(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
19. Oktober 2017 (19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/178314 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 491/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/058189

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. April 2017 (06.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16165451.2 14. April 2016 (14.04.2016) EP

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

(72) Erfinder: **FENKL, Franz**; Krohbergweg 22, 63776 Mömbris (DE). **HELMKE, Hendrik**; Zum Morgengraben 22, 65835 Liederbach (DE). **REMBIAK, Andreas**; Hirschpfad 11, 65812 Bad Soden (DE). **ANGERMANN, Alfred**; Humboldtstr. 5, 65830 Kriftel (DE). **LEHR, Stefan**; Sulzbacher Str. 115, 65835 Liederbach (DE). **FISCHER, Reiner**; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). **BOJACK, Guido**; Hofäckerstr. 23, 65207 Wiesbaden-Naurod (DE). **DIETRICH, Hansjörg**; Bonifatiusstr. 1b, 65835 Liederbach (DE). **GATZWEILER, Elmar**; Am Nauheimer Bach 22, 61231 Bad Nauheim (DE). **ROSINGER, Christopher**; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; Alfred-Nobel-Str. 10, NRW, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

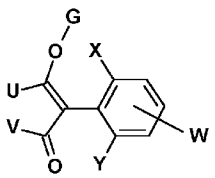
— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

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

(54) Title: ANELLATED 3-PHENYL TETRAMIC ACID DERIVATIVES HAVING A HERBICIDAL EFFECT

(54) Bezeichnung : ANELLIERTE 3-PHENYLTETRAMSÄURE-DERIVATE MIT HERBIZIDER WIRKUNG



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to new herbicidally active anellated 3-phenyl tetramic acid derivatives according to general formula (I) or agrochemically acceptable salts thereof, and the use of these compounds for controlling weeds and weed grasses in plant crops.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue herbizid wirksame anellierte 3-Phenyltetramsäure-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) oder agrochemisch akzeptable Salze davon, sowie die Verwendung dieser Verbindungen zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

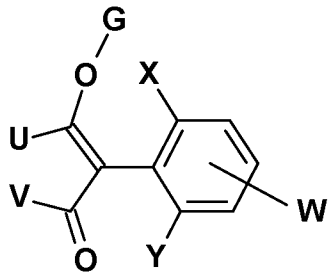
WO 2017/178314 A1

Anellierte 3-Phenyltetramsäure-Derivate mit herbizider Wirkung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere das der Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen sowie im Ziergartenbereich und zur generellen Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Umweltbereichen, in denen Pflanzenwuchs störend ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Siebenring-anellierten 3-Phenyltetramsäure-Derivaten der allgemeinen Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon,



(I)

sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als herbizide Mittel zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Hintergrund

Es ist bekannt, dass bestimmte 3-Phenyltetramsäure-Verbindungen herbizide, insektizide oder fungizide Eigenschaften besitzen, die beispielsweise in WO 2001/74770, WO 2006056281, WO 2006056282, WO 2005048710, WO 2005044791, DE 19603332, DE 19935963, US 5,811,374, WO 96/35664, WO 99/43649 oder WO 2010/102758 offenbart sind.

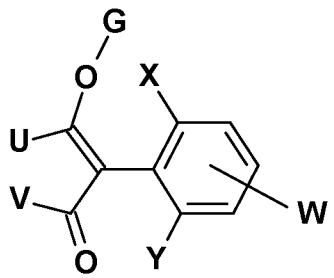
Weiterhin sind auch anellierte 4-Phenylpyrazoline beispielsweise in WO 99/47525 (Pinoxaden) beschrieben.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen weisen jedoch häufig eine nicht ausreichende herbizide Wirksamkeit und/oder eine nicht ausreichende Selektivität in Nutzpflanzenkulturen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Bereitstellung neuer Verbindungen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Detaillierte Beschreibung

Diese Aufgabe wird gelöst durch neue Siebenring-anellierte 3-Phenyltetramsäure-Derivate der allgemeinen Formel (I)



(I)

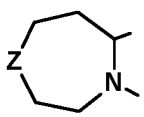
oder deren agrochemisch verträglichen Salze, in welchen

X Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen ist;

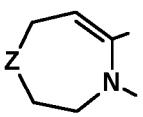
Y Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen ist;

W Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1-C_3-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, Hydroxy, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen substituiert sein kann;

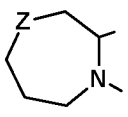
U und V jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1-T^4 bilden,



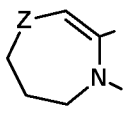
T^1



T^2



T^3



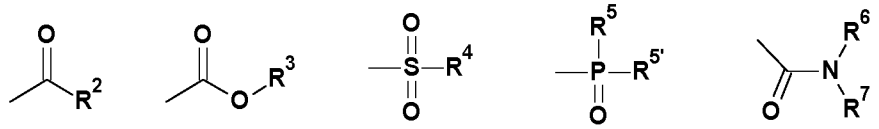
T^4

wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe $-S(O)_n-$ oder eine Gruppe $-N(OR^1)-$ steht und

n 0, 1 oder 2 ist;

R^1 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkanoyl ist;

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E ist, wobei L einer der folgenden Reste bedeutet



R^2 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl ist;

R^3 C_1-C_4-Alkyl ist;

R^4 C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Haloalkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Haloalkoxy, Nitro oder Cyano substituiert sein kann;

R^5 und $R^{5'}$ jeweils unabhängig voneinander Methoxy oder Ethoxy ist;

R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl ist oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6-, oder 7-gliedrigen Heterozyklus mit einem Sauerstoff- oder Schwefelatom bilden;

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion ist, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen C_1-C_5-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_7-Cycloalkyl ersetzt sind, die jeweils ein- oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy substituiert oder durch ein- oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein können, oder
ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion ist, beispielsweise Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU), oder
ein heterocyclisches Ammoniumkation ist, beispielsweise jeweils protoniertes Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, Pyrrol, Imidazol, Chinolin, Chinoxalin, 1,2-Dimethylimidazol, 1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat, oder
ein Sulfoniumion ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im Folgenden erläutert. Die übrigen Substituenten der allgemeinen Formel (I), welche nachfolgend nicht genannt werden, weisen die oben genannte Bedeutung auf.

Eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen

X bevorzugt Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen, und in welchem

X besonders bevorzugt Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogen ist.

Eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen

Y bevorzugt C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen, in welchem

Y besonders bevorzugt C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, oder Halogen ist.

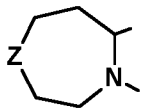
Eine dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen

W bevorzugt Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1-C_3-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen substituiert sein kann; und in welchem

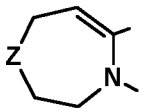
W besonders bevorzugt Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_3-Alkoxy, Methoxy-C_1-C_2-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_2-C_3-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl sowie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein kann.

Eine vierte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen

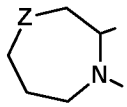
U und V bevorzugt jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1-T^4 bilden,



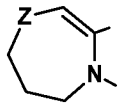
T^1



T^2



T^3



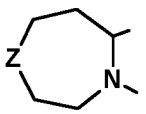
T^4

wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe -$S(O)_n$- oder eine Gruppe –$N(OR^1)$- steht,

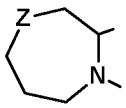
n 0, 1 oder 2, und

R^1 C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkanoyl ist; und in welchen

U und V besonders bevorzugt jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1 oder T^3 bilden,



T^1



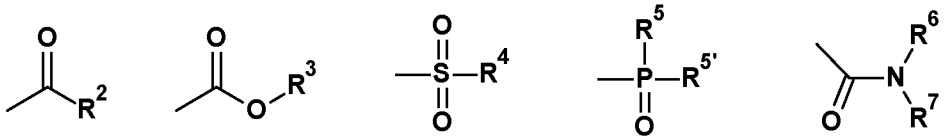
T^3

wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe -$S(O)_n$- oder eine Gruppe –$N(OCH_3)$ steht und

n 0, 1 oder 2 ist.

Eine fünfte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen

G bevorzugt Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E, wobei L einer der folgenden Reste ist



R^2 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl ist,

R^3 C_1-C_4-Alkyl ist,

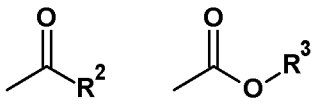
R^4 C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

R^5 und $R^{5'}$ Methoxy oder Ethoxy ist,

R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl ist, und

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion ist, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen C_1-C_5-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_7-Cycloalkyl ersetzt sind, oder
ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion ist, beispielsweise Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU) oder Cholin ist; und in welchen

G besonders bevorzugt Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E, wobei L einer der folgenden Reste ist

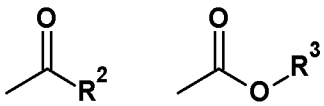


R^2 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl ist,

R^3 C_1-C_4-Alkyl ist, und

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen C_1-C_5-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_7-Cycloalkyl substituiert sind oder ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion, beispielsweise Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU) oder Cholin ist; und in welchen

G am meisten bevorzugt Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E, wobei L einer der folgenden Reste ist



R^2 C_1-C_4-Alkyl ist,

R^3 Methyl oder Ethyl ist, und

E Natrium, Kalium, ein Ionenäquivalent Calcium, Magnesium oder Aluminium ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die einzelnen bevorzugten, besonders bevorzugten und am meisten bevorzugten Bedeutungen für die Substituenten X, Y, W, U, V, G, R^1 bis R^7 und E beliebig miteinander zu kombinieren, wobei die Laufzahl n 0, 1 oder 2 ist. Das heißt, dass Verbindungen der allgemeinen Formel (I) von der vorliegenden Erfindung umfasst sind, in welchen beispielsweise der Substituent X eine bevorzugte Bedeutung aufweist und die Substituenten Y, und W die allgemeine Bedeutung aufweisen oder aber der Substituent X eine bevorzugte Bedeutung aufweist, der Substituent Y eine besonders bevorzugte bzw. eine am meisten bevorzugte Bedeutung aufweist und die übrigen Substituenten eine allgemeine Bedeutung aufweisen.

Zwei dieser Kombinationen der oben für die Substituenten X, Y, W, U, V, G, R^1 bis R^7 und E gegebenen Definitionen, die besonders bevorzugt sind, werden nachfolgend beispielhaft erläutert und jeweils als weitere Ausführungsformen offenbart:

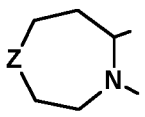
Eine sechste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen

X Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen ist,

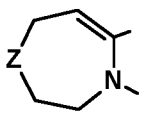
Y C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen ist,

W Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1-C_3-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen substituiert sein kann,

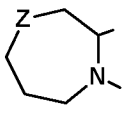
U und V jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1-T^4 bilden,



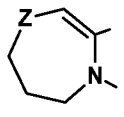
T^1



T^2



T^3



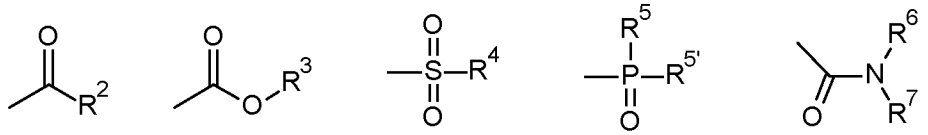
T^4

wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe -$S(O)_n$- oder eine Gruppe –$N(OR^1)$- steht,

n 0, 1 oder 2 ist,

R^1 C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkanoyl ist,

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E ist, wobei L einer der folgenden Reste ist:



R^2 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl ist,

R^3 C_1-C_4-Alkyl ist,

R^4 C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

R^5 und $R^{5'}$ Methoxy oder Ethoxy ist,

R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen,

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion ist, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen C_1-C_5-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_7-Cycloalkyl ersetzt sind, oder ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion, beispielsweise Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU) oder Cholin bedeutet.

Eine siebte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen

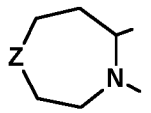
X Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogen ist,

Y C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, oder Halogen ist,

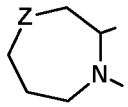
W Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_3-Alkoxy, Methoxy-C_1-C_2-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_2-C_3-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das

unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl sowie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein kann,

U und V jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1 oder T^3 bilden,



T^1

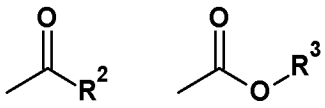


T^3

wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe $-S(O)_n-$ oder eine Gruppe $-N(OCH_3)$ steht und

n 0, 1 oder 2 ist.

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E, wobei L einer der folgenden Reste ist



R^2 C_1-C_4-Alkyl ist,

R^3 Methyl oder Ethyl ist, und

E Natrium, Kalium, ein Ionenäquivalent Calcium, Magnesium oder Aluminium ist.

In der allgemeinen Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln in der vorliegenden Erfindung können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino, sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; wobei mindestens eine Doppelbindung bzw. Dreifachbindung, vorzugsweise eine Doppelbindung bzw. Dreifachbindung ent-

halten ist. Alkenyl bedeutet z.B. Vinyl, Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z.B. Ethinyl, Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl und 1-Methyl-but-3-in-1-yl.
Cycloalkyl-Gruppen sind z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Die Cycloalkyl Gruppen können in bi- oder tri-cyclischer Form vorkommen.

