt dreimal mit einer gesättigten, wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten, wässrigen Extrakte wurden bei pH = 9 dreimal mit Diethylether gewaschen und danach langsam mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Das Produkt wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten, wässrigen Kochsalzlösung gewaschen. Schließlich wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Produkt aus Wasser umkristallisiert, wobei 275 g des gewünschten Produkts gewonnen wurden.

Schritt 3: Synthese von 4-Brom-2-fluor-N-(1-hydroxy-2-methylpropan-2-yl)-3-(methylsulfanyl)benzamid

340 g (1.28 mol) 4-Brom-2-fluor-3-(methylsulfanyl)benzoesäure wurden in 1000 ml trockenem Dichlormethan mit 2 ml N,N-Dimethylformamid versetzt und anschließend auf eine Temperatur von 35 °C erwärmt. 271 ml (3.20 mol) Oxalylchlorid wurden langsam und tropfenweise bei dieser Temperatur zugegeben. Nach Abschluss der Gasentwicklung wurde das Gemisch so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktionskontrolle kein Startmaterial mehr anzeigte. Anschließend wurde das Gemisch vom Lösungsmittel befreit. Zum Rückstand wurden 600 ml Toluol gegeben und das Gemisch wurde nochmals vom Lösungsmittel befreit. Das Säurechlorid wurde in 600 ml wasserfreiem Dichlormethan aufgenommen. Bei 5 °C – 25 °C wurde diese Lösung tropfenweise zu einer Mischung aus 305 ml (3.20 mol) 2-Amino-2-methylpropan-1-ol und 100 ml wasserfreiem Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei 0 °C und danach 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand wurden 330 g Produkt gewonnen, die ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurden.

Schritt 4: Synthese von 2-[4-Brom-2-fluor-3-(methylsulfanyl)phenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol

330 g (0.98 mol) 4-Brom-2-fluor-N-(1-hydroxy-2-methylpropan-2-yl)-3-(methylsulfanyl)-benzamid wurden bei Raumtemperatur mit 384 ml (5.3 mol) Thionylchlorid versetzt. Nach Abschluss der Gasentwicklung wurde die Reaktionsmischung noch 1 h bei

Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch vorsichtig in Wasser gegossen. Im Anschluss wurde die Mischung mit Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde auf 0 °C abgekühlt und mit 20 proz. Natronlauge alkalisiert. Das Gemisch wurde danach sofort und zügig mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde aus Diisopropylether umkristallisiert, wobei 165 g des gewünschten Produkts isoliert wurden.

Schritt 5: Synthese von 2-[4-Brom-2-methyl-3-(methylsulfanyl)phenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol

45 g (141 mmol) 2-[4-Brom-2-fluor-3-(methylsulfanyl)phenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol wurden bei Raumtemperatur in 440 ml trockenem Diethylether und unter Schutzgas langsam und tropfenweise mit Methylmagnesiumiodid (frisch hergestellt aus 12.37 g (507 mmol) Magnesium und 71.24 g (501 mmol) Iodmethan) versetzt. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 30 °C stieg. Danach wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt bis die Reaktionskontrolle kein Startmaterial mehr anzeigte. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch langsam und vorsichtig in eine Mischung aus Eis und verdünnter Salzsäure gegossen. Im Anschluss wurde Natronlauge zugegeben bis der pH-Wert zwischen 7 und 8 lag. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus Diisopropylether umkristallisiert, wobei 38 g des gewünschten Produkts gewonnen wurden.

Schritt 6: Synthese von 4-Brom-2-methyl-3-(methylsulfanyl)benzoesäure

250 g (0.8 mol) 2-[4-Brom-2-methyl-3-(methylsulfanyl)phenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol wurden mit 1300 ml 6M Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch alkalisiert und zweimal mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert. Das Produkt kristallisierte aus und das Gemisch wurde filtriert. Als Rückstand wurden 167 g des gewünschten Produkts gewonnen.

Schritt 7: Synthese von 4-Brom-2-methyl-3-(methylsulfanyl)benzoesäuremethyl-ester

10.1 g (38.7 mmol) 4-Brom-2-methyl-3-(methylsulfanyl)benzoesäure wurden in 100 ml Methanol mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die

- 5 Reaktionsmischung wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und im Eisbad abgekühlt. Das Gemisch wurde filtriert und der Rückstand wurde mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet, wobei 9.82 g des gewünschten
- 10 Produkts gewonnen wurden.

Schritt 8: Synthese von 2,4-Dimethyl-3-(methylsulfanyl)benzoesäure

- Unter Argon wurden 1.60 g (37.7 mmol) Lithiumchlorid mit 350 ml trockenem Tetrahydrofuran versetzt. Das Gemisch wurde so lange bei Raumtemperatur gerührt,
- 15 bis das Lithiumchlorid gelöst war. Anschließend wurden 200 ml (1M; 200 mmol) einer Lösung von Methylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran zugegeben. Die Mischung wurde danach auf -20 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 228 ml (0.7M; 160 mmol) einer Lösung von Zinkchlorid in trockenem Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Die Mischung wurde noch 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde
- 20 der Inhalt auf Raumtemperatur aufgetaut und noch 1 h gerührt. Danach wurde zur Entfernung von Sauerstoff am Reaktionskolben wiederholt Vakuum angelegt und mit Argon belüftet. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 20.0 g (72.7 mmol) 4-Brom-2-methyl-3-(methylsulfanyl)benzoesäuremethylester und 5.04 g (4.36 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 350 ml trockenem Tetrahydrofuran
- 25 (angesetzt in der Weise, dass zuerst der substituierte Benzoesäureester gelöst wurde, am Behälter zur Entfernung von Sauerstoff wiederholt Vakuum angelegt und mit Argon belüftet wurde, im Anschluss der Palladium-Katalysator zugegeben wurde und schließlich am Behälter nochmals zur Entfernung von Sauerstoff wiederholt Vakuum angelegt und mit Argon belüftet wurde) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1.5
- 30 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufarbeitung wurde der Inhalt auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1 l einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Gemisch wurde zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, filtriert und schließlich so vorsichtig vom Lösungsmittel befreit, dass kein Produkt mit

übergang. Der Rückstand wurde mit 250 ml Methanol und 30 ml 20 proz. Natronlauge versetzt. Das Gemisch wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der Inhalt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, eingeeengt und der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen. Die Mischung wurde über Celite filtriert und der Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das Filtrat wurde zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert und anschließend mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit, wobei 14.2 g des gewünschten Produkts gewonnen wurden.

10

Schritt 9: Synthese von 2,4-Dimethyl-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)benzamid

450 mg (2.29 mmol) 2,4-Dimethyl-3-(methylsulfanyl)benzoesäure, 261 mg (2.64 mmol) 5-Amino-1-methyl-1H-tetrazol sowie eine katalytische Menge

15

4-Dimethylaminopyridin wurden in 15 ml Pyridin bei Raumtemperatur tropfenweise mit 378 mg (2.98 mmol) Oxalsäuredichlorid versetzt. Das Gemisch wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Inhalt wurde danach noch so lange bei 60 °C gerührt bis die Reaktionskontrolle kein Startmaterial mehr anzeigte. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Dichlormethan und einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen und gerührt. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt, wobei 360 mg des gewünschten Produkts isoliert wurden.

20

25

Schritt 10: Synthese von 2,4-Dimethyl-3-(methylsulfinyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)benzamid

(Beispiel-Nr. 1-1)

125 mg (0.45 mmol) 2,4-Dimethyl-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-benzamid wurden bei Raumtemperatur in 5 ml Eisessig mit 43.8 mg (35 proz.;

30

0.45 mmol) einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 55 °C gerührt bis die Reaktionskontrolle kein Startmaterial mehr anzeigte. Zur Aufarbeitung wurde festes Natriummetabisulfit zugegeben bis keine Peroxide mehr detektierbar waren. Das Gemisch wurde eingeeengt und der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von Salzsäure fiel das Produkt

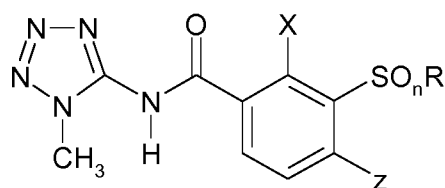
aus. Die Mischung wurde filtriert und der Rückstand wurde getrocknet, wobei 85.9 mg des gewünschten Produkts gewonnen wurden.

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Verbindungen sind ganz besonders
5 bevorzugt.

Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Me = Methyl Et = Ethyl Pr = Propyl c-Pr = cyclo-Propyl

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



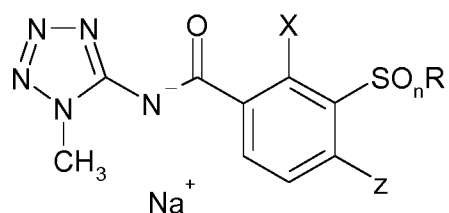
10

Nr.	X	n	R	Z
1-1	Me	1	Me	Me
1-2	Me	2	Me	Me
1-3	Me	1	Et	Me
1-4	Me	2	Et	Me
1-5	Me	1	c-Pr	Me
1-6	Me	2	c-Pr	Me
1-7	Me	1	CH ₂ c-Pr	Me
1-8	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
1-9	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-11	Me	1	Me	Et
1-12	Me	2	Me	Et
1-13	Me	1	Et	Et
1-14	Me	2	Et	Et
1-15	Me	1	c-Pr	Et
1-16	Me	2	c-Pr	Et
1-17	Me	1	CH ₂ c-Pr	Et
1-18	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
1-19	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-20	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et

Nr.	X	n	R	Z
1-21	Me	1	Me	i-Pr
1-22	Me	2	Me	i-Pr
1-23	Me	1	Et	i-Pr
1-24	Me	2	Et	i-Pr
1-25	Me	1	c-Pr	i-Pr
1-26	Me	2	c-Pr	i-Pr
1-27	Me	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-28	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-31	Et	1	Me	Me
1-32	Et	2	Me	Me
1-33	Et	1	Et	Me
1-34	Et	2	Et	Me
1-35	Et	1	c-Pr	Me
1-36	Et	2	c-Pr	Me
1-37	Et	1	CH ₂ c-Pr	Me
1-38	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
1-39	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-40	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-41	Et	1	Me	Et
1-42	Et	2	Me	Et
1-43	Et	1	Et	Et
1-44	Et	2	Et	Et
1-45	Et	1	c-Pr	Et
1-46	Et	2	c-Pr	Et
1-47	Et	1	CH ₂ c-Pr	Et
1-48	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
1-49	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-50	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-51	Et	1	Me	i-Pr
1-52	Et	2	Me	i-Pr
1-53	Et	1	Et	i-Pr
1-54	Et	2	Et	i-Pr
1-55	Et	1	c-Pr	i-Pr
1-56	Et	2	c-Pr	i-Pr

Nr.	X	n	R	Z
1-57	Et	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-58	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-61	c-Pr	1	Me	Me
1-62	c-Pr	2	Me	Me
1-63	c-Pr	1	Et	Me
1-64	c-Pr	2	Et	Me
1-65	c-Pr	1	c-Pr	Me
1-66	c-Pr	2	c-Pr	Me
1-67	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Me
1-68	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me
1-69	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-70	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-71	c-Pr	1	Me	Et
1-72	c-Pr	2	Me	Et
1-73	c-Pr	1	Et	Et
1-74	c-Pr	2	Et	Et
1-75	c-Pr	1	c-Pr	Et
1-76	c-Pr	2	c-Pr	Et
1-77	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Et
1-78	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et
1-79	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-80	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-81	c-Pr	1	Me	i-Pr
1-82	c-Pr	2	Me	i-Pr
1-83	c-Pr	1	Et	i-Pr
1-84	c-Pr	2	Et	i-Pr
1-85	c-Pr	1	c-Pr	i-Pr
1-86	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr
1-87	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-88	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form der Natriumsalze

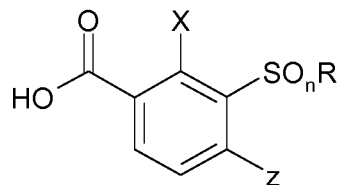


Nr.	X	n	R	Z
2-1	Me	1	Me	Me
2-2	Me	2	Me	Me
2-3	Me	1	Et	Me
2-4	Me	2	Et	Me
2-5	Me	1	c-Pr	Me
2-6	Me	2	c-Pr	Me
2-7	Me	1	CH ₂ c-Pr	Me
2-8	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
2-9	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-11	Me	1	Me	Et
2-12	Me	2	Me	Et
2-13	Me	1	Et	Et
2-14	Me	2	Et	Et
2-15	Me	1	c-Pr	Et
2-16	Me	2	c-Pr	Et
2-17	Me	1	CH ₂ c-Pr	Et
2-18	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
2-19	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-20	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-21	Me	1	Me	i-Pr
2-22	Me	2	Me	i-Pr
2-23	Me	1	Et	i-Pr
2-24	Me	2	Et	i-Pr
2-25	Me	1	c-Pr	i-Pr
2-26	Me	2	c-Pr	i-Pr
2-27	Me	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-28	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr

Nr.	X	n	R	Z
2-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-31	Et	1	Me	Me
2-32	Et	2	Me	Me
2-33	Et	1	Et	Me
2-34	Et	2	Et	Me
2-35	Et	1	c-Pr	Me
2-36	Et	2	c-Pr	Me
2-37	Et	1	CH ₂ c-Pr	Me
2-38	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
2-39	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-40	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-41	Et	1	Me	Et
2-42	Et	2	Me	Et
2-43	Et	1	Et	Et
2-44	Et	2	Et	Et
2-45	Et	1	c-Pr	Et
2-46	Et	2	c-Pr	Et
2-47	Et	1	CH ₂ c-Pr	Et
2-48	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
2-49	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-50	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-51	Et	1	Me	i-Pr
2-52	Et	2	Me	i-Pr
2-53	Et	1	Et	i-Pr
2-54	Et	2	Et	i-Pr
2-55	Et	1	c-Pr	i-Pr
2-56	Et	2	c-Pr	i-Pr
2-57	Et	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-58	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-61	c-Pr	1	Me	Me
2-62	c-Pr	2	Me	Me
2-63	c-Pr	1	Et	Me
2-64	c-Pr	2	Et	Me

Nr.	X	n	R	Z
2-65	c-Pr	1	c-Pr	Me
2-66	c-Pr	2	c-Pr	Me
2-67	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Me
2-68	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me
2-69	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-70	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-71	c-Pr	1	Me	Et
2-72	c-Pr	2	Me	Et
2-73	c-Pr	1	Et	Et
2-74	c-Pr	2	Et	Et
2-75	c-Pr	1	c-Pr	Et
2-76	c-Pr	2	c-Pr	Et
2-77	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Et
2-78	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et
2-79	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-80	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-81	c-Pr	1	Me	i-Pr
2-82	c-Pr	2	Me	i-Pr
2-83	c-Pr	1	Et	i-Pr
2-84	c-Pr	2	Et	i-Pr
2-85	c-Pr	1	c-Pr	i-Pr
2-86	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr
2-87	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-88	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Tabelle 3: Erfindungsgemäße Benzoesäuren der Formel (II)