Wenn Haloalkylgruppen und Haloalkylreste von Haloalkoxy, Haloalkenyl, Haloalkinyl u.a. angegeben sind, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 6 C-Atomen oder 2 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen oder bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen, sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt. Beispiele sind Difluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Trifluorallyl, 1-Chlorprop-1-yl-3-yl.

Alkylen-Gruppen sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen oder bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen, sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst, die jeweils geradkettig oder verzweigt sein können. Beispiele sind Methylen, Ethylen, n- und i- Propylen und n-, s-, i-, t-Butylen.

Hydroxyalkylgruppen sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen, sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Resten im Kohlenstoffgerüst, die jeweils geradkettig oder verzweigt sein können. Beispiele hierzu sind 1,2-Dihydroxyethyl und 3-Hydroxypropyl.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere durch Fluor und/oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. Monohaloalkyl (= Monohalogenalkyl), Perhaloalkyl, CF_3, CF_2Cl, CHF_2, CH_2F, CF_3CF_2, CH_2FCHCl, CCl_3, $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl; Haloalkoxy ist z.B. OCF_3, $OCHF_2$, OCH_2F, CF_3CF_2O, OCH_2CF_3 und OCH_2CH_2Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, vorzugsweise Phenyl.

Die Verbindungen der Formel (I) können Salze bilden. Salzbildung kann durch Einwirkung einer Base auf solche Verbindungen der Formel (I) erfolgen, die ein acides Wasserstoffatom tragen. Geeignete Basen sind beispielsweise organische Amine, wie Trialkylamine, Morpholin, Piperidin oder Pyridin sowie Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Natrium- und 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 (quaternäre) Ammoniumsalze, zum Beispiel mit Kationen der Formel $[NRR'R''R''']^+$, worin R bis R''' jeweils unabhängig voneinander einen organischen Rest, insbesondere Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkylaryl darstellen. Infrage kommen auch Alkylsulfonium- und Alkylsulfoxoniumsalze, wie (C_1-C_4)-Trialkylsulfonium- und (C_1-C_4)-Trialkylsulfoxoniumsalze.

Die Verbindungen der Formel (I) können durch Anlagerung einer geeigneten anorganischen oder organischen Säure, wie beispielsweise Mineralsäuren, wie beispielsweise HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4 oder HNO_3, oder organische Säuren, z. B. Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Milchsäure oder Salicylsäure oder Sulfonsäuren, wie zum Beispiel p-Toluolsulfonsäure, an eine basische Gruppe, wie z.B. Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Piperidino, Morpholino oder Pyridino, Salze bilden. Diese Salze enthalten dann die konjugierte Base der Säure als Anion.

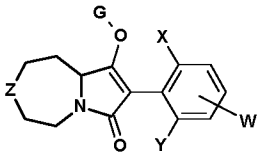
Geeignete Substituenten, die in deprotonierter Form, wie z.B. Sulfonsäuren oder Carbonsäuren, vorliegen, können innere Salze mit ihrerseits protonierbaren Gruppen, wie Aminogruppen bilden.

Vor allem aus den Gründen der höheren herbiziden Wirkung, besseren Selektivität und/oder besseren Herstellbarkeit sind erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren agrochemischen Salze oder quartären N-Derivate von besonderem Interesse, worin einzelne Reste eine der bereits genannten oder im Folgenden genannten bevorzugten Bedeutungen haben, oder insbesondere solche, worin eine oder mehrere der bereits genannten oder im folgenden genannten bevorzugten Bedeutungen kombiniert auftreten.

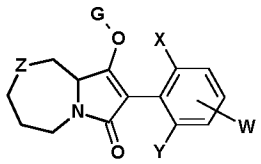
Die oben angeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der allgemeinen Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu deren Herstellung benötigten Ausgangs- und Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, als auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen vertauscht werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können, in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Tautomeren-, Isomeren- oder Enantiomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im Folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als auch gegebenenfalls Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren und tautomeren Verbindungen gemeint sind.

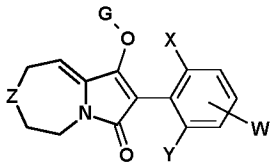
Unter Miteinbeziehung der oben beschriebenen Bedeutungen für die Gruppen T^1-T^4 umfasst die vorliegende Erfindung damit folgende Strukturtypen:



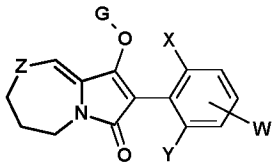
(I-1)



(I-2)



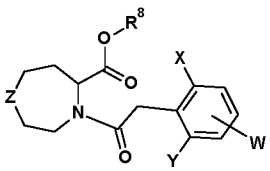
(I-3)



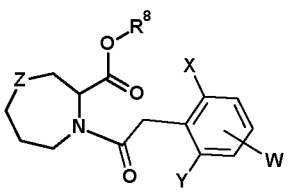
(I-4)

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erfolgt in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren, beispielsweise indem man,

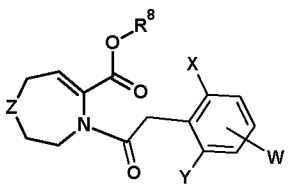
a) falls G für ein Wasserstoffatom steht, Vorstufen der allgemeinen Formeln (II-1 bis II-4)



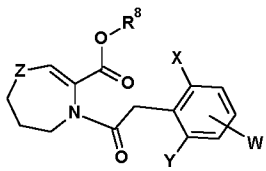
(II-1)



(II-2)



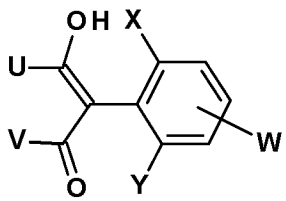
(II-3)



(II-4)

in denen W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und R^8 für C_1-C_4-Alkyl, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl oder für eine Amino-, C_1-C_4-Alkylamino- oder C_1-C_4-Dialkylaminogruppe steht , gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit einer geeigneten Base zur erfindungsgemäßen Verbindung der allgemeinen Formel (I) cyclisiert, oder

b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia)

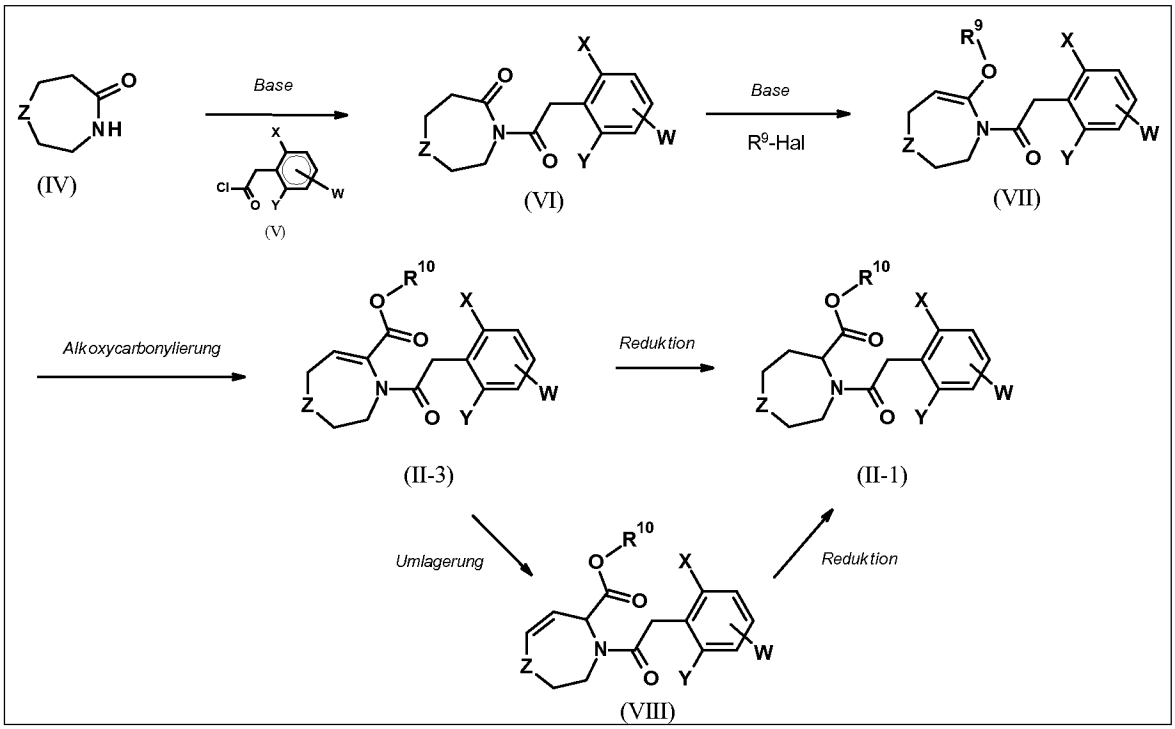
in welcher U, V, W, X und Y jeweils die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (III),

Hal-L (III)

in der L die oben angegebene Bedeutung hat und Hal für ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom oder für eine Sulfonsäuregruppe stehen kann, gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels sowie einer geeigneten Base, zur Reaktion bringt.

Die benötigten Vorstufen der allgemeinen Formel (II-1), (II-2), (II-3) und (II-4) können ebenfalls unter Verwendung literaturbekannter Syntheseverfahren hergestellt werden. In Schema 1 ist eine der möglichen Vorgehensweisen für die Herstellung der Vorstufen (II-1) und (II-3) skizziert, wobei die Synthese der Vorstufen (II-2) und (II-4) selbstredend in vollkommen analoger Weise erfolgen kann.

Schema 1



Dabei wird beispielhaft ein heterocyclisches Caprolactam der allgemeinen Formel (IV) mit einem Phenylessigsäurechlorid der allgemeinen Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Base zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) acyliert, wobei jeweils Z, X, Y und W die oben angegebene Bedeutung haben. Als Base eignen sich beispielsweise metallorganische Reagenzien wie n-Butyllithium, s-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid. Verbindungen des Typs (IV) sind bekannt oder können in Anlehnung an bekannte Verfahren hergestellt werden. Phenylessigsäuren bzw. deren Chloride mit der allgemeinen Formel (V), in der X, Y und W die oben angegebene Bedeutung haben, sind ebenfalls literaturbekannt.

Für einschlägige Methoden siehe unter anderem Kobunshi Kagaku 1970, 27 (297), 1-20 oder US 2771468 sowie eingangs zitierte Patentoffenlegungsschriften.

Für die Umsetzung der Zwischenstufe (VI) zu Verbindungen des Typs (VII), in denen X, Y, W und Z der oben beschriebenen Definition entsprechen und R^9 beispielsweise für eine Phosphonestergruppe wie etwa $-PO(OMe)_2$, $-PO(OEt)_2$ und $-PO(OC_6H_5)_2$ bzw. eine Sulfonestergruppe wie Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl stehen kann, ist gegebenenfalls die Anwesenheit einer geeigneten Base wie beispielsweise Kaliumhexamethyldisilazan, n-Butyllithium oder Lithiumdiisoproylamid von Vorteil. Die Durchführung solcher Reaktionen können ansonsten in enger Anlehnung an den Stand der Technik erfolgen. Einzelheiten sind beispielsweise in J. Org. Chem., 60(9), 2656-7; 1995 oder Bioorg & Med. Chemistry Letters, 17(21), 5872-5875; 2007); Eur. J. Org. Chem., (7), 1306-1317; 2013; Synlett, (6), 913-916; 2009 oder Chem. Commun. 16, 1757-1758; 1998 beschrieben.

Die für Verfahren a) benötigte Vorstufe der allgemeinen Formel (II-3) wird durch Alkoxycarbonylierung der Zwischenstufen mit der allgemeinen Formel (VII) erhalten. Solche Reaktionstechniken sind allgemein bekannt und können in Anlehnung an in der Literatur bekannte Methoden durchgeführt werden, siehe beispielsweise Eur. J. Org. Chem., (7), 1306-1317; 2013 oder Synlett, (6), 913-916; 2009.

Für die Reduktion von Vorstufen der allgemeinen Formel (II-3) zu den gegebenenfalls erwünschten Vorstufen mit der allgemeinen Formel (II-1) stehen ebenfalls eine Vielzahl von literaturbekannten Methoden bzw. Reduktionsmittel zur Verfügung. Naheliegend ist beispielsweise auch die katalytische Hydrierung mit gängigen Übergangsmetall-Katalysatoren wie beispielsweise Palladium oder Nickel in geeigneten Standardlösungsmitteln wie Methanol, Ethanol oder Essigsäureethylester.