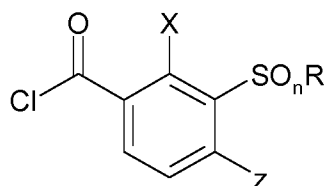


Nr.	X	n	R	Z
3-1	Me	1	Me	Me
3-2	Me	2	Me	Me
3-3	Me	1	Et	Me
3-4	Me	2	Et	Me
3-5	Me	1	c-Pr	Me
3-6	Me	2	c-Pr	Me
3-7	Me	1	CH ₂ c-Pr	Me
3-8	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
3-9	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-11	Me	1	Me	Et
3-12	Me	2	Me	Et
3-13	Me	1	Et	Et
3-14	Me	2	Et	Et
3-15	Me	1	c-Pr	Et
3-16	Me	2	c-Pr	Et
3-17	Me	1	CH ₂ c-Pr	Et
3-18	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
3-19	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-20	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-21	Me	1	Me	i-Pr
3-22	Me	2	Me	i-Pr
3-23	Me	1	Et	i-Pr
3-24	Me	2	Et	i-Pr
3-25	Me	1	c-Pr	i-Pr
3-26	Me	2	c-Pr	i-Pr
3-27	Me	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-28	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Nr.	X	n	R	Z
3-31	Et	1	Me	Me
3-32	Et	2	Me	Me
3-33	Et	1	Et	Me
3-34	Et	2	Et	Me
3-35	Et	1	c-Pr	Me
3-36	Et	2	c-Pr	Me
3-37	Et	1	CH ₂ c-Pr	Me
3-38	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
3-39	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-40	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-41	Et	1	Me	Et
3-42	Et	2	Me	Et
3-43	Et	1	Et	Et
3-44	Et	2	Et	Et
3-45	Et	1	c-Pr	Et
3-46	Et	2	c-Pr	Et
3-47	Et	1	CH ₂ c-Pr	Et
3-48	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
3-49	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-50	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-51	Et	1	Me	i-Pr
3-52	Et	2	Me	i-Pr
3-53	Et	1	Et	i-Pr
3-54	Et	2	Et	i-Pr
3-55	Et	1	c-Pr	i-Pr
3-56	Et	2	c-Pr	i-Pr
3-57	Et	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-58	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-61	c-Pr	1	Me	Me
3-62	c-Pr	2	Me	Me
3-63	c-Pr	1	Et	Me
3-64	c-Pr	2	Et	Me
3-65	c-Pr	1	c-Pr	Me
3-66	c-Pr	2	c-Pr	Me

Nr.	X	n	R	Z
3-67	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Me
3-68	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me
3-69	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-70	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-71	c-Pr	1	Me	Et
3-72	c-Pr	2	Me	Et
3-73	c-Pr	1	Et	Et
3-74	c-Pr	2	Et	Et
3-75	c-Pr	1	c-Pr	Et
3-76	c-Pr	2	c-Pr	Et
3-77	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Et
3-78	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et
3-79	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-80	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-81	c-Pr	1	Me	i-Pr
3-82	c-Pr	2	Me	i-Pr
3-83	c-Pr	1	Et	i-Pr
3-84	c-Pr	2	Et	i-Pr
3-85	c-Pr	1	c-Pr	i-Pr
3-86	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr
3-87	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-88	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Tabelle 4: Erfindungsgemäße Benzoesäurechloride der Formel (III)



Nr.	X	n	R	Z
4-1	Me	2	Me	Me
4-2	Me	2	Et	Me
4-3	Me	2	c-Pr	Me

Nr.	X	n	R	Z
4-4	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
4-5	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
4-6	Me	2	Me	Et
4-7	Me	2	Et	Et
4-8	Me	2	c-Pr	Et
4-9	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
4-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
4-11	Me	2	Me	i-Pr
4-12	Me	2	Et	i-Pr
4-13	Me	2	c-Pr	i-Pr
4-14	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
4-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
4-16	Et	2	Me	Me
4-17	Et	2	Et	Me
4-18	Et	2	c-Pr	Me
4-19	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
4-20	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
4-21	Et	2	Me	Et
4-22	Et	2	Et	Et
4-23	Et	2	c-Pr	Et
4-24	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
4-25	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
4-26	Et	2	Me	i-Pr
4-27	Et	2	Et	i-Pr
4-28	Et	2	c-Pr	i-Pr
4-29	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
4-30	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
4-31	c-Pr	2	Me	Me
4-32	c-Pr	2	Et	Me
4-33	c-Pr	2	c-Pr	Me
4-34	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me
4-35	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
4-36	c-Pr	2	Me	Et
4-37	c-Pr	2	Et	Et
4-38	c-Pr	2	c-Pr	Et
4-39	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et

Nr.	X	n	R	Z
4-40	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
4-41	c-Pr	2	Me	i-Pr
4-42	c-Pr	2	Et	i-Pr
4-43	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr
4-44	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
4-45	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Zu zahlreichen in obigen Tabellen genannten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden nachfolgend NMR-Daten im sogenannten NMR-Peak-Listenverfahren offenbart. Dabei werden die ¹H-NMR-Daten ausgewählter Beispiele werden in Form von ¹H-NMR-Peaklisten notiert. Zu jedem Signalpeak wird erst der δ -Wert in ppm und dann die Signalintensität in runden Klammern aufgeführt. Die δ -Wert – Signalintensitäts- Zahlenpaare von verschiedenen Signalpeaks werden durch Semikolons voneinander getrennt aufgelistet. Die Peakliste eines Beispiels hat daher die Form:

δ_1 (Intensität₁); δ_2 (Intensität₂);.....; δ_i (Intensität_i);.....; δ_n (Intensität_n)

Die Intensität scharfer Signale korreliert mit der Höhe der Signale in einem gedruckten Beispiel eines NMR-Spektrums in cm und zeigt die wirklichen Verhältnisse der Signalintensitäten. Bei breiten Signalen können mehrere Peaks oder die Mitte des Signals und ihre relative Intensität im Vergleich zum intensivsten Signal im Spektrum gezeigt werden. Die Listen der ¹H-NMR-Peaks sind ähnlich den klassischen ¹H-NMR-Ausdrucken und enthalten somit gewöhnlich alle Peaks, die bei einer klassischen NMR-Interpretation aufgeführt werden. Darüber hinaus können sie wie klassische ¹H-NMR-Ausdrucke Lösungsmittelsignale, Signale von Stereoisomeren der Zielverbindungen, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind, und/oder Peaks von Verunreinigungen zeigen.

Bei der Angabe von Verbindungssignalen im Delta-Bereich von Lösungsmitteln und/oder Wasser sind in unseren Listen von ¹H-NMR-Peaks die gewöhnlichen Lösungsmittelpeaks, zum Beispiel Peaks von DMSO in DMSO-D₆ und der Peak von Wasser, gezeigt, die gewöhnlich im Durchschnitt eine hohe Intensität aufweisen.

Die Peaks von Stereoisomeren der erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder Peaks von Verunreinigungen haben gewöhnlich im Durchschnitt eine geringere Intensität als die Peaks der erfindungsgemäßen Verbindungen (zum Beispiel mit einer Reinheit von >90%).

- 5 Solche Stereoisomere und/oder Verunreinigungen können typisch für das jeweilige Herstellungsverfahren sein. Ihre Peaks können somit dabei helfen, die Reproduktion unseres Herstellungsverfahrens anhand von "Nebenprodukt-Fingerabdrücken" zu erkennen.

- Einem Experten, der die Peaks der Zielverbindungen mit bekannten Verfahren
10 (MestreC, ACD-Simulation, aber auch mit empirisch ausgewerteten Erwartungswerten) berechnet, kann je nach Bedarf die Peaks der erfindungsgemäßen Verbindungen isolieren, wobei gegebenenfalls zusätzliche Intensitätsfilter eingesetzt werden. Diese Isolierung wäre ähnlich dem betreffenden Peak-Picking bei der klassischen ¹H-NMR-Interpretation.

15

Verbindungen der Formel (I):

Beispiel 1-2: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,686(1,2);7,666(1,3);7,518(1,6);7,351(1,3);7,332(1,1);7,259(280,8);6,995(1,6);4,131(13,0);3,156(16,0);2,853(10,1);2,798(9,6);1,541(4,5);0,008(2,8);0,000(89,5);-0,009(2,4)
Beispiel 1-1: ¹ H-NMR(400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ= 11,558(0,8);7,636(1,3);7,616(1,4);7,296(1,2);7,276(1,1);3,984(16,0);3,307(44,5);3,285(5,5);2,942(13,5);2,619(9,5);2,611(8,6);2,523(1,3);2,509(26,7);2,505(55,7);2,500(76,0);2,496(53,2);2,491(24,1);0,000(13,7)
Beispiel 1-31: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,614(1,2);7,595(1,4);7,519(1,1);7,293(1,2);7,260(205,6);7,226(1,8);7,206(1,2);6,996(1,1);4,100(12,7);3,142(0,5);2,970(16,0);2,761(7,4);1,545(8,6);1,252(2,1);1,234(4,6);1,215(2,0);0,033(0,5);0,008(2,7);0,000(89,7);-0,009(2,3)
Beispiel 1-32: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,678(1,2);7,658(1,4);7,519(0,5);7,358(1,3);7,338(1,1);7,261(98,5);6,997(0,5);5,300(11,8);4,136(11,8);3,356(0,5);3,338(1,8);3,320(1,8);3,301(0,6);3,162(16,0);2,806(9,1);1,555(2,3);1,334(2,3);1,316(5,4);1,298(2,3);1,286(0,6);1,258(0,8);0,008(1,1);0,000(40,8);-0,009(1,2)
Beispiel 1-11: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,680(1,4);7,660(1,5);7,519(0,7);7,269(2,1);7,267(1,8);7,261(134,0);7,2554(1,1);7,2546(0,9);7,254(0,8);7,253(0,9);7,251(1,4);7,250(1,3);6,997(0,7);4,105(16,0);2,980(15,0);2,973(0,8);2,954(0,7);2,788(7,6);1,283(3,0);1,264(6,7);1,246(2,9);0,008(1,5);0,000(45,2);-0,009(1,2)
Beispiel 1-12: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,757(1,1);7,737(1,2);7,398(1,3);7,378(1,2);7,261(33,5);4,122(15,2);3,210(0,7);3,192(2,4);3,183(16,0);3,173(2,3);3,155(0,7);2,844(9,0);1,360(2,9);1,341(6,6);1,323(2,8);0,000(11,8)
Beispiel 1-4: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,680(1,3);7,660(1,5);7,519(1,4);7,373(0,7);7,345(1,5);7,325(1,4);7,260(239,5);7,228(0,5);7,210(0,7);6,996(1,4);4,132(16,0);3,251(1,3);3,232(4,1);3,214(4,2);3,195(1,3);2,841(12,0);2,788(11,2);2,091(11,3);1,552(2,4);1,391(4,4);1,372(9,5);1,354(4,3);1,332(0,7);1,285(0,8);1,256(0,6);0,008(2,8);0,000(84,6);-0,009(2,7)
Beispiel 1-3: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 11,036(0,9);7,626(1,6);7,607(1,8);7,263(34,2);7,178(1,4);7,158(1,3);4,114(1,4);4,085(16,0);3,281(0,8);3,262(0,8);3,248(1,0);3,229(1,0);3,210(0,6);2,992(1,0);2,973(1,0);2,959(0,8);2,940(0,8);2,806(0,9);2,744(0,9);2,623(6,3);2,576(6,7);2,126(1,4);2,072(1,7);1,432(0,7);1,417(0,7);1,352(0,8);1,340(3,5);1,332(1,4);1,322(7,4);1,303(3,5);1,285(1,5);1,256(2,0);0,000(12,2)
Beispiel 1-22: ¹ H-NMR(600,1 MHz, CDCl ₃): δ= 7,260(50,0);4,137(1,0);3,193(1,6);2,847(1,3);1,548(14,2);1,339(1,4);1,327(1,4);0,000(16,3);-0,006(0,6)

Beispiel 1-21: ¹ H-NMR(600,1 MHz, CDCl ₃): δ= 7,737(2,0);7,724(2,2);7,433(0,5);7,427(2,2);7,413(2,0);7,262(50,0);4,109(18,1);3,986(0,4);3,969(0,5);3,022(16,2);3,012(0,6);2,830(0,5);2,798(10,1);2,689(0,3);1,335(7,7);1,324(7,6);1,247(7,6);1,236(7,5);0,005(0,8);0,000(16,6);-0,006(0,6)
Beispiel 1-41: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,706(1,5);7,686(1,7);7,312(1,8);7,292(1,7);7,262(34,3);4,094(16,0);3,482(0,8);3,262(0,5);3,244(0,7);3,225(0,7);3,100(0,6);3,081(0,7);3,064(0,7);3,046(0,7);3,030(0,6);3,013(0,5);2,991(15,1);1,320(3,4);1,301(7,2);1,282(3,3);1,239(2,5);1,221(5,5);1,202(2,4);0,000(12,7)
Beispiel 1-43: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,697(1,5);7,677(1,6);7,301(1,7);7,281(1,7);7,262(42,3);4,095(16,0);3,481(1,3);3,422(0,8);3,403(0,9);3,389(1,0);3,370(0,9);3,212(0,6);3,061(0,7);3,043(0,9);3,025(0,8);3,007(0,6);2,945(0,8);2,926(0,8);2,912(0,8);2,893(0,7);1,425(3,6);1,406(7,1);1,387(3,3);1,304(3,7);1,286(7,9);1,267(3,6);1,234(2,7);1,216(5,8);1,197(2,5);0,008(0,5);0,000(15,4)
Beispiel 1-42: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,721(1,2);7,701(1,4);7,401(1,9);7,381(1,7);7,263(17,4);4,126(14,5);3,472(4,6);3,349(0,6);3,330(1,9);3,312(2,0);3,294(0,6);3,208(0,9);3,189(3,0);3,181(16,0);3,171(2,9);3,152(0,9);1,608(0,6);1,372(3,2);1,354(7,1);1,335(3,2);1,317(2,5);1,299(5,8);1,281(2,4);0,000(6,4)
Beispiel 1-44: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 10,754(0,9);7,720(1,1);7,700(1,3);7,399(2,1);7,379(1,8);7,262(19,9);4,125(16,0);4,016(0,6);3,948(0,6);3,472(0,9);3,337(0,6);3,318(1,8);3,300(1,9);3,282(0,6);3,259(1,1);3,241(3,6);3,222(3,7);3,203(1,2);3,187(0,8);3,168(2,6);3,150(2,6);3,131(0,8);1,626(0,8);1,390(4,0);1,385(0,7);1,371(8,8);1,367(4,0);1,353(4,4);1,349(7,7);1,330(3,3);1,318(2,5);1,300(6,0);1,281(2,4);0,000(7,3)
Beispiel 1-71: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 7,590(1,7);7,570(2,1);7,518(1,5);7,359(1,7);7,338(1,5);7,259(263,9);7,252(1,1);7,251(1,0);7,2504(0,8);7,2496(0,6);7,249(0,5);6,995(1,4);4,149(14,7);3,513(0,7);3,495(0,8);3,487(0,6);3,478(0,9);3,470(0,6);3,459(0,8);3,165(0,7);3,147(0,9);3,129(0,7);3,111(0,6);3,048(16,0);2,969(0,9);2,394(0,8);2,291(0,5);2,087(0,6);1,539(4,5);1,337(3,7);1,319(8,4);1,308(0,6);1,300(3,8);1,281(0,5);1,258(0,6);1,225(0,6);1,207(1,2);1,190(0,6);0,826(0,5);0,815(0,7);0,803(0,6);0,672(0,6);0,661(0,7);0,648(0,5);0,008(3,3);0,000(110,0);-0,009(3,1)
Beispiel 1-72: ¹ H-NMR(400,0 MHz, CDCl ₃): δ= 8,985(0,8);7,715(1,8);7,695(2,0);7,518(1,7);7,415(1,8);7,394(1,6);7,259(310,3);6,995(1,7);4,158(13,4);3,307(16,0);3,135(0,8);3,117(2,9);3,099(2,9);3,080(1,0);2,847(0,7);2,093(0,6);1,536(7,6);1,378(3,6);1,359(7,7);1,341(3,6);1,255(1,8);1,234(1,6);0,659(2,0);0,647(1,8);0,008(4,4);0,000(122,6);-0,009(3,4)

Verbindungen der Formel (II):

Beispiel 3-2: ¹H-NMR (400,0 MHz, d₆-DMSO):

δ= 7,744 (2,7); 7,724 (2,9); 7,353 (2,1); 7,333 (1,9); 3,332 (1,8); 3,317 (6,7); 3,270 (24,2); 2,784 (0,8); 2,720 (16,0); 2,666 (14,2); 2,523 (1,1); 2,519 (1,7); 2,510 (20,4); 2,506 (43,2); 2,501 (59,1); 2,496 (41,3); 2,492 (18,6); 1,908 (0,5); 1,111 (1,8); 0,000 (2,5)