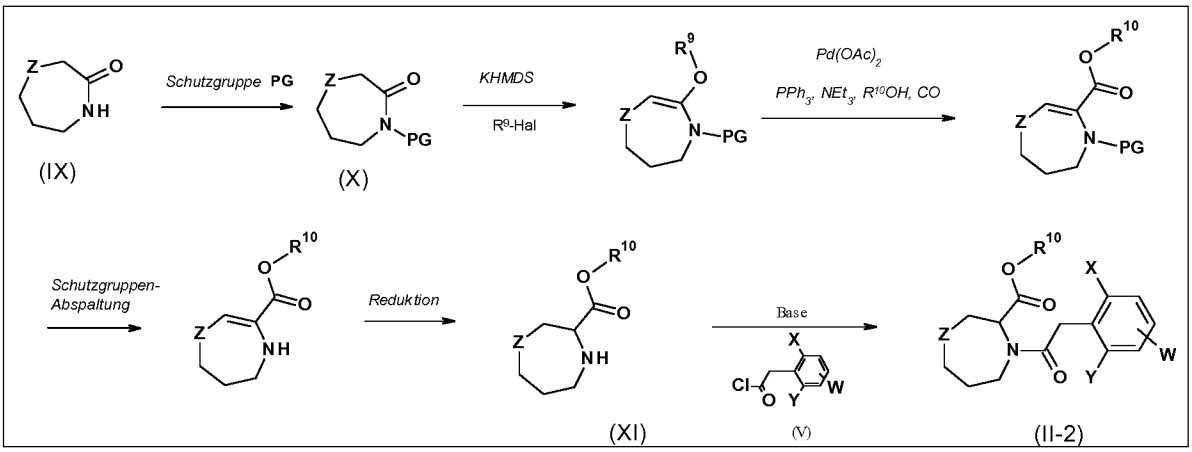
Mitunter kann es für den Ablauf der katalytischen Hydrierung von Vorteil sein, wenn die Zwischenstufe der allgemeinen Formel (II-3) zunächst mit einer geeignete Base in ihr Isomeres (VIII) umgewandelt und dieses dann der oben beschriebenen Reduktion unterworfen wird.

Die Umlagerung der Doppelbindung erfolgt durch Behandlung mit Basen, z.B. Kalium-tert-butylat, Kaliumhexamethyltdisilazid oder Lithiumdiisopropylamid, in einem inerten Lösungsmittel bevorzugt bei tiefen Temperaturen nach literaturbekannten Verfahren. Für weitere Details zu dieser Technik siehe beispielsweise J. Am. Chem. Soc., 108(23), 7373-7377; 1986; U.S. 6413448; Tetrahedron 55(12), 3791-3802; 199; Tetrahedron, 66(45), 8605-8614; 2010.

Alternativ kann die Herstellung der Vorstufen (II-1) bis (II-4) auch auf dem in Schema 2 für den Fall der Verbindungen (II-2) bzw. (II-4) skizzierten Weg erfolgen. Dabei werden Startmaterialien der allgemeinen Formel (IX), in denen Z die weiter oben angegebene Bedeutung besitzt, zunächst in Verbindungen der allgemeinen Formel (X) überführt, wobei PG für eine geeignete NH-Schutzgruppe

wie beispielsweise Benzyl, Benzyloxycarbonyl, Phenylcarbamoyl oder Formyl steht. Diese Zwischenstufen können dann analog zu der oben beschriebenen Methodik in die Verbindungen der allgemeinen Formel (II-2) und (II-4) umgewandelt werden.

Schema 2



Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) (und/oder deren Salze), im Folgenden zusammen als „erfindungsgemäße Verbindungen“ bezeichnet, 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 Sprossteile mit Knospen) oder die Fläche, auf der die Pflanzen wachsen (z.B. die Anbaufläche), ausgebracht werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Verbindungen z.B. im Vorsaat- (ggf. auch durch Einarbeitung in den Boden), Vorauflauf- oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden. Im Einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch 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, 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, 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, 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 Struktur und der ausgebrachten Aufwandmenge) hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch

Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Des Weiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativem 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 verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen gentechnisch oder durch konventionelle Mutagenese veränderter Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere 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, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt bezüglich transgener Kulturen ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen 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, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen 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-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,

- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).
- gentechnisch veränderte Kulturpflanzen mit neuen Inhalts- oder Sekundärstoffen z. B. neuen Phytoalexinen, die eine erhöhte Krankheitsresistenz verursachen (EPA 309862, EPA0464461)
- gentechnisch veränderte Pflanzen mit reduzierter Photorespiration, die höhere Erträge und höhere Stresstoleranz aufweisen (EPA 0305398).
- Transgene Kulturpflanzen, die pharmazeutisch oder diagnostisch wichtige Proteine produzieren („molecular pharming“)
- transgene Kulturpflanzen, die sich durch höhere Erträge oder bessere Qualitat 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 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 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-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 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. 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 DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codiereden 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, 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 jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h., sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

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

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen in transgenen Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Wuchsstoffe, wie z. B. 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, resistent sind.

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 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.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide zur Bekämpfung von Schadpflanzen in transgenen Kulturpflanzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auch solche Schadpflanzen, z.B. aus der Gruppe *Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Eriochloa, Leptochloa, Lolium, Ottochloa, Panicum, Pennisetum, Phalaris, Poa, Rottboellia, Setaria und/oder Sorghum* Unkräuter; *insbesondere Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Digitaria, Echinochloa, Eriochloa, Lolium, Panicum, Phalaris, Poa, Setaria* und/oder *Sorghum* Unkräuter bekämpft werden,

- die gegenüber einem oder mehreren das Enzym Acetyl-CoA-Carboxylase (ACCase) inhibierenden Herbiziden resistent sind. ACCase-inhibierende Herbizide sind u.a. Pinoxaden, Clodinafop-propargyl, Fenoxaprop-P-ethyl, Diclofop-methyl, Fluazifop-P-butyl, Haloxyfop-P-methyl, Quizalofop-P-ethyl, Propaquizafop, Cyhalofop-butyl, Clethodim, Sethoxydim, Cycloxydim, Tralkoxydim oder Butroxydim resistent sind;
- und/oder gegen Glyphosat resistent sind,
- und/oder gegen einem oder mehreren die Acetolactatsynthase (ALS) inhibierenden Herbiziden wie beispielsweise ein oder mehrere Sulfonylharnstoff-Herbizide (z.B. Iodosulfuron-methyl, Mesosulfuron-methyl, Tribenuron-methyl, Triasulfuron, Prosulfuron, Sulfosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Bensulfuron-methyl, Nicosulfuron, Flazasulfuron, Iofensulfuron, Metsulfuron-methyl, oder jeder andere Sulfonylharnstoff, der im „The Pesticide Manual", 15. Ausgabe (2009) oder 16. Ausgabe (2012), C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council offenbart ist und/oder einem oder mehreren Triazolopyrimidin Herbiziden (z.B. Florasulam, Pyroxsulam oder Penoxsulam) und/oder einem oder mehreren Pyrimidinyl-(thio oder oxy)-benzoat Herbiziden (z.B. Bispyribac-Natrium oder Pyriftalid) und/oder einem oder mehreren Sulfonylamino-carbonyltriazolinon Herbiziden (z.B. Thiencarbazon-methyl, Propoxycarbazone-Natrium oder Flucarbazone-Natrium) und/oder Imidazolinone Herbiziden (z.B. Imazamox) resistent sind.

Spezifische Beispiele für solche gegen ACCase- und/oder ALS-Inhibitoren und/oder Glyphosat-resistente Schadgräser sind unter anderem *Alopecurus myosuroides, Apera spica-venti, Avena fatua, Avena sterilis, Brachiaria decumbens, Brachiaria plantaginea, Digitatia horizontalis, Digitaria insularis, Digitaria sanguinalis, Echinochloa colona, Echinochloa crus-galli, Eleusine indica, Lolium multiflorum, Lolium rigidum, Lolium perenne, Phalaris minor, Phalaris paradoxa, Setaria viridis, Setaria faberi* oder *Setaria glauca.*

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gegen Schadpflanzen eingesetzt werden,

- die gegenüber einem oder mehreren ACCase inhibierenden Herbiziden (z.B. ausgewählt aus der obigen Liste) resistent sind und zwar zumindest teilweise aufgrund von Mutationen (z.B. Substitution) einer oder mehrerer Aminosäuren in der ACCase Targetsite der Schadpflanze (vgl. z.B. S.B. Powles und

Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, S. 317-347); und/oder

- die gegenüber Glyphosat resistent sind, und zwar zumindest teilweise aufgrund von Mutation (z.B. Substitution) einer oder mehrerer Aminosäuren auf der EPSPS Targetsite in dem betreffenenden Unkraut, auf das Glyphosat ausgerichtet ist; und/oder
- die gegenüber einem oder mehreren ALS-inhibierenden Herbiziden (z.B. ausgewählt aus der obigen Liste der ALS-inhibierenden Herbizide) resistent sind und zwar zumindest teilweise aufgrund von Mutationen (z.B. Substitution) einer oder mehrerer Aminosäuren in der ALS Targetsite in dem betreffenden Unkraut (vgl. z.B. S.B. Powles und Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, S. 317-347); und/oder
- die gegenüber einem oder mehreren ACCase-inhibierenden Herbiziden (z.B. ausgewählt aus der obigen Liste) und/oder gegen Glyphosat und/oder gegen ein oder mehrere ALS-inhibierende Herbizide (z.B. ausgewählt aus der obigen Liste) resistent sind und zwar zumindest teilweise durch eine metabolisch bedingte Herbizid-Resistenz, z. B. zumindest teilweise durch einen Cytochrome P450-vermittelten Metabolismus (vgl. z.B. S.B. Powles und Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, S. 317-347).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, 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.

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 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), 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.

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.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Geeignete Safener sind z.B. Mefenpyr-diethyl, Cyprosulfamid, Isoxadifen-ethyl, Cloquintocet-mexyl und Dichlormid.

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, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2' dinaphthylmethan 6,6' disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures 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.

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 Calzium Salze wie Ca Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykol-ester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid Ethylenoxid Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

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

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

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

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, 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 - gewünschten falls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

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

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

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

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

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew. %, der Rest zu 100 Gew. % besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew. % betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten

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

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen 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.

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

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 Stoffen verdünnt.

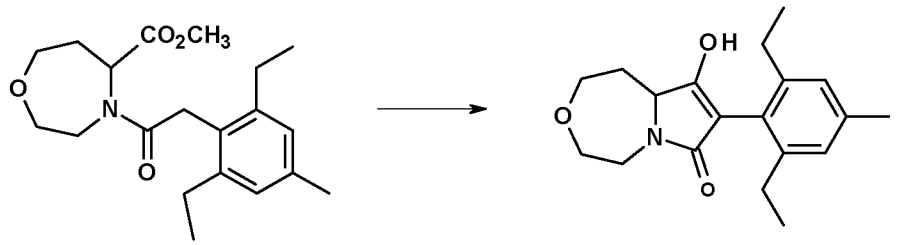
Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen:

A. Chemische Beispiele

Beispiel Ia-1-3

8-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-9-hydroxy-1,4,5,9a-tetrahydropyrrolo[1,2-d][1,4]oxazepin-7(2H)-on

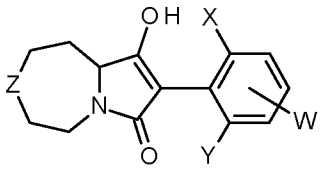


Beispiel Ia-1-3

0,4 g (3,6 mmol) Kalium-tert-butylat werden in 12 mL DMF gelöst und innerhalb von 60 min bei 70 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0,50 g (1,4 mmol) Methyl-4-[(2,6-diethyl-4-methylphenyl)acetyl]-1,4-oxazepan-5-carboxylat in 12 mL DMF versetzt. Man rührt 10 min bei 70 °C nach und verfolgt den Reaktionsverlauf über HPLC-Kontrolle. Nachfolgend wird mit 100 mL Eiswasser verrührt und mit 2N Salzsäure auf pH =1 gestellt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 15 mL Wasser und 100 ml Dichlormethan verrührt und die organische Phase abgetrennt. Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt 0.43 g der Titelverbindung.

Analog zu Beispiel Ia-1-3 wurden folgende erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt:

Tabelle 1



Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-DMSO)
Ia-1-1	O	Me	4-Me	Me	δ = 1.80 (mc, 1H), 2.02 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.23 (mc, 1H), 3.19 (mc, 1H), 3.55-3.79 (m, 5H), 4.30 (mc, 1H), 6.83 (s, 2H), 10.80 (s, br, 1H)
Ia-1-2	O	Me	4-Me	Et	δ = 1.08 (mc, 3H), 1.82 (mc, 1H), 2.02 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.22 (mc, 1H), 2.38 (mc, 2H), 3.20 (mc, 1H), 3.50-3.80 (m, 5H), 4.31 (mc, 1H), 6.85 (mc, 2H), 10.79 (s, br, 1H)
Ia-1-3	O	Et	4-Me	Et	δ = 1.00 (mc, 6H), 1.81 (mc, 1H), 2.23 (mc, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.32 (mc, 2H), 3.20 (mc, 1H), 3.51-3.80 (m, 5H), 4.32 (mc, 1H), 6.88 (mc, 2H), 10.75 (s, br, 1H)
Ia-1-4	O	Et	4-H	Me	δ = 1.01 (mc, 3H), 1.82 (mc, 1H), 2.09 (mc, 3H), 2.25 (mc, 1H), 2.40 (mc, 2H), 3.21 (mc, 1H), 3.55-3.80 (m, 5H), 4.32 (mc, 1H), 7.03 (mc, 2H), 7.12 (mc, 1H), 10.85 (s, br, 1H)
Ia-1-5	O	H	4-Me	MeO	δ = 1.70 (mc, 1H), 2.17-2.23 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 3.20 (mc, 1H), 3.60-3.79 (m, 5H), 3.70 (s, 3H), 4.23 (mc, 1H), 6.72 (d, 1H), 6.80 (s, 1H), 7.08 (d, 1H), 10.40 (s, br, 1H)
Ia-1-6	O	Et	4-Cl	MeO	δ = 1.02 (mc, 3H), 1.70-1.85(m, 1H), 2.16-2.25 (m, 1H), 2.42 (mc, 2H), 3.20 (mc, 1H), 3.50-3.78 (m, 5H), 3.68 (mc, 3H), 4.29 (mc, 1H), 6.89 (mc, 2H)
Ia1-7	O	Et	4-Cl	EtO	δ = 1.02 (dt, 3H), 1.21 (t, 3H), 2.18-2.25 (m, 1H), 2.44 (q, 2H), 3.20-3.26 (m, 1H), 3.49-3.98 (m, 8H), 4.27-4.28 (m, 1H), 6.84-6.88 (m, 2H)
Ia-1-8	O	Cl	4-Me	MeO	δ = 1.80 (mc, 1H),2.19 (mc, 1H), 2.30 (s, 3H), 3.18 (mc, 1H), 3.53-3.75 (m, 5H), 3.70 (mc, 3H), 4.28 (mc, 1H), 6.80 (mc, 1H), 6.88 (mc, 1H), 10.88 (s, br, 1H)
Ia-1-9	O	Me	4-Br	Me	δ = 1.79-1.83 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.23-2.27 (m, 1H), 3.19-3.24 (m, 1H), 3.58-3.76 (m, 5H), 4.35 (mc, 1H), 7.26 (s, 1H)
Ia-1-10	O	Et	4-Br	Me	δ = 1.02 (dt, 3H), 1.80 (mc, 1H), 2.08 (d, 3H), 2.25 (mc, 1H), 2.43 (q, 2H), 3.22 (mc, 1H), 3.50-3.76 (m, 5H), 7.25 (d, 2H), 7.95 (s, 1H)
Ia-1-11	O	Et	4-Br	Et	δ = 1.03 (dt, 6H), 1.80 (mc, 1H), 2.25 (mc, 1H), 2.41 (q, 4H), 3.24 (mc, 1H), 3.65-3.77 (m, 5H), 4.36 (mc, 1H), 7.26 (s, 2H), 7.95 (s, 1H)

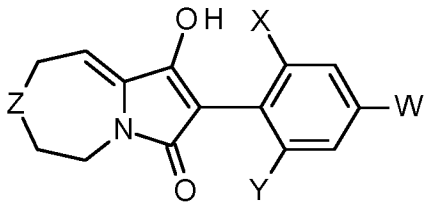
Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-DMSO)
Ia-1-12	O	Me	4-Me	Br	
Ia-1-13	O	Et	4-Me	Br	δ = 1.03 (dt, 3H), 1.84-1.99 (m, 1H), 1.21-1.25 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.42 (q, 2H), 3.19-3.23 (m, 1H), 3.54-3.76 (m, 5H), 4.32 (t, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.31 s, 1H)
Ia-1-14	O	Me	4-Me	Cl	
Ia-1-15	O	Et	4-Me	Cl	
Ia-1-16	O	Me	4-C≡CMe	Me	δ = 1.78-1.90 (m, 1H), 2.01 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.23-2.30 (m,1H), 3.19 -3.22 (m, 1H), 3.58-3.76 (m, 5H), 4.34 (mc, 1H), 7.07 (s, 2H)
Ia-1-17	O	Et	4-C≡CMe	Me	δ = 1.03 (dt, 3H), 1.75-1.8 6 (m, 1H), 2.23-2.30 (m, 1H), 2.41 (q, 2H), 3.20-3.31 (m, 1H), 3.58-3.76 (m, 5H), 4.34 (t, 1H), 7.07 (d, 2H)
Ia-1-18	O	Et	4-C≡CMe	Et	δ = 1.03 (dt, 6H), 1.82 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.25 (mc, 1H), 2.39 (q, 4H), 3.21 (mc, 1H), 3.56-3.78 (m, 5H), 4.36 (mc, 1H), 7.10 (s, 2H)
Ia-1-19	O	Me	4-C≡CMe	OMe	δ = 1.75-1.1.83 (m, 1H), 1.91(s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.20-2.32 (m, 1H), 3.16-3.21 (m, 1H), 3.59-3.73 (m, 5H), 4.27-4.30 (m, 1H), 6.79-6.86 (m, 2H)
Ia-1-20	O	Et	4-C≡CMe	OMe	
Ia-1-21	O	MeO	4-C≡CMe	F	
Ia-1-22	O	MeO	4-C≡CMe	MeO	
Ia-1-23	O	MeO	4-C≡CMe	H	
Ia-1-24	O	MeO	4-C≡CMe	Cl	δ = 1.78-1.86 (m, 1H), 1.91 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.18-2.25 (m, 1H), 3.15-3.22 (m, 1H), 3.61-3.74 (m, 5H), 4.30 (t, 1H), 6.96-7.06 (m, 2H)
Ia-1-25	O	Me	4-OCH_2CF_3	Me	δ = 1.75-1.88 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.20-2.39 (m, 1H), 3.20-3.32 (m, 1H), 3.59-3.76 (m, 5H), 4.32 (dt, 1H), 4.71 (q, 2H), 6.76 (s, 2H)
Ia-1-26	O	Et	4-OCH_2CF_3	Me	δ = 1.09 (dt, 3H), 1.78-1.85 (m, 1H), 2.05 (d, 3H), 2.20-2.28 (m, 1H), 2.35 (q, 2H), 3.17-3.22 (m, 1H), 3.54-3.78 (m, 5H), 4.34 (mc, 1H), 4.73 (q, 2H), 6.76 (d, 2H)
Ia-1-27	O	Et	4-OCH_2CF_3	Et	δ = 1.01 (dt, 6H), 1.80-1.85 (m, 1H), 2.22-2.26 (m, 1H), 2.39 (q, 4H), 3.19-3.24 (m, 1H), 3.53-3.77 (m, 5H), 4.33 (mc, 1H), 4.75 (q, 2H), 6.76 (s, 2H)
Ia-1-28	O	Br	4-Cl	Et	
Ia-1-29	O	MeO	4-Me	Me	
Ia-1-30	O	Me	4-(4-ClC_6H_4)	Me	
Ia-1-31	O	Me	4-(4-ClC_6H_4)	F	
Ia-1-32	O	Me	4-(4-ClC_6H_4)	Cl	
Ia-1-33	O	Me	4-(4-FC_6H_4)	Me	

Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-DMSO)
Ia-1-34	O	Me	4-(4-FC_6H_4)	F	
Ia-1-35	O	Me	4-(4-FC_6H_4)	Cl	
Ia-1-36	O	MeO	4-(4-ClC_6H_4)	Me	
Ia-1-37	O	MeO	4-(4-ClC_6H_4)	F	
Ia-1-38	O	MeO	4-(4-ClC_6H_4)	Cl	
Ia-1-39	O	MeO	4-(4-FC_6H_4)	Me	
Ia-1-40	O	MeO	4-(4-FC_6H_4)	F	
Ia-1-41	O	MeO	4-(4-FC_6H_4)	Cl	
Ia-1-42	O	Me	5-(4-ClC_6H_4)	H	
Ia-1-43	O	Me	5-(4-FC_6H_4)	H	
Ia-1-44	O	MeO	5-(4-ClC_6H_4)	H	
Ia-1-45	O	MeO	5-(4-FC_6H_4)	H	
Ia-1-46	O	F	5-(4-ClC_6H_4)	H	
Ia-1-47	O	F	5-(4-FC_6H_4)	H	
Ia-1-48	O	Cl	5-(4-ClC_6H_4)	H	
Ia-1-49	O	Cl	5-(4-FC_6H_4)	H	
Ia-1-50	O	Br	5-(4-BrC_6H_4)	H	
Ia-1-51	O	Br	5-(4-ClC_6H_4)	H	
Ia-1-52	O	Br	5-(4-FC_6H_4)	H	

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-DMSO)
Ia-2-1	O	Me	Me	Me	δ = 1.63 (mc, 2H), 2.05 (s, 6H), 2.23 (mc, 5H), 3.39 (t, 2H), 3.57 (t, 2H), 4.45 (br s, 1H), 6.88 (s, 2H), 10.92 (br s, 1H)
Ia-2-2	O	Et	Me	Et	δ = 1.00 (t, 6H), 1.64 (quint, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.34 (mc, 4H), 3.38 (mc, 2H), 3.58 (mc, 2H), 4.44 (mc, 1H), 4.90 (s, 1H), 5.08 (s, 1H), 6.90 (s, 2H)

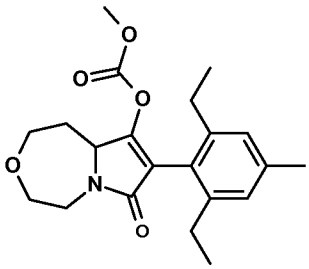
Tabelle 3



Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-DMSO)
Ia-3-1	O	Me	Me	Me	δ = 2.05 (s, 6H), 2.24 (s, 3H), 3.67 (mc, 2H), 3.86 (mc, 2H), 4.44 (d, 2H), 6.64 (mc, 1H), 6.88 (s, 2H), 10.91 (br s, 1H)
Ia-3-2	O	Me	Me	Et	δ = 1.01 (t, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.37 (q, 2H), 3.68 (mc, 2H), 3.86 (mc, 2H), 4,54 (d, 2H), 5.63 (mc, 1H), 6.89 (s, 2H), 10.89 (s, 1H)
Ia-3-3	O	Et	Me	Et	δ = 1.01 (t, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.35 (q, 4H), 3.67 (mc, 2H), 3.86 (mc, 2H), 4.45 (d, 2H), 5.63 (mc, 1H), 6.91 (s, 2H), 10.88 (s, 1H)
Ia-3-4	O	Et	Cl	MeO	δ = 1.03 (t, 3H), 2.39 (q, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.85 (mc, 2H), 4.44 (d, 2H), 5.61 (mc, 1H), 6.92 (s, 2H), 10.90 (s, 1H)
Ia-3-5	O	Cl	Me	MeO	δ = 2.29 (s, 3H), 3.65 (mc, 2H), 3.70 (s, 2H), 3.84 (mc, 2H), 4.43 (d, 2H), 5.60 (mc, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.91 (s, 1H)
Ia-3-6	O	Me	Br	Me	δ = 2.03 (s, 6H), 3.67 (mc, 2H), 3.86 (d, 2H), 6.68 (mc, 1H), 7.30 (s, 2H), 11.12 (s, 1H)

Beispiel Ib-1-1:

8-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-7-oxo-1,2,4,5,7,9a-hexahydropyrrolo[1,2-d][1,4]oxazepin-9-yl-methylcarbonat

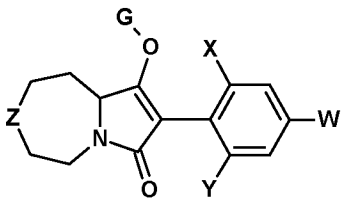


Ib-1-1

0,32 g (1,01 mmol) 8-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-9-hydroxy-1,4,5,9a-tetrahydropyrrolo[1,2-d][1,4]oxazepin-7(2H)-on (Beispiel Ia-1-3) werden in 30 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 0.41 g (4,1 mmol) Triethylamin versetzt. Bei Raumtemperatur werden 0,11 g (1,1 mmol) Chlorameisensäuremethylester zugegeben und 20 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nachfolgend werden 10 mL Wasser zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Trocknen (Natriumsulfat), Abdestillieren des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel liefert 0,31 g der Zielverbindung als hellgelbes Öl.