5

B. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

10

- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 5
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen
- 10
- Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon
- 15
- als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium,
- 20
- 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat, 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und 7 Gew.-Teile Kaolin mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- 25
- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze, 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium 2 Gew.-Teile oleoymethyltaurinsaures Natrium,
- 30
- 1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol, 17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und 50 Gew.-Teile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

5

C. Biologische Beispiele

Die hier verwendeten Abkürzungen bedeuten:

ABUTH	Abutilon theophrasti	ALOMY	Alopecurus myosuroides
AMARE	Amaranthus retroflexus	AVEFA	Avena fatua
10 ECHCG	Echinochloa crus galli	PHBPU	Pharbitis purpureum
POLCO	Polygonum convolvulus	SETVI	Setaria viridis
STEME	Stellaria media		

Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen im Voraufbau

- 15 Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfaserstöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) oder als Emulsionskonzentrate (EC) formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden dann als wässrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha unter
- 20 Zusatz von 0,2% Netzmittel auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Testpflanzen gehalten. Die visuelle Bonitur der Schäden an den Versuchspflanzen erfolgt nach einer Versuchszeit von 3 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100%
- 25 Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen). Dabei zeigen beispielsweise die Verbindungen Nr. 1-001, 1-002, 1-003, 1-004, 1-011, 1-012, 1-021, 1-022, 1-031, 1-032, 1-041, 1-042 sowie 1-044 bei einer Aufwandmenge von 320 g/ha jeweils eine mindestens 80 %-ige Wirkung gegen Echinochloa crus galli, Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus und Matricaria inodora.
- 30 Darüberhinaus zeigen die Versuche, dass die geprüften erfindungsgemäßen Verbindungen gegen wichtige Schadpflanzen nicht nur eine gute herbizide Wirkung, sondern sogar eine höhere aufweisen als die strukturell ähnlichsten aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen. Die Daten dieser Versuche sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle A

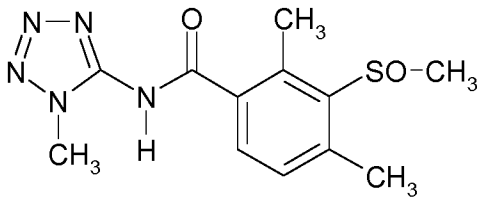
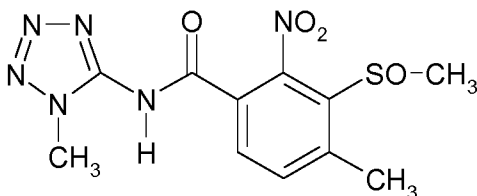
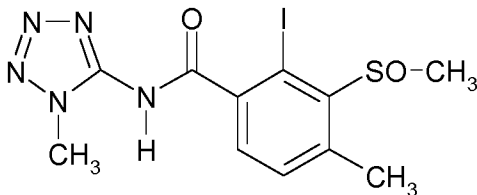
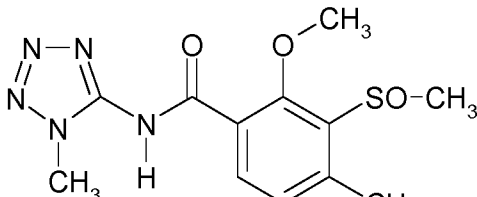
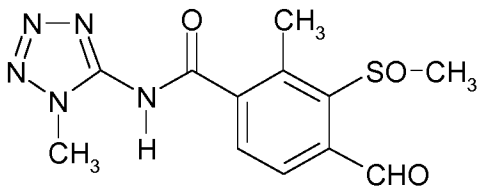
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		SETVI	STEME
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-001	320	100%	90%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-796	320	0%	50%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung	320	30%	70%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung	320	40%	60%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung	320	0%	0%

Tabelle B

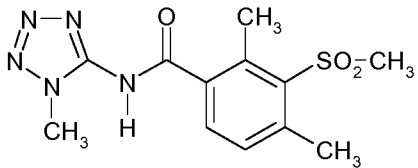
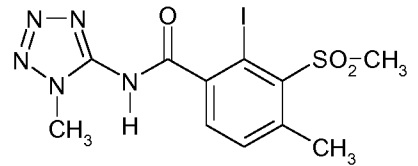
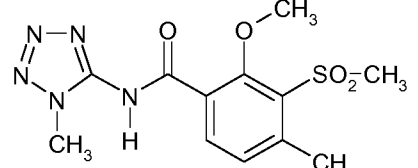
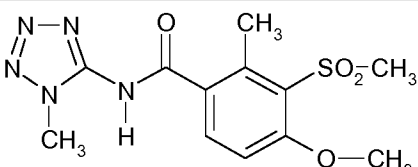
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		AVEFA	PHBPU
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-002	320	100%	90%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-791	320	0%	30%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-811	320	60%	70%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-439	320	50%	60%

Tabelle C

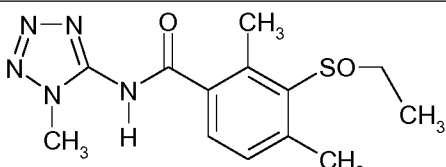
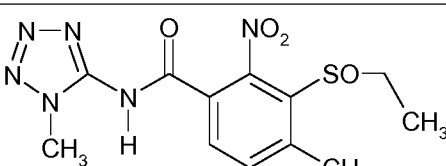
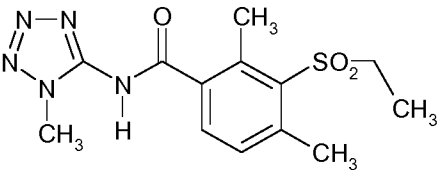
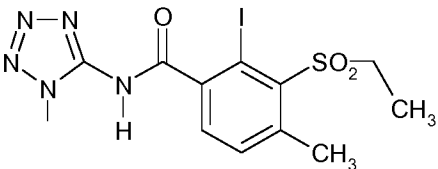
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		SETVI	STEME
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-003	320	80%	90%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-799	320	0%	70%

Tabelle D

Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		AVEFA	PHBPU
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-004	320	90%	80%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-794	320	10%	60%

5 Tabelle F

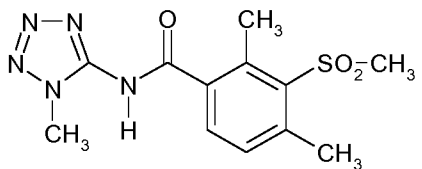
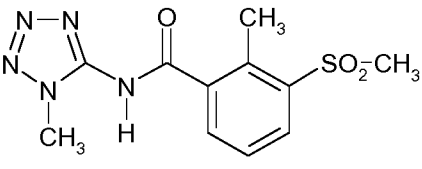
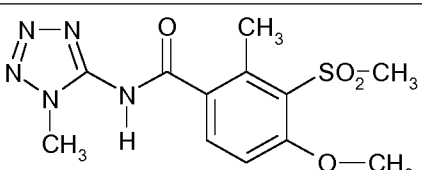
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		SETVI	STEME
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-012	80	100%	90%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-080	80	20%	50%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-439	80	0%	70%

Tabelle G

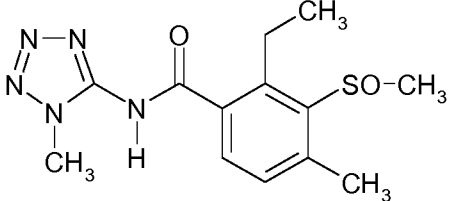
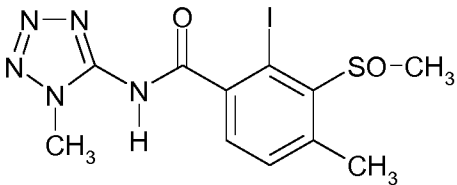
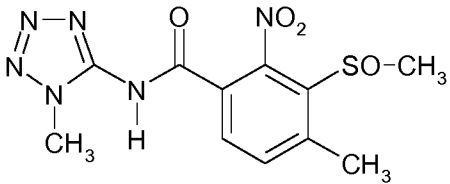
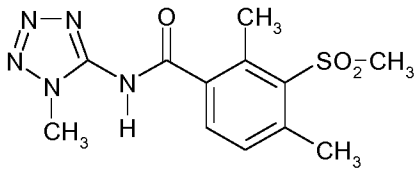
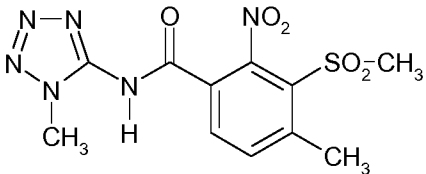
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		SETVI	STEME
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-031	320	70%	90%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-790	320	30%	70%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-796	320	0%	50%

Tabelle H

Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		AVEFA	PHBPU
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-032	320	80%	80%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-797	320	0%	0%

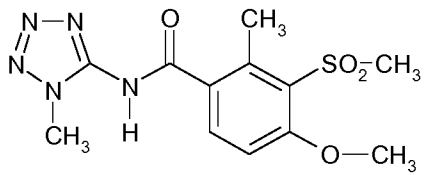
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		AVEFA	PHBPU
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-439	320	50%	60%

Tabelle I

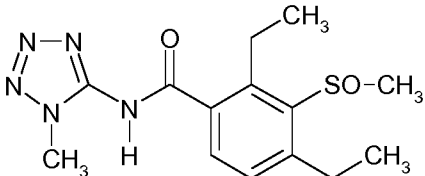
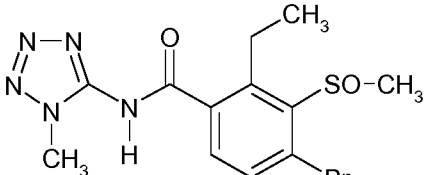
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		PHBPU	POLCO
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-041	320	80%	80%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-503	320	50%	60%

Tabelle J

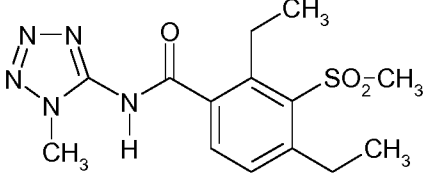
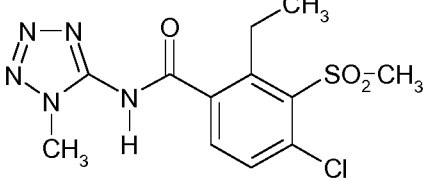
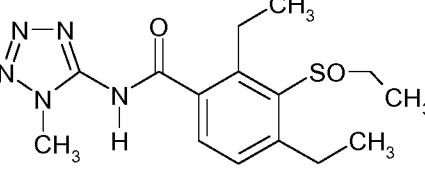
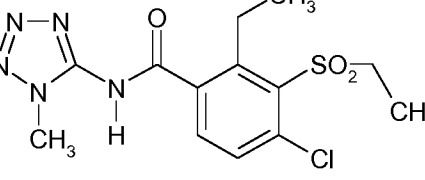
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		PHBPU	POLCO
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-042	320	100%	100%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-192	320	80%	60%

Tabelle K

Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		PHBPU	POLCO
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-043	320	100%	100%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-496	320	80%	60%

Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfaser-töpfen in sandigem Lehm-boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2 bis 3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) oder als Emulsionskonzentrate (EC) formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden dann als wäßrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha unter Zusatz von 0,2% Netzmittel auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100% Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen). Dabei zeigen beispielsweise die Verbindungen Nr. 1-001, 1-002, 1-003, 1-004, 1-011, 1-012, 1-021, 1-022, 1-031, 1-032, 1-041, 1-042, 1-043 sowie 1-044 bei einer Aufwandmenge von 80 g/ha jeweils eine mindestens 90 %-ige Wirkung gegen *Matricaria inodora*, *Pharbitis purpureum*, *Stellaria media*, *Viola tricolor* und *Veronica persica*.

Darüberhinaus zeigen die Versuche, dass die geprüften erfindungsgemäßen Verbindungen gegen wichtige Schadpflanzen nicht nur eine gute herbizide Wirkung, sondern sogar eine höhere aufweisen als die strukturell ähnlichsten aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen. Die Daten dieser Versuche sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle L

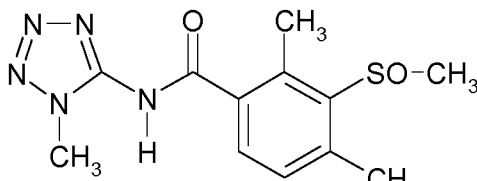
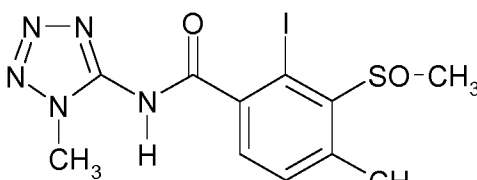
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen		
		ECHCG	SETVI	ABUTH
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-001	80	100%	100%	100%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-790	80	40%	20%	80%

Tabelle M

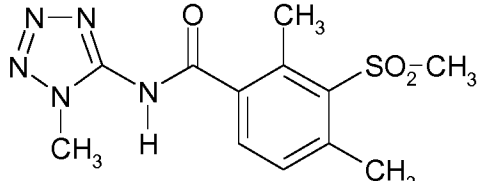
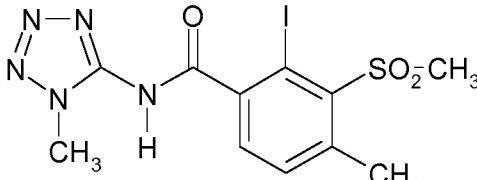
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen		
		AVEFA	SETVI	AMARE
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-002	80	90%	90%	90%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-791	80	0%	10%	40%

Tabelle N

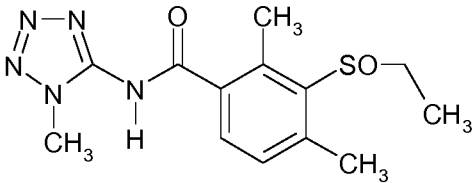
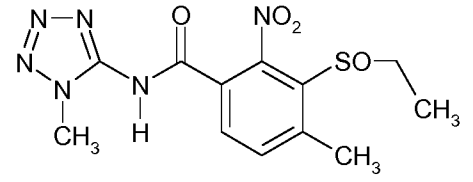
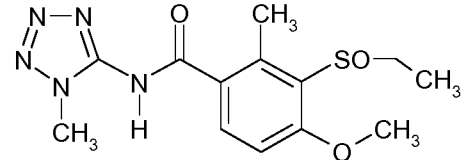
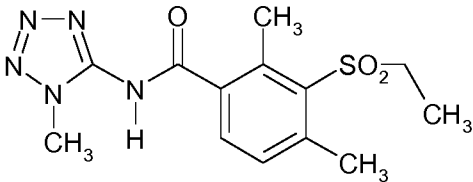
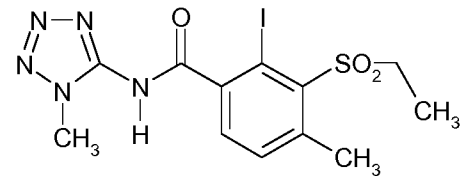
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ALOMY	AVEFA
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-003	80	90%	100%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-799	80	10%	0%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-441	80	40%	20%

Tabelle O

Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ALOMY	AVEFA
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-004	80	90%	80%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-794	80	40%	20%

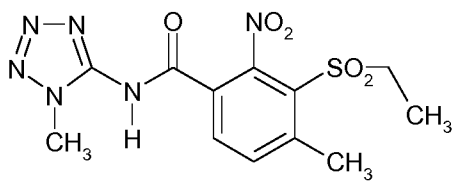
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ALOMY	AVEFA
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-800	80	10%	0%

Tabelle P

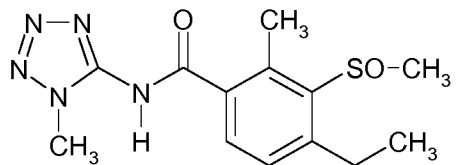
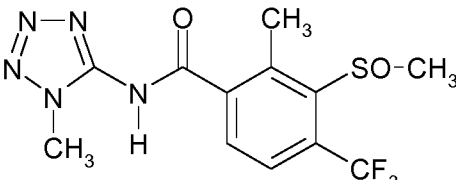
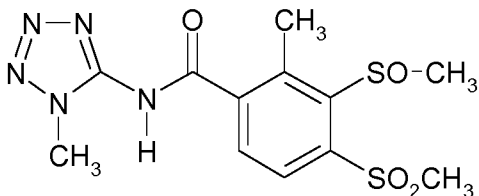
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		SETVI	STEME
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-011	5	100%	100%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-136	5	80%	80%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-175	5	40%	80%