Analog zu Beispiel Ib-1-1 wurden folgende erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt:

Tabelle 4



Beispiel Nr.	G	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-1-1	$-CO_2CH_3$	O	Et	Me	Et	δ = 1.12 (mc, 6H), 1.90 (mc, 1H), 2.23 (mc, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.36-2.52 (mc, 4H), 3.40 (mc, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.75-3.92 (m, 4H), 4.15 (mc, 1H), 4.88 (mc, 1H), 6.91 (mc, 2H)
Ib-1-2	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Me	Et	δ = 1.12 (mc, 6H), 1.25 (t, 3H), 1.91(mc, 1H), 2.23 (mc, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.35-2.55 (mc, 4H), 3.41 (mc, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.78-3.91 (m, 4H), 4.10-4.22 (m, 3H), 4.89 (mc, 1H), 6.91 (mc, 2H)
Ib-1-3	tBuCO-	O	Et	Me	Et	δ = 1.06 (s, 9H), 1.10 (mc, 6H), 1.87 (mc, 1H), 2.25 (mc, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.35-2.53 (mc, 4H), 3.78-3.93 (m, 4H), 4.83 (mc, 1H), 6.88 (mc, 2H)
Ib-1-4	CH_3CO-	O	Et	Me	Et	δ = 1.10 (mc, 6H), 2.30 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.88 (mc, 1H), 6.92 (mc, 2H)
Ib-1-5	$-CO_2CH_2CH_2OCH_3$	O	Et	Me	Et	δ = 1.11(t, 3H), 1.13 (t, 3H), 1.80-1.90 (m, 1H), 2.18-2.27 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.44 (mc, 4H), 2.61 (q, 2H), 3.23 (s, 3H), 3.42 (dd, 1H), 3.55 (q, 2H), 3.77-3.88 (m, 4H), 4.10-4.19 (m, 1H), 4.90 (dd, 1H), 6.92 (s, 2H)
Ib-1-6	$-CO_2CH_3$	O	Et	Me	Me	δ = 1.11 (t, 3H), 1.91 (mc, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.25 (mc, 1H), 2.29 (s, 3H), 2.38-2.55 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 4.81 (mc, 1H), 6.90 (mc, 2H)
Ib-1-7	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Me	Me	δ = 1.11(mc, 3H), 1.23 (mc, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.25 (mc, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.38-2.53 (m, 2H), 3.78-3.92 (m, 3H), 4.10-4.20 (m, 2H), 4.79 (mc, 1H), 6.92 (mc, 2H)

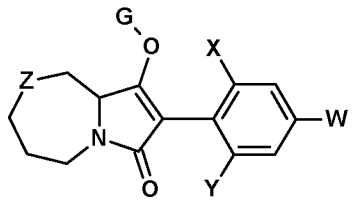
Beispiel Nr.	G	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-1-8	tBuCO-	O	Et	Me	Me	δ = 1.07 (s, 9H), 1.10 (mc, 3H), 2.21(s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.33-2.52 (mc, 2H), 3.40 (mc, 1H), 3.76-3.90 (m, 4H), 4.10-4.20 (m, 2H), 4.81 (mc, 1H), 6.90 (mc, 2H)
Ib-1-9	CH_3CO-	O	Et	Me	Me	δ = 1.10 (mc, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.12 (d, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.38-2.55 (mc, 4H), 3.75-3.92 (m, 4H), 4.81 (mc, 1H), 6.91 (mc, 2H)
Ib-1-10	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Me	Me	Me	δ = 1.23 (mc, 3H), 1.93 (mc, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 3.40 (mc, 1H), 4.13 (mc, 2H), 4.79 (mc, 1H), 6.88 (s, 2H)
Ib-1-11	tBuCO-	O	Me	Me	Me	δ = 1.09 (s, 9H), 2.12 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 3.40 (mc, 3H), 4.13 (mc, 1H), 4.80 (mc, 1H), 6.84 (mc, 2H)
Ib-1-12	CH_3CO-	O	Me	Me	Me	δ = 1.88 (mc, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.40 (mc, 1H), 3.75-3.90 (m, 4H), 4.76 (mc, 1H), 6.88 (s, 2H)
Ib-1-13	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Me	H	Et	δ = 1.12 (t, 3H), 1.22 (t, 3H), 1.95 (mc, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.28 (mc, 1H), 2.50 (mc, 2H), 4.18 (mc, 3H), 4.81 (mc, 1H), 7.10 (mc, 2H), 7.21 (mc, 1H)
Ib-1-14	tBuCO-	O	Me	H	Et	δ = 1.07 (s, 9H), 1.12 (t, 3H), 2.18 (d, 3H), 4.15 (mc, 1H), 4.75 (mc, 1H), 7.00-7.19 (m, 3H)
Ib-1-15	CH_3CO-	O	Me	H	Et	δ = 1.11 (mc, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.18 (d, 3H), 4.81 (mc, 1H), 7.10 (mc, 2H), 7.22 (mc, 1H)
Ib-1-16	-CO_2CH_3	O	Et	Cl	OMe	δ = 1.11 (mc, 3H), 2.50 (mc, 2H), 3.40 (mc, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.12 (mc, 1H), 4.80-4.88 (m, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.89 (s, 1H)
Ib-1-17	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Cl	OMe	δ = 1.12 (mc, 3H), 1.27 (mc, 3H), 2.50 (mc, 2H), 4.17 (mc, 2H), 4.80-4.86 (m, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.90 (s, 1H)
Ib-1-18	tBuCO-	O	Et	Cl	OMe	δ = 1.12 (s, 9H), 3.73 (d, 3H), 4.74-4.85 (m, 1H), 6.70 (mc, 1H), 6.88 (mc, 1H)
Ib-1-19	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Cl	EtO	δ = 1.12 (t, 3H), 1.30 (mc, 6H), 1.82-2.05 (m, 1H), 2.20-2.30 (m, 1H), 2.50 (mc, 2H), 3.31-3.43 (m, 1H), 3.72-4.22 (m, 9H), 4.76-5.30 (m, 1H), 6.71 (d, 1H), 6.88 (s, 1H)
Ib-1-20	tBuCO-	O	Et	Cl	EtO	δ = 1.10 (mc, 9H), 1.30 (dt, 3H), 1.75-1.98 (m, 1H), 2.12-2.25 (m, 1H), 2.45-2.64 (m, 4H), 3.32-3.43 (m, 1H), 3.71-3.97 (m, 5H), 4.11-4.16 (m, 1H), 4.75-4.92 (m, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.88 (d, 1H)
Ib-1-21	-CO_2CH_3	O	Cl	Me	OMe	δ = 1.99 (mc, 1H), 2.22 (mc, 1H), 2.31 (s, 3H), 3.77 (d, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.82-4.88 (m, 1H), 6.62 (s, 1H), 6.88 (mc, 1H)
Ib-1-22	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Cl	Me	OMe	δ = 1.26 (mc, 3H), 2.31 (s, 3H), 3.82 (d, 3H), 4.10-4.25 (m, 3H), 6.61 (s, 1H), 6.89 (mc, 1H)

Beispiel Nr.	G	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-1-23	tBuCO-	O	Cl	Me	OMe	δ = 1.18 (s, 9H), 2.32 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.80 (mc, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.88 (s, 1H)
Ib-1-24	CH_3CO-	O	Cl	Me	OMe	δ = 2.25 (d, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.38 (mc, 1H), 3.80 (d, 3H), 4.11 (mc, 1H), 4.80-4.90 (m, 1H), 6.65 (mc, 1H), 6.85 (mc,1H)
Ib-1-25	-CO_2CH_3	O	H	Me	OMe	δ = 1.90 (mc, 1H), 2.21 (mc, 1H), 2.35 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.70 (mc, 1H), 6.71 (s, 1H), 6.83 (d, 1H), 7.40 (d, 1H)
Ib-1-26	-$CO_2CH_2CH_3$	O	H	Me	OMe	δ = 1.28 (t, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 4.20 (q, 2H), 4.68 (mc, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.82 (d, 1H), 7.40 (d, 1H)
Ib-1-27	tBuCO-	O	H	Me	OMe	δ = 1.20 (s, 9H), 2.36 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 4.76 (mc, 1H), 6.70 (s. 1H), 6.82 (d, 1H), 7.27 (d, 1H), 6.70 (s. 1H), 6.82 (d, 1H); 7.27 (d, 1H)
Ib-1-28	CH_3CO-	O	H	Me	OMe	δ = 2.19 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 4.72 (mc, 1H), 6.72 (s. 1H), 6.82 (d, 1H), 7.37 (d, 1H)
Ib-1-29	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Me	Br	Me	δ = 1.24 (t, 3H), 1.90-1.95 (m, 1H), 2.17 (s, 6H), 2.25-2.30 (m, 1H), 3.38-3.44 (m, 1H), 3.67-3.93 (m, 4H), 4.16 (mc, 3H), 4.76 (dd, 1H), 7.22 (s, 2H)
Ib-1-30	tBuCO-	O	Me	Br	Me	
Ib-1-31	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Br	Me	
Ib-1-32	tBuCO-	O	Et	Br	Me	
Ib-1-33	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Br	Et	
Ib-1-34	tBuCO-	O	Et	Br	Et	
Ib-1-35	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Me	Me	Cl	
Ib-1-36	tBuCO-	O	Me	Me	Cl	
Ib-1-37	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Me	Cl	
Ib-1-38	tBuCO-	O	Et	Me	Cl	
Ib-1-39	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Br	Me	Br	
Ib-1-40	tBuCO-	O	Br	Me	Br	
Ib-1-41	-$CO_2CH_2CH_3$	O	Et	Me	Br	δ = 1.12 (dt, 3H), 1.28 (dt, 3H), 1.85-1.92 (m, 1H), 2.00-2.10 (m, 1H), 2.23-2.8 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.47-2.57 (m, 2H), 3.38-3.46 (m, 1H), 3.79-3.90 (m, 4H), 4.11-4.25 (m, 3H), 4.90 (dt, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.29 (s, 1H)
Ib-1-42	tBuCO-	O	Et	Me	Br	δ = 1.12 (mc, 9H), 1.80-2.05 (m, 1H), 2.14-2.19 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.55 (mc, 3H), 3.35-3.48 (m, 1H), 3.78-3.90 (m, 4H), 4.10-4.16 (m, 1H), 4.80-4.95 (m, 1H), 7.00 (s, 1H)

Beispiel Nr.	G	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-1-43	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Me	C≡CMe	Me	δ = 1.26 (t, 3H), 1.91-1.96 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.24-2.29 (m, 1H), 3.37-3.43 (m, 1H), 3.79-3.91 (m, 5H), 4.14 (q, 2H), 4.76 (mc, 1H), 7.10 (s, 2H)
Ib-1-44	tBuCO-	O	Me	C≡CMe	Me	
Ib-1-45	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Et	C≡CMe	Me	δ = 1.12 (t, 3H), 1.26 (t, 3H), 1.85-1.99 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.20-2.25 (m, 1H), 2.42-2.50 (m, 2H), 3.35-3.45 (m, 1H), 3.79-3.89 (m, 4H), 4.11-4.18 (m, 3H), 4.79-4.82 (m, 1H), 4.14 (mc, 2H)
Ib-1-46	tBuCO-	O	Et	C≡CMe	Me	δ =1.02 (mc, 9H), 1.87-1.95 (m, 1H), 2.03 (s, 3H), 2.20 (mc, 4H), 2.41-2.58 (m, 3H), 3.38-3.45 (m, 1H), 3.78-3.95 (m, 4H), 4.11-4.15 (m, 1H), 4.77 (mc, 1H), 7.10 (mc, 2H)
Ib-1-47	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Et	C≡CMe	Et	δ = 1.13 (dt, 6H), 1.26 (t, 3H), 1.93 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.26 (mc, 1H), 2.40-2.51 (m, 4H), 3.43 (mc, 1H), 3.79-3.89 (m, 4H), 4.16 (mc, 3H), 4.86 (dd, 1H), 7.15 (s, 2H)
Ib-1-48	tBuCO-	O	Et	C≡CMe	Et	δ = 1.08 (mc, 12H), 1.87 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.16 (mc, 1H), 2.37-2.60 (m, 5H), 3.42 (mc, 1H), 3.78-3.89 (m, 4H), 4.12 (mc, 1H), 4.83 (mc, 1H), 7.14 (s, 2H)
Ib-1-49	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Me	C≡CMe	OMe	δ = 1.34 (dt, 6H), 1.83-2.00 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.20 (mc, 4H), 3.32-3.44 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.76-3.89 (m, 4H), 4.09-4.20 (m, 3H), 4.81-4.84 (m, 1H), 6.77 (s, 1H), 6.90 (s, 1H)
Ib-1-50	tBuCO-	O	Me	C≡CMe	OMe	δ = 1.09 (mc, 6H), 1.79-2.00 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.16 (mc, 4H), 2.59 (q, 2H), 3.36-3.40 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.77-3.90 (m, 4H), 4.09-4.13 (m, 1H), 4.69-4.84 (m, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.91 (d, 1H)
Ib-1-51	$-CO_2CH_2CH_3$	O	MeO	C≡CMe	F	
Ib-1-52	tBuCO-	O	MeO	C≡CMe	F	
Ib-1-53	$-CO_2CH_2CH_3$	O	MeO	C≡CMe	Cl	δ = 1.28 (t, 3H), 1.90-2.00 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.20-2.39 (m, 1H), 3.31-3.91 (m, 1H), 3.76-3.90 (m 7H), 4.17-4.82 (m, 3H), 4.80.4-85 (m, 1H), 6.84 (s, 1H), 7.08 (s, 1H)
Ib-1-54	tBuCO-	O	MeO	C≡CMe	Cl	
Ib-1-55	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Me	OCH_2CF_3	Me	δ = 1.25 (t, 3H), 1.93 (mc, 1H), 2.19 (d, 6H), 2.28 (mc 1H), 3.38 (mc, 1H), 3.79-3.92 (m, 4H), 4.13 (mc, 3H), 4.35 (q, 2H), 4.76 (mc, 1H), 6.66 (s, 2H)
Ib-1-56	tBuCO-	O	Me	OCH_2CF_3	Me	δ = 1.04 (dt, 6H), 1.85 (mc, 1H), 2.19 (mc, 7H), 2.55 (sept, 1H), 3.42 (mc, 1H), 3.78-3.95 (m, 4H), 4.15 (mc, 1H), 4.32 (q, 2H), 4.71 (mc, 1H), 6.54 (d, 2H)
Ib-1-57	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Et	OCH_2CF_3	Me	δ = 1.13 (dt, 3H), 1.25 (dt, 3H), 1.92 (mc, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.24-2.29 (m, 1H), 2.42-2.56 (m, 2H), 3.40 (mc, 1H), 3.79-3.92 (m, 4H), 4.14 (mc, 3H), 4.33 (q, 2H), 4.81 (mc, 1H), 6.67 (s, 1H), 6.71 (s, 1H)
Ib-1-58	tBuCO-	O	Et	OCH_2CF_3	Me	δ = 1.05 (mc, 12 H), 1.85 (mc, 1H), 2.15 (mc, 1H), 2.38-2.61 (m, 5H), 3.42 (mc, 1H), 3.78-3.95 (m, 4H), 4.115 (mc, 1H), 4.35 (q, 2H), 4.85 (mc, 1H), 6.69 (s, 2H)

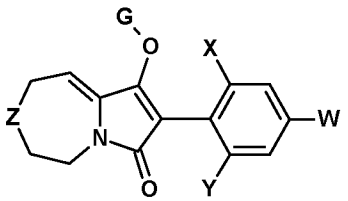
Beispiel Nr.	G	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-1-59	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Et	OCH_2CF_3	Et	δ = 1.11 (dt, 6H), 1.25 (t, 3H), 1.91 (mc, 1H), 2.23-2.28 (m, 1H), 2.42-2.55 (m, 4H), 3.40 (mc, 1H), 3.79-3.91 (m, 4H), 4.18 (mc, 3H), 4.36 (q, 2H), 4.86 (mc, 1H), 6.70 (s, 2H)
Ib-1-60	tBuCO-	O	Et	OCH_2CF_3	Et	δ = 1.10 (mc, 9H), 1.88 (mc, 1H), 2.15 (mc, 4H), 2.40-2.61 (m, 3H), 3.42 (mc, 1H), 3.78-3.92 (m, 4H), 4.15 (mc, 1H), 4.35 (q, 2H), 4.75 (mc, 1H), 6.54-6.59 (m, 2H)
Ib-1-61	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Br	Cl	Et	
Ib-1-62	tBuCO-	O	Br	Cl	Et	
Ib-1-63	$-CO_2CH_2CH_3$	O	MeO	Me	Me	
Ib-1-64	tBuCO-	O	MeO	Me	Me	

Tabelle 5



Beispiel Nr.	Z	G	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-2-1	O	CH_3CO-	Me	Me	Me	δ = 1.80 (s, 3H), 2.15 (d, 9H), 2.27 (s, 3H), 3.18 (br s, 1H), 3.55 (br s, 2H), 3.86 (mc, 2H), 4.92 (s, 1H), 4.96 (s, 1H), 6.88 (s, 2H)
Ib-2-2	O	-CO_2CH_3	Me	Me	Me	δ = 1.81 (mc, 2H), 2.16 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 3.16 (mc, 1H), 3.56 (mc, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.87 (mc, 2H), 4.99 (s, 1H), 5.03 (s, 1H), 6.90 (s, 2H)
Ib-2-3	O	-$CO_2CH_2CH_3$	Me	Me	Me	δ = 1.19 (t, 3H), 1.81 (mc, 2H), 2.16 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 3.16 (mc, 1H), 3.55 (mc, 2H), 3.86 (mc, 2H), 4.13 (q, 2H), 4.98(s, 1H), 5.04 (s, 1H), 6.89 (s, 2H)
Ib-2-4	O	tBuCO-	Me	Me	Me	δ = 1.13 (s, 9H), 1.80 (mc, 2H), 2.16 (s, 6H), 2.26 (s, 3H), 3.20 (mc, 1H), 3.55 (mc, 2H), 3.88 (mc, 2H), 4.88 (s, 1H), 4.94 (s, 1H), 6.86 (s, 2H)
Ib-2-5	O	-CO_2CH_3	Et	Me	Et	δ = 1.13 (t, 6H), 1.81 (mc, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.46 (q, 4H), 3.15 (br s, 1H), 3.55 (mc, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.87 (mc, 2H), 5.00 (mc, 2H), 6.95 (s, 2H)
Ib-2-6	O	-$CO_2CH_2CH_3$	Et	Me	Et	δ = 1.12 (t, 6H), 1.22 (t, 3H), 1.81 (mc, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.46 (mc, 4H), 3.18 (br s, 1H), 3.55 (mc, 2H), 3.87 (mc, 2H), 4.16 (q, 2H), 4.99 (s, 2H), 6.95 (s, 2H)

Tabelle 6

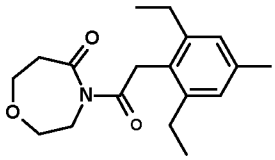


Beispiel Nr.	Z	G	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-3-1	O	-$CO_2CH_2CH_3$	Me	Me	Me	δ = 1.17 (t, 3H), 2.17 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 3.98 (s, 4H), 4.10 (q, 2H), 4.56 (d, 2H), 5.47 (mc, 1H), 6.88 (s, 2H),
Ib-3-2	O	-$CO_2CH_2CH_3$	Et	Me	Et	δ = 1.03 (t, 6H), 1.10 (t, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.36 (mc, 4H), 3.80 (mc, 2H), 3.94 (mc, 2H), 4.11 (q, 2H), 4.51 (d, 2H), 5.63 (mc, 1H), 6.94 (s, 2H)
Ib-3-3	O	tBuCO-	Et	Me	Et	δ = 1.07 (s, 9H), 1.12 (t, 6H), 2.30 (s, 3H), 2.46 (mc, 4H), 3.99 (s, 4H), 4.56 (d, 2H), 5.27 (mc, 1H), 6.90 (s, 2H)
Ib-3-4	O	CH_3CO-	Me	Me	Et	δ = 1.13 (t, 2H), 2.10 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.48 (mc, 2H), 3.98 (s, 4H), 5.54 (d, 2H), 5.31 (mc, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.91 (s, 1H)
Ib-3-5	O	-CO_2CH_3	Me	Me	Et	δ = 1.13 (t, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.47 (mc, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.99 (s, 4H), 4.55 (d, 2H), 5.44 (mc, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.92 (s, 1H)
Ib-3-6	O	-$CO_2CH_2CH_3$	Me	Me	Et	δ = 1.13 (t, 3H), 1.18 (t, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.50 (mc, 2H), 3.98 (s, 4H), 4.10 (q, 2H), 4.56 (d, 2H), 5.45 (mc, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.92 (s, 1H)
Ib-3-7	O	tBuCO-	Me	Me	Et	δ = 1.08 (s, 9H), 1.12 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.46 (mc, 2H), 3.98 (s, 4H), 4.54 (d, 2H), 5.27 (mc, 1H), 6.88 (s (2H)
Ib-3-8	O	-CO_2CH_3	MeO	Cl	Et	δ = 1.15 (t, 3H), 2.52 (mc, 2H), 2.73 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.97 (mc, 4H), 4.55 (d, 2H), 5.47 (mc, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.91 (s, 1H)
Ib-3-9	O	-$CO_2CH_2CH_3$	MeO	Cl	Et	δ = 1.15 (t, 3H), 1.20 (t, 3H), 2.53 (mc, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.97 (mc, 4H), 4.12 (q, 2H), 4.55 (d, 2H), 5.48 (mc, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.90 (s, 1H)
Ib-3-10	O	tBuCO-	MeO	Cl	Et	δ = 1.13 (s, 9H), 1.15 (s, 3H), 2.50 (mc, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.97 (s, 4H), 5.54 (d, 2H), 5.30 (mc, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.88 (s, 1H)

Beispiel Nr.	Z	G	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
Ib-3-11	O	-$CO_2CH_2CH_3$	Me	Br	Me	δ = 1.20 (t, 3H), 2.07 (s, 6H), 3.91 (mc, 4H), 4.05 (q, 2H), 4.50 (d, 2H), 5.46 (mc, 1H), 7.15 (s, 2H)
Ib-3-12	O	tBuCO-	Me	Br	Me	δ = 1.07 (s, 9H), 2.18 (s, 6H), 3.98 (s, 4H), 4.55 (d, 2H), 5.34 (mc, 1H), 7.20 (s, 2H)
Ib-3-13	O	CH_3CO-	MeO	Me	Cl	δ = 2.16 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.96 (s, 4H), 4.54 (d, 2H), 5.42 (mc, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.87 (s, 1H)
Ib-3-14	O	-CO_2CH_3	MeO	Me	Cl	δ = 2.34 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.97 (mc, 4H), 4.54 (d, 2H), 5.51 (mc, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.89 (s, 1H)
Ib-3-15	O	-$CO_2CH_2CH_3$	MeO	Me	Cl	δ = 2.33 (t, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.97 (mc, 4H), 4.15 (q, 2H), 4.55 (d, 2H) 5.53 (mc, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.88 (s, 1H)
Ib-3-16	O	tBuCO-	MeO	Me	Cl	δ = 1.18 (s, 9H), 3.32 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.96 (s, 4H), 4.54 (d, 2H), 5.35 (mc, 1H), 6.12 (s, 1H), 6.85 (s, 1H)

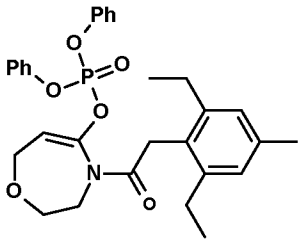
Herstellung der Vorstufen II

4-[(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)acetyl]-1,4-oxazepan-5-on



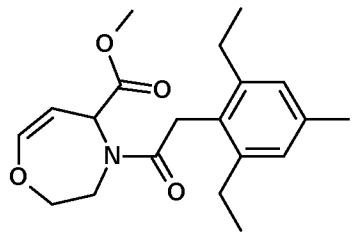
4,0 g (34,7 mol) 1,4-Oxazepan-5-on (CAS: 10341-26-1) werden in 150 ml THF gelöst und unterhalb von -70 °C tropfenweise mit 1.0 Äquivalenten n-Butyllithium versetzt. Man rührt 20 min nach und gibt dann innerhalb von 20 min bei dieser Temperatur tropfenweise eine Lösung von 7,2 g (31,9 mmol) [2,6-Diethyl-4-methyl-phenyl]essigsäurechlorid zu, rührt noch 20 min bei dieser Temperatur sowie eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung setzt man 100 mL 5%ige Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 500 ml Diethylether zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 200 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstandes ergibt 8,30 g des Zielproduktes als kristallinen Feststoff mit Fp. 74 °C.

4-[(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)acetyl]-2,3,4,7-tetrahydro-1,4-oxazepin-5-yl-diphenylphosphat



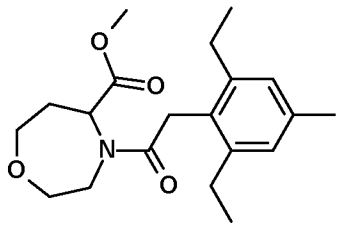
8,2 g (27,0 mmol) der obigen Verbindung werden in 250 ml THF vorgelegt und binnen einer Stunde unterhalb von -70 °C tropfenweise mit 6.47 g (1.2 eq) Kaliumhexamethyldisilazid in 50 mL THF versetzt. Man rührt 90 min nach und gibt unterhalb von -70 °C tropfenweise eine Lösung von 8,71 g (32,4 mmol) Diphenylchlorophosphat in 50 mL THF zu. Nach 60 min bei dieser Temperatur lässt man auf Raumtemperatur kommen und verrührt mit 93 mL 5%iger Natriumhydroxid-Lösung, extrahiert dreimal mit je 100 mL Diethylether und einmal mit ges. Natriumchloridlösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der erhaltene semikristalline Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Man erhält 10,6 g des Zielproduktes in Form farbloser Kristalle mit Fp. 110-112 °C.

Methyl-4-[(2,6-diethyl-4-methylphenyl)acetyl]-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-oxazepin-5-carboxylat



10,5 g (19,6 mmol) 4-[(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)acetyl]-2,3,4,7-tetrahydro-1,4-oxazepin-5-yl-diphenylphos-phat werden in 200 ml DMF gelöst, im Vakuum entgast und mit Argon überlagert. Man gibt 0,44 g (0,1 eq) Palladiumacetat und 1,0 g (0,2 eq) Triphenylphosphin zu, überlagert mit Kohlenmonoxid und rührt 30 min bei Raumtemperatur nach, wobei sich die Lösung schwarz verfärbt. Anschließend wird kurz entgast, mit 4.0 g (39,2 mmol) Triethylamin und 25,8 g (0,8 mol) Methanol versetzt, erneut mit Kohlenmonoxid überlagert und für 60 min bei 45 °C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 300 mL Diethylether extrahiert, mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält so 2,6 g eines hellgelben Öls, das in 40 ml THF gelöst und bei -70 °C innerhalb von einer Stunde zu einer Lösung von 0.38 g (2,7 mmol) Kalium-tert-butylat in 20 mL THF getropft wird. Man rührt noch 10 min bei dieser Temperatur weiter und gibt anschließend 10 mL einer 1 molaren Pufferlösung (pH =4.65) zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und versetzt mit ca. 20 ml Wasser. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, mit 20 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstandes ergibt 0,32 g des Zielproduktes in Form eines gelbstichigen Öls.