Tabelle Q

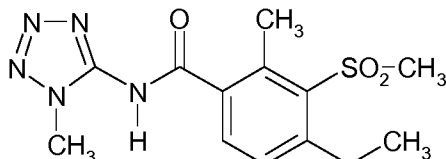
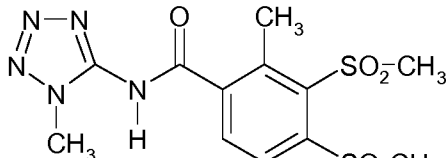
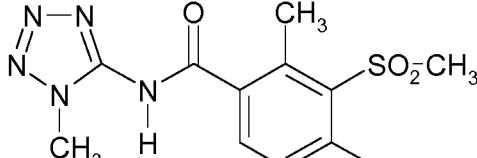
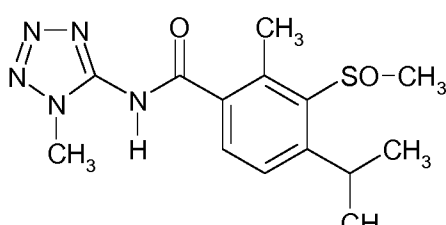
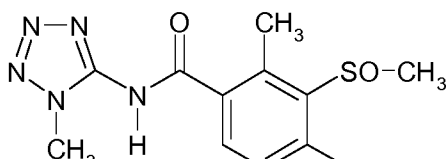
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ALOMY	AVEFA
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-012	5	60%	80%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-176	5	30%	10%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-110	5	20%	20%

Tabelle R

Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ALOMY	AVEFA
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-021	5	60%	40%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-175	5	0%	0%

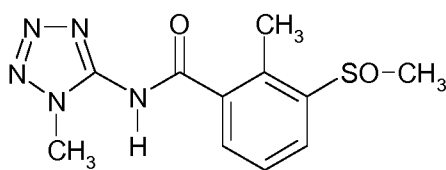
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ALOMY	AVEFA
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-079	5	10%	20%

Tabelle S

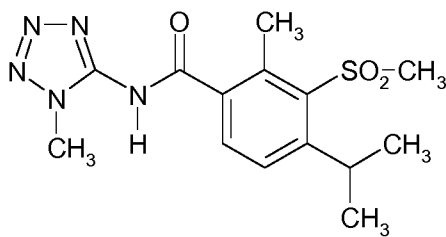
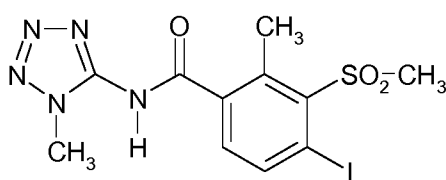
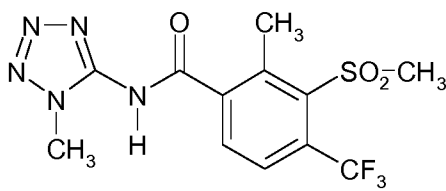
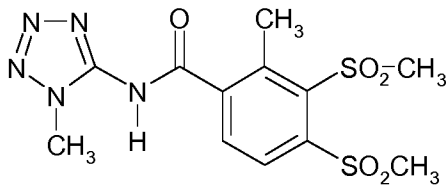
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ALOMY	AVEFA
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-022	5	60%	30%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-130	5	20%	0%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-137	5	30%	0%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-176	5	30%	10%

Tabelle T

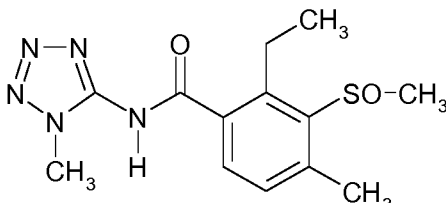
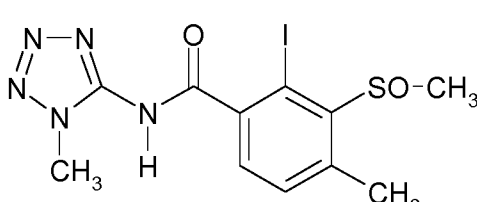
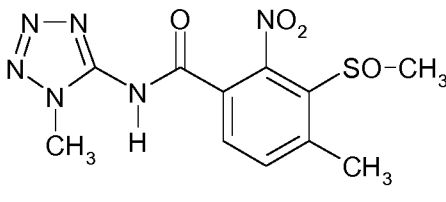
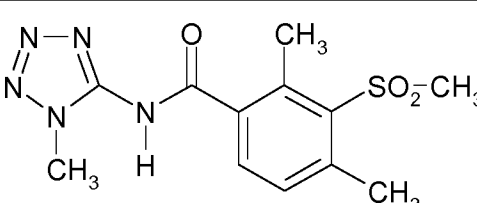
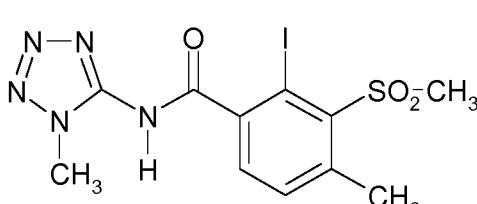
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ECHCG	SETVI
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-031	80	90%	80%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-790	80	40%	20%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-796	80	20%	0%

Tabelle U

Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen	
		ECHCG	SETVI
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-032	80	90%	60%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-791	80	60%	10%

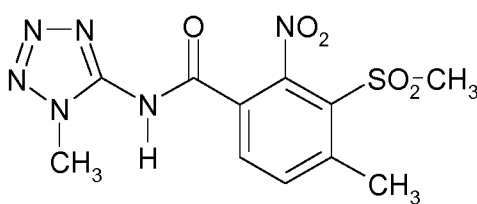
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-797	80	0%	0%
--	----	----	----

Tabelle V

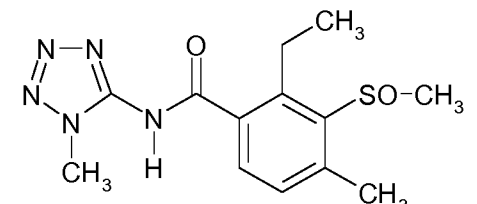
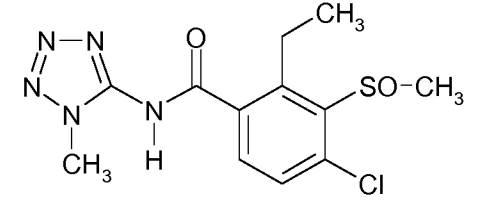
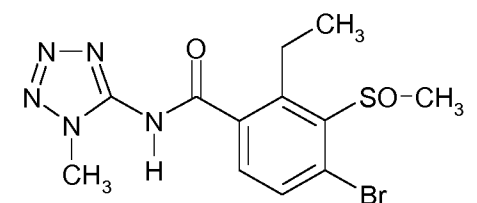
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen POLCO
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-041	5	60%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-501	5	20%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-503	5	20%

Tabelle W

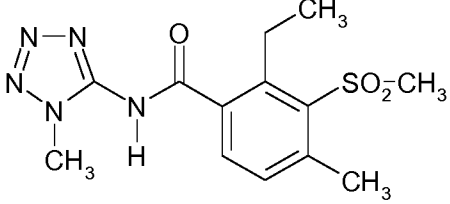
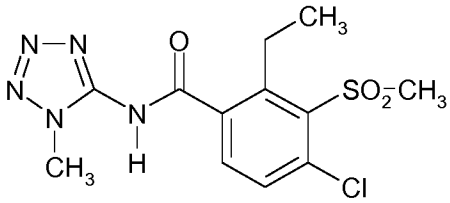
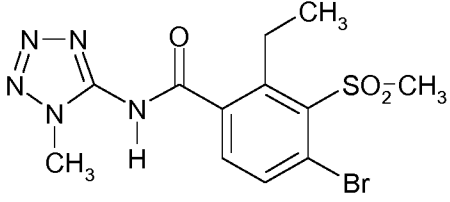
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen POLCO
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-042	20	70%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-192	20	50%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-504	20	40%