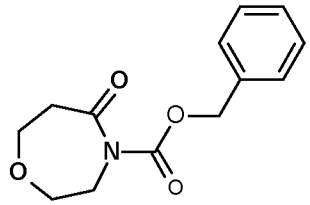
Methyl-4-[(2,6-diethyl-4-methylphenyl)acetyl]-1,4-oxazepan-5-carboxylat



II-1-3

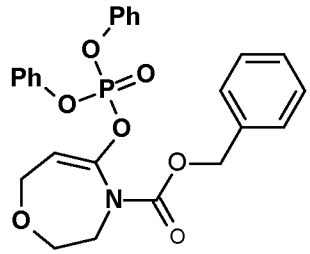
0,50 g (1,4 mmol) des Vorproduktes werden in 50 mL Methanol nach Zusatz von Palladium/Kohle (5%ig) ca. 90 min lang bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die Zielverbindung ohne weitere Aufreinigung als farbloses Öl in nahezu quantitativer Ausbeute.

Benzyl-5-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat



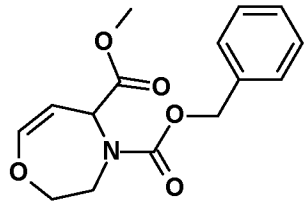
5,0 g (43.4 mol) 1,4-Oxazepan-5-on (CAS: 10341-26-1) werden in 100 ml THF gelöst und unterhalb von -70 °C tropfenweise mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Man rührt 30 min nach und fügt 7.8 g (46.0 mmol) Benzyloxycarbonylchlorid tropfenweise hinzu, rührt 1 h bei -70 °C nach und erwärmt dann auf RT. Zur Aufarbeitung setzt man 100 mL gesättigte NH_4Cl-Lösung zu und extrahiert dreimal mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstandes ergibt 10.0 g des Zielproduktes als farbloses Öl.

Benzyl-5-diphenoxyphosphoryloxy-3,7-dihydro-2*H*-1,4-oxazepin-4-carboxylat



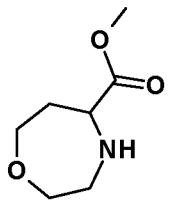
10.0 g (40,1 mmol) der obigen Verbindung werden in 370 ml THF vorgelegt und binnen einer Stunde unterhalb von -70 °C tropfenweise mit 9,604 g (1.2 eq) Kaliumhexamethyldisilazid in 50 mL THF versetzt. Man rührt 90 min nach und gibt unterhalb von -70 °C tropfenweise eine Lösung von 12.9 g (48.1 mmol) Diphenylchlorophosphat in 75 mL THF zu. Nach 60 min bei dieser Temperatur lässt man auf Raumtemperatur kommen und verrührt mit 130 mL 5%iger Natriumhydroxid-Lösung, entfernt die flüchtigen Bestandteile und extrahiert dreimal mit je 100 mL Diethylether sowie einmal mit ges. Natriumchloridlösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Man erhält 15.9 g des Zielproduktes als schwach gelbes Öl.

O4-benzyl-O5-methyl-3,5-dihydro-2*H*-1,4-oxazepin-4,5-dicarboxylat



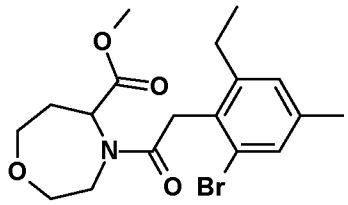
15.9 g (33.0 mmol) der obigen Vorstufe werden in 340 ml DMF gelöst, im Vakuum entgast und mit Argon überlagert. Man gibt 0,74 g (0,1 eq) Palladiumacetat und 1.7 g (0,2 eq) Triphenylphosphin zu, überlagert mit Kohlenmonoxid und rührt 30 min bei Raumtemperatur nach, wobei sich die Lösung schwarz verfärbt. Anschließend wird kurz entgast, mit 6.7 g (66.1 mmol) Triethylamin und 42.4 g (1.3 mol) Methanol versetzt, erneut mit Kohlenmonoxid überlagert und für 60 min bei 45 °C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 300 mL Diethylether extrahiert, mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach Chromatographie an Kieselgel erhält an 6.0 g der Zielverbindung in Form eines gelben Öls.

Methyl-1,4-oxazepan-5-carboxylat



12.3 g (42.2 mmol) des Vorproduktes werden in 150 mL Methanol nach Zusatz von Palladium/Kohle (10%ig) ca. 3 h lang bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die Zielverbindung ohne weitere Aufreinigung als farbloses Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. δ (400 MHz, $CDCl_3$) = 1.82-1.87 (m, 1H), 2.08-2.29 (m, 1H), 2.59-2.64 (m, 1H), 2.90-2.94 (m 1H), 3.49-3.58 (m, 3H), 3.62 (s, 3H), 3. 68 (t, 2H)

Methyl-4-[2-(2-bromo-6-ethyl-4-methyl-phenyl)acetyl]-1,4-oxazepan-5-carboxylat

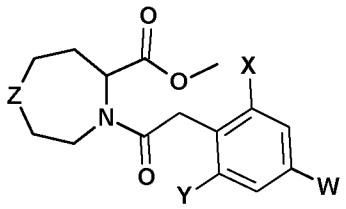


II-1-10

1.1 g (4.1 mmol) 2-(2-Bromo-6-ethyl-4-methyl-phenyl)essigsäure werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und nach Zugabe einiger Tropfen Dimethylformamid tropfenweise mit 1.1 g (2.0 eq.) Oxalylchlorid versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung werden die flüchtigen Bestandteile vollständig im Vakuum entfernt, der Rückstand erneut in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und zu einer Suspension aus 0.65 g (4.1 mmol) methyl-1,4-oxazepan-5-carboxylat und 1.70 g (4.0 eq) Triethylamin in 20 mL Dichlormethan bei 0°C tropfenweise hinzugefügt. Nach 3 h bei RT wird Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und di organische Phase eingeengt. Nach Chromatographie an Kieselgel erhält man 1.05 g der Zielverbindung als farbloses Öl.

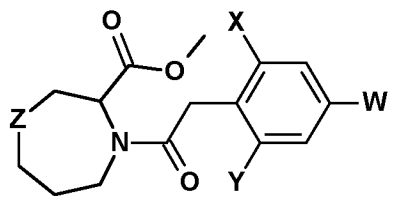
Analog zur Herstellung der Vorstufen II-1-3 und II-1-10 wurden folgende erfindungsgemäße Vorstufen hergestellt:

Tabelle 7



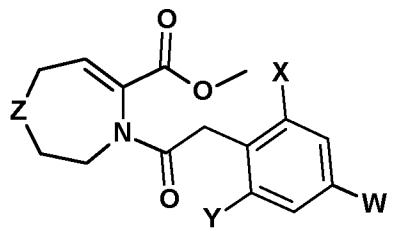
Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
II-1-1	O	Me	Me	Me	δ = 2.22 (s, 6H), 2.36 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 5.00 (mc, 1H), 6.85 (s, 2H)
II-1-2	O	Me	Me	Et	δ = 1.16 (t, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.54 (q, 2H), 3.69 (s, 3H), 5.00 (mc, 1H), 6.86 (s, 2H)
II-1-3	O	Et	Me	Et	δ = 1.17 (t, 6H), 2.29 (s, 3H), 2.53 (mc, 4H), 3.68 (s, 3H), 6.88 (s, 2H)
II-1-4	O	Et	H	Me	δ = 1.18 (t, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.58 (q, 2H), 3.70 (s, 3H), 5.00 (mc, 1H), 7.10 (mc, 3H)
II-1-5	O	Cl	Me	MeO	δ = 2.37 (s, 3H), 3.69 (s, 3H)3.74 (s, 3H), 5.05 (mc, 1H), 6.84 (s, 1H), 6.59 (s, 1H)
II-1-6	O	Me	Br	Me	δ = 2.20 (s, 6H), 3.70 (s, 3H), 5.01 (mc, 1H), 7.18 (s, 2H)
II-1-7	O	Me	Me	Cl	
II-1-8	O	Et	Me	Cl	
II-1-9	O	Me	Me	Br	
II-1-10	O	Et	Me	Br	δ = 1.15 (t, 3H), 2.02 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 2.63 (q, 2H), 3.72 (s, 3H), 5.01 (mc, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.10 (s, 1H)
II-1-11	O	Et	Cl	EtO	δ = 1.18 (t, 3H), 1.40 (t, 3H), 2.60 (q, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.95-4.03 (m, 4H), 4.98 (mc, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.82 (s, 1H)
II-1-12	O	Me	C≡CMe	Me	δ = 2.02 (s, 3H), 2.22 (s, 6H), 3.76 (s, 3H), 5.00 (mc, 1H), 7.07 (s, 2H)
II-1-13	O	Et	C≡CMe	Me	δ = 1.18 (t, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.59 (q, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.89 (s, 2H), 5.01 (mc, 1H), 6.96 (s, 2H)
II-1-14	O	Et	C≡CMe	Et	
II-1-15	O	Me	C≡CMe	MeO	δ = 2.03 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.98 (mc, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.87 (s, 1H)
II-1-16	O	MeO	C≡CMe	F	
II-1-17	O	MeO	C≡CMe	Cl	δ = 2.04 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 5.04 (mc, 1H), 6.80 (s, 1H), 7.05 (s, 1H)

Tabelle 8



Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
II-2-1	O	Me	Me	Me	δ = 2.22 (3H), 2.28 (s, 6H), 3.77 (s, 3H), 5.16 (mc, 1H), 6.84 (s, 2H)
II-2-2	O	Et	Me	Et	δ = 1.18 (t, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.54 (q, 4H), 3.79 (s, 3H), 5.16 (mc, 1H), 6.87 (s, 2H)

Tabelle 9



Beispiel Nr.	Z	X	W	Y	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)
II-3-1	O	Me	Me	Me	δ = 2.20 (s, 3H), 2.24 (s, 6H), 3.47 (br s, 1H), 3.73 (mc, 1H), 3.83 (mc, 2H) 3.86 (s, 3H), 4.30 (br s, 2H), 6.84 (s, 2H), 6.95 (mc, 1H)
II-3-2	O	Me	Me	Et	δ = 1.16 (t, 3H), 1.72 (s, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.54 (q, 2H), 3.70-3.83 (m, 2H), 2.88 (s, 3H), 4.29 (mc, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.96 (mc, 1H)
II-3-3	O	Et	Me	Et	δ = 1.17 (t, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.53 (q, 4H), 3.51 (s, 2H), 3.69-3.87 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.29 (mc, 2H), 6.87 (s, 2H), 6.97 (mc, 1H)
II-3-4	O	Et	Cl	MeO	δ = 1.17 (s, 3H), 2.58 (q, 2H), 3.49-3.86 (m, 4H), 3.77 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 4.25 (mc, 2H), 6.69 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.98 (mc, 1H)
II-3-5	O	Cl	Me	MeO	δ = 2.30 (s, 3H), 3.67-3.79 (m, 4H), 3.80 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.27 (mc, 2H), 6.58 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 7.00 (mc, 1H)
II-3-6	O	Me	Br	Me	δ = 2.21 (s, 6H), 3.46 (br s, 2H), 3.72-3.83 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.31 (br s, 2H), 6.96 (mc, 1H), 7.17 (s, 2H)

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.

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 oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

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 Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew. Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew. Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew. Teilen einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze, 75 Gew. Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew. Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man
75 Gew. Teile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze,
10 Gew. Teile ligninsulfonsaures Calcium,
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.

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 oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
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.

C. Biologische Daten

1. Herbizide Wirkung bzw. Kulturpflanzenverträglichkeit im Vorauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen 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 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% Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Unerwünschte Pflanzen / Weeds:

ALOMY: *Alopecurus myosuroides*

AVEFA: *Avena fatua*

CYPES: *Cyperus esculentus*

ECHCG: *Echinochloa crus-galli*

LOLMU: *Lolium multiflorum*

SETVI: *Setaria viridis*

Tabelle 10: Vorlaufwirkung

Bsp.-Nr.	Dosierung [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI
Ia-1-1	320	100	100	100	100	90
Ia-1-2	320	100	100	100	100	100
Ia-1-3	320	100	100	100	100	100
Ia-1-4	320	80	100	100	100	100
Ia-1-6	320	100	100	100	100	100
Ia-1-8	320	90			100	
Ia-2-1	320	80			100	
Ia-2-2	320	80	90	100	100	100
Ia-3-3	320	80			100	
Ia-3-4	320	80	80	90	90	100
Ib-1-1	320	100	100	100	100	100
Ib-1-2	320	100	100	100	100	100
Ib-1-3	320	100	100	100	100	100
Ib-1-4	320	100	100	100	100	100
Ib-1-5	320	100	100	100	100	100
Ib-1-6	320	100	100	100	100	100
Ib-1-7	320	100	100	100	100	100

Bsp.-Nr.	Dosierung [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI
Ib-1-8	320	100	100	100	100	100
Ib-1-9	320	100	100	100	100	100
Ib-1-10	320	80	90	100	100	100
Ib-1-11	320	90	90	100	100	100
Ib-1-12	320	100	90	100	100	100
Ib-1-13	320	80	90	100	100	100
Ib-1-14	320	80	90	100	100	100
Ib-1-15	320	100		100	100	100
Ib-1-16	320	100	100	100	100	100
Ib-1-17	320	100	100	100		100
Ib-1-18	320	100	100	100	100	100
Ib-1-21	320	100	90	100	100	100
Ib-1-22	320	90	100	100	100	100
Ib-1-23	320	100	90	100	100	100
Ib-1-24	320	90	90	100	100	100
Ib-1-26	320	90			90	
Ib-3-5	320	100			80	
Ib-3-10	320	90		100	100	100

Bsp.-Nr.	Dosierung [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI
Ib-3-13	320	100	90	100	100	100
Ib-3-16	320	90		80	90	90

Wie die Ergebnisse aus Tabelle 10 zeigen, weisen erfindungsgemäße Verbindungen eine gute herbizide Vorauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf. Beispielsweise zeigen die Verbindungen Nr. Ia-1-1, Ia-1-2, Ia-1-4, Ib-1-1, Ib-1-2, und Ib-1-9 und bei einer Aufwandmenge von 320 g/ha jeweils eine 80 - 100%-ige Wirkung gegen *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Cyperus esculentus, Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* und *Setaria viridis*. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb im Vorauflaufverfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

2. Herbizide Wirkung bzw. Kulturpflanzenverträglichkeit im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandigem Lehmboden 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).

Tabelle 11: Nachlaufwirksamkeit

Bsp.-Nr.	Dosierung [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI
Ia-1-1	320	100	100	100	100	100
Ia-1-2	320	100	100	100	100	100
Ia-1-3	320	100	100	100	100	100
Ia-1-4	320	100	100	100	100	100
Ia-1-6	320	100	100	100	100	100
Ia-2-1	320	100	100	100	100	100
Ia-2-2	320	100	100	100	100	100
Ia-3-1	320		80	90		
Ia-3-2	320		100	100		
Ia-3-3	320			100		100
Ia-3-4	320	100	100	100	100	100
Ib-1-1	320	100	100	100	100	100
Ib-1-2	320	100	100	100	100	100
Ib-1-3	320	100	100	100	100	100
Ib-1-4	320	100	100	100	100	100
Ib-1-6	320	100	100	100	100	100
Ib-1-7	320	100	100	100	100	100

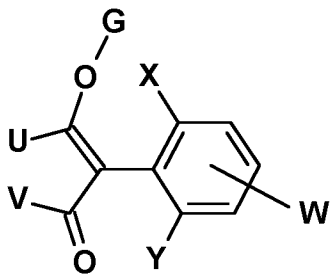
Bsp.-Nr.	Dosierung [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI
Ib-1-8	320	100	100	100	100	100
Ib-1-9	320	100	100	100	100	100
Ib-1-10	320	100	100	100	100	100
Ib-1-11	320	100	100	100	100	100
Ib-1-12	320	100	100	100	100	100
Ib-1-13	320	100	90	100	100	100
Ib-1-14	320	90	100	100	100	100
Ib-1-15	320	100	100	100	100	100
Ib-1-16	320	100	100	100	100	100
Ib-1-17	320	100	100	100	100	100
Ib-1-18	320	100	100	100	100	100
Ib-2-1	320			100		100
Ib-2-2	320			90		90
Ib-2-3	320			90		90
Ib-2-4	320			90		100
Ib-2-5	320			100		100
Ib-2-6	320			100		100
Ib-3-2	320			80		90

Bsp.-Nr.	Dosierung [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI
Ib-3-3	320			90		100
Ib-3-4	320	90	80	90	80	100
Ib-3-5	320			90		90
Ib-3-6	320			90		90
Ib-3-7	320			90		100
Ib-3-9	320			90		100
Ib-3-10	320	100	100	100	100	100
Ib-3-11	320			80		90

Wie die Ergebnisse aus der Tabelle 11 zeigen, weisen erfindungsgemäße Verbindungen eine gute herbizide Nachauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf. Beispielsweise zeigen die Verbindungen Nr. Ia-2-1, Ia-2-2, Ib-1-1, Ib-1-2, Ib-1-3, Ib-1-4, Ib-1-6 und Ib-1-7 bei einer Aufwandmenge von 320 g/ha jeweils eine 90 - 100%-ige Wirkung gegen *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* und *Setaria viridis*. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb im Nachauflaufverfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

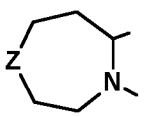
oder deren agrochemisch verträglichen Salze, in welchen

X Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen ist;

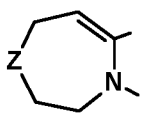
Y Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen ist;

W Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1-C_3-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, Hydroxy, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen substituiert sein kann;

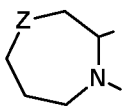
U und V jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1-T^4 bilden,



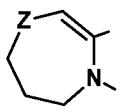
T^1



T^2



T^3



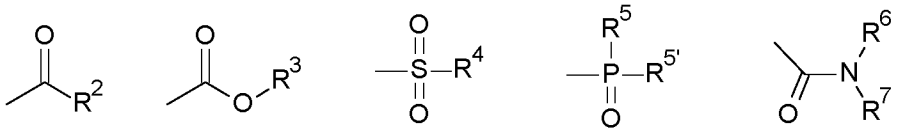
T^4

wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe $-S(O)_n-$ oder eine Gruppe $-N(OR^1)-$ steht;

n 0, 1 oder 2 ist;

R^1 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkanoyl ist;

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E, wobei L einer der folgenden Reste bedeutet



R^2 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl ist;

R^3 C_1-C_4-Alkyl ist;

R^4 C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Haloalkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Haloalkoxy, Nitro oder Cyano substituiert sein kann;

R^5 und $R^{5'}$ jeweils unabhängig voneinander Methoxy oder Ethoxy ist;

R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl ist oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6-, oder 7-gliedrigen Heterozyklus mit einem Sauerstoff- oder Schwefelatom bilden;

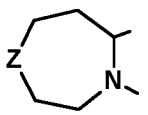
E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion ist, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen C_1-C_5-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_7-Cycloalkyl ersetzt ist, die jeweils ein- oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy substituiert oder durch ein- oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein können, oder
ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion ist, beispielsweise Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU), oder
ein heterocyclisches Ammoniumkation ist, beispielsweise jeweils protoniertes Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, Pyrrol, Imidazol, Chinolin, Chinoxalin, 1,2-Dimethylimidazol, 1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat, steht, oder ein Sulfoniumion ist.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen ist.

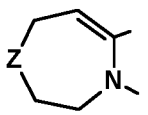
3. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen ist.

4. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass W Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1-C_3-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen substituiert sein kann.

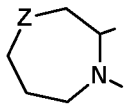
5. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass U und V jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1-T^4 bilden,



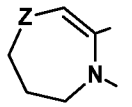
T^1



T^2



T^3



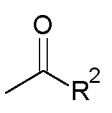
T^4

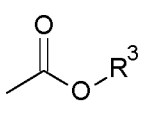
wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe $-S(O)_n-$ oder eine Gruppe $-N(OR^1)-$ steht,

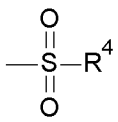
n 0, 1 oder 2, und

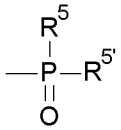
R^1 C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkanoyl ist.

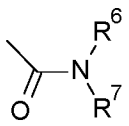
6. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E ist, wobei L einer der folgenden Reste ist











R^2 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl ist,

R^3 C_1-C_4-Alkyl ist,

R^4 C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

R^5 und $R^{5'}$ Methoxy oder Ethoxy ist,

R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl ist, und

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion ist, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen C_1-C_5-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_7-Cycloalkyl ersetzt sind, oder ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion ist, beispielsweise Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU) oder Cholin ist.

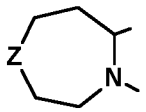
7. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass

X Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen ist,

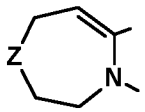
Y C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_3-Halogenalkoxy oder Halogen ist,

W Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Halogen oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1-C_3-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkoxy oder Halogen substituiert sein kann,

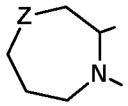
U und V jeweils gemeinsam einen siebengliedrigen Ring des Typs T^1-T^4 bilden,



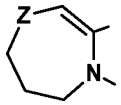
T^1



T^2



T^3



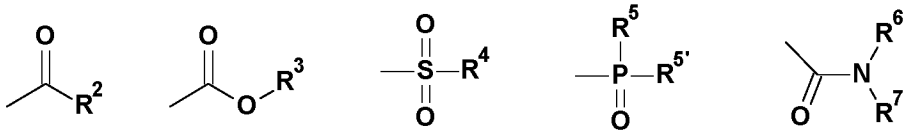
T^4

wobei Z für ein Sauerstoffatom, eine Gruppe $-S(O)_n-$ oder eine Gruppe $-N(OR^1)-$ steht,

n 0, 1 oder 2 ist,

R^1 C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkanoyl ist,

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E ist, wobei L einer der folgenden Reste ist:



R^2 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_4-Alkyl ist,

R^3 C_1-C_4-Alkyl ist,

R^4 C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

R^5 und $R^{5'}$ Methoxy oder Ethoxy ist,

R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen,

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion ist, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen C_1-C_5-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_7-Cycloalkyl ersetzt sind, oder ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion, beispielsweise Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder

jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU) oder Cholin bedeutet.

8. Herbizide Zusammensetzung enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder ein agrochemisch verträgliches Salz davon, und optional einen agrochemisch verträglichen Träger, Verdünnungsmittel und/oder Lösungsmittel.

9. Herbizide Zusammensetzung gemäß Anspruch 8, enthaltend mindestens einen weiteren pestizid wirksamen Stoff aus der Gruppe der Insektizide, Akarizide, Herbizide, Fungizide, Safener und Wachstumsregulatoren.

10. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 8 oder 9 enthaltend einen Safener.

11. Herbizide Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, enthaltend ein weiteres Herbizid.

12. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenbewuchs, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, auf die zu bekämpfende Pflanze, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche, auf der der unerwünschte Pflanzenbewuchs stattfindet, appliziert wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der unerwünschte Pflanzenbewuchs ausgewählt ist aus grasartigen monocotyledonen Unkräutern.

14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 12 oder 13, wobei der Pflanzenbewuchs von resistenten Gräsern in Nutzpflanzen bekämpft wird, und wobei die herbizide Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf das zu bekämpfende Unkraut aufgebracht wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei die Nutzpflanze ausgewählt ist aus Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Zuckerrübe, Soja, Raps, Sonnenblume und Mais.

16. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon zur Bekämpfung Schadpflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt wird.

18. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/058189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D491/04
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

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/102758 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; BRETSCHNEIDER THOMAS []) 16 September 2010 (2010-09-16) cited in the application page 1, line 2 - line 12 page 4, line 19 - line 21 page 20 - page 21; compounds (I-8-a) - (I-8-g) page 43, line 8 - line 10 page 208; table; compounds I-8-b-2, 3, 6, 7 page 210; table; compounds I-8-c-2, 3, 5 page 221 - page 222 claims 1, 17 -----	1-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
3 May 2017	11/05/2017

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/058189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010102758 A2	16-09-2010	AR 075848 A1	04-05-2011
		AU 2010223535 A1	22-09-2011
		BR PI1008949 A2	01-09-2015
		CA 2754847 A1	16-09-2010
		CN 102348684 A	08-02-2012
		CN 103641709 A	19-03-2014
		EA 201190190 A1	28-02-2012
		EP 2406216 A2	18-01-2012
		EP 3153503 A1	12-04-2017
		JP 5840955 B2	06-01-2016
		JP 2012520242 A	06-09-2012
		KR 20110132591 A	08-12-2011
		MX 338802 B	02-05-2016
		US 2010311593 A1	09-12-2010
		US 2014031577 A1	30-01-2014
		WO 2010102758 A2	16-09-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/058189

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D491/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/102758 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; BRETSCHNEIDER THOMAS []) 16. September 2010 (2010-09-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 2 - Zeile 12 Seite 4, Zeile 19 - Zeile 21 Seite 20 - Seite 21; Verbindungen (I-8-a) - (I-8-g) Seite 43, Zeile 8 - Zeile 10 Seite 208; Tabelle; Verbindungen I-8-b-2, 3, 6, 7 Seite 210; Tabelle; Verbindungen I-8-c-2, 3, 5 Seite 221 - Seite 222 Ansprüche 1, 17 -----	1-18

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. Mai 2017	11/05/2017

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/058189

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010102758 A2	16-09-2010	AR 075848 A1	04-05-2011
		AU 2010223535 A1	22-09-2011
		BR PI1008949 A2	01-09-2015
		CA 2754847 A1	16-09-2010
		CN 102348684 A	08-02-2012
		CN 103641709 A	19-03-2014
		EA 201190190 A1	28-02-2012
		EP 2406216 A2	18-01-2012
		EP 3153503 A1	12-04-2017
		JP 5840955 B2	06-01-2016
		JP 2012520242 A	06-09-2012
		KR 20110132591 A	08-12-2011
		MX 338802 B	02-05-2016
		US 2010311593 A1	09-12-2010
		US 2014031577 A1	30-01-2014
		WO 2010102758 A2	16-09-2010