Tabelle X

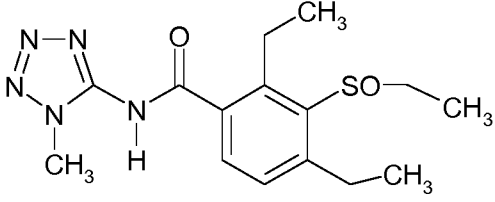
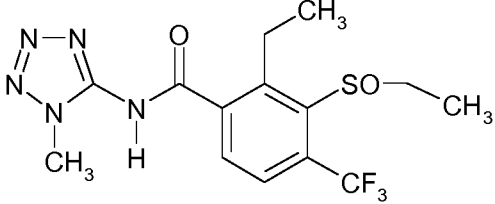
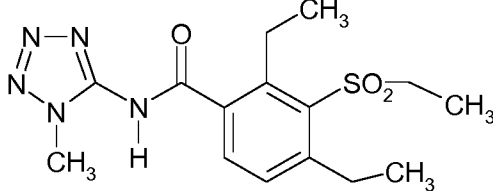
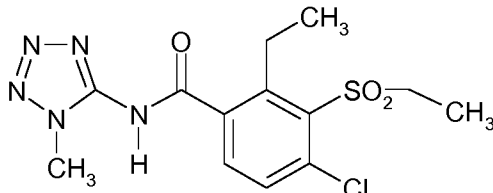
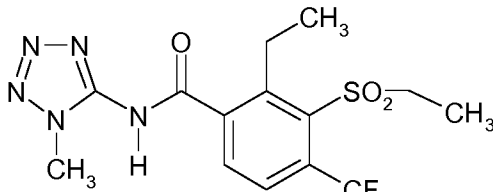
Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen POLCO
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-043	20	60%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-507	20	20%

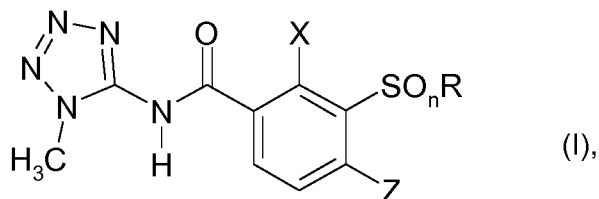
Tabelle Y

Verbindung	Dosierung [g/ha]	Wirkung gegen POLCO
 erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1-044	20	100%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-497	20	70%
 aus WO 2012/028579 A1 bekannte Verbindung Nr. 4-508	20	80%

Patentansprüche

1. N-(1-Methyltetrazol-5-yl)benzoesäureamide der Formel (I) oder deren Salze

5



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

10 X bedeutet (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl,

Z bedeutet (C₁-C₆)-Alkyl,

15 R bedeutet (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₆)-Alkyl-O-(C₁-C₆)-alkyl,

n bedeutet 1 oder 2.

2. N-(1-Methyltetrazol-5-yl)benzoesäureamide nach Anspruch 1, worin

20

X bedeutet Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl,

Z bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl,

25 R bedeutet Methyl, Ethyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl oder Methoxyethyl,

n bedeutet 1 oder 2.

3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an
30 mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2.

4. Herbizide Mittel nach Anspruch 3 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.

5. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß

5 Anspruch 1 oder 2 oder eines herbiziden Mittels gemäß Anspruch 3 oder 4 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschten Pflanzenwachstums appliziert.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 oder eines herbiziden Mittels gemäß Anspruch 3 oder 4 zur Bekämpfung unerwünschter

10 Pflanzen.

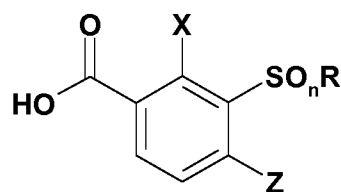
7. Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.

15

8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

9. Benzoessäuren der Formel (II),

20

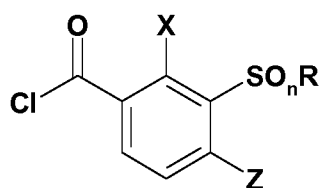


(II)

worin X, R, Z und n wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

25

10. Benzoessäurechloride der Formel (III)



(III)

30 worin X, R, Z und n wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/064486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D257/06 C07C317/44 C07C321/28 C07C323/56 A01N43/713
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D C07C A01N

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/124228 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 29 August 2013 (2013-08-29) Zusammenfassung; Ansprüche; Seite 25: Schema 9; Seite 28: Schema 13; Seiten 45-51, Tabelle 1: Beispiele 1-1, 1-45, 1-89 und entsprechende Synthesestufen. -----	1-10
X	WO 2012/028579 A1 (BAYER CROPS SCIENCE AG [DE]; BRAUN RALF [DE]; KOEHN ARNIM [DE]; VAN ALMS) 8 March 2012 (2012-03-08) cited in the application Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele; Seite 169: Verbindung Nr. 5-391; Seite 11, Zeilen 1-6; Seite 31, Zeile 10 bis Seite 32, Zeile 27. -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2015

Date of mailing of the international search report

27/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Weisbrod, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064486

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013124228 A1	29-08-2013	AR 090091 A1	15-10-2014
		CN 104125949 A	29-10-2014
		EP 2817296 A1	31-12-2014
		JP 2015508766 A	23-03-2015
		US 2015018209 A1	15-01-2015
		WO 2013124228 A1	29-08-2013

WO 2012028579 A1	08-03-2012	AR 082828 A1	09-01-2013
		AU 2011298424 A1	21-03-2013
		CA 2809487 A1	08-03-2012
		CN 103282354 A	04-09-2013
		CO 6670599 A2	15-05-2013
		DK 2611785 T3	25-08-2014
		EA 201390265 A1	30-08-2013
		EP 2611785 A1	10-07-2013
		ES 2503815 T3	07-10-2014
		HR P20140779 T1	07-11-2014
		JP 2013536817 A	26-09-2013
		KR 20130101506 A	13-09-2013
		PT 2611785 E	09-09-2014
		TW 201221059 A	01-06-2012
		UA 109150 C2	27-07-2015
		US 2012058892 A1	08-03-2012
		UY 33583 A	30-03-2012
		WO 2012028579 A1	08-03-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D257/06 C07C317/44 C07C321/28 C07C323/56 A01N43/713
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D C07C A01N

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2013/124228 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 29. August 2013 (2013-08-29) Zusammenfassung; Ansprüche; Seite 25: Schema 9; Seite 28: Schema 13; Seiten 45-51, Tabelle 1: Beispiele 1-1, 1-45, 1-89 und entsprechende Synthesestufen. -----	1-10
X	WO 2012/028579 A1 (BAYER CROPSOURCE AG [DE]; BRAUN RALF [DE]; KOEHN ARNIM [DE]; VAN ALMS) 8. März 2012 (2012-03-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele; Seite 169: Verbindung Nr. 5-391; Seite 11, Zeilen 1-6; Seite 31, Zeile 10 bis Seite 32, Zeile 27. -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Weisbrod, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013124228 A1	29-08-2013	AR 090091 A1	15-10-2014
		CN 104125949 A	29-10-2014
		EP 2817296 A1	31-12-2014
		JP 2015508766 A	23-03-2015
		US 2015018209 A1	15-01-2015
		WO 2013124228 A1	29-08-2013

WO 2012028579 A1	08-03-2012	AR 082828 A1	09-01-2013
		AU 2011298424 A1	21-03-2013
		CA 2809487 A1	08-03-2012
		CN 103282354 A	04-09-2013
		CO 6670599 A2	15-05-2013
		DK 2611785 T3	25-08-2014
		EA 201390265 A1	30-08-2013
		EP 2611785 A1	10-07-2013
		ES 2503815 T3	07-10-2014
		HR P20140779 T1	07-11-2014
		JP 2013536817 A	26-09-2013
		KR 20130101506 A	13-09-2013
		PT 2611785 E	09-09-2014
		TW 201221059 A	01-06-2012
		UA 109150 C2	27-07-2015
		US 2012058892 A1	08-03-2012
		UY 33583 A	30-03-2012
		WO 2012028579 A1	08-03-2012
