



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 234 224 A5

4(51) A 01 N 43/90

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 272 908 0
(31) P3403730.6

(22) 31.01.85
(32) 03.02.84

(44) 26.03.86
(33) DE

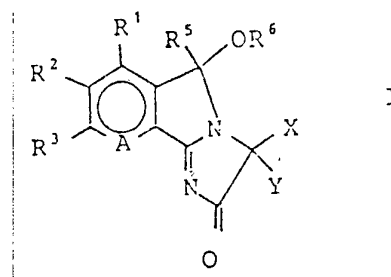
(71) siehe (73)

(72) Schmierer, Roland, Dr.; Handte, Reinhard, Dr.; Mildenerger, Hilmar, Dr.; Bauer, Klaus, Dr.; Bieringer, Hermann, Dr.; Bürtell, Helmut, Dr., DE

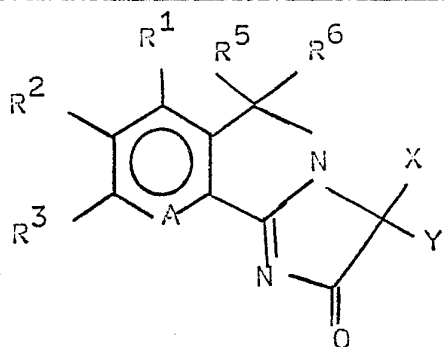
(73) Hoechst AG, 6230 Frankfurt am Main 80, DE

(54) Herbizide und wachstumsregulierende Mittel

(57) Verbindungen der Formel, worin A C-R⁴ oder N; X Alkyl, Y Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Phenyl oder Benzoyl oder zusammen mit X Cycloalkyl; R¹-R⁴ H, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogen, NO₂, CN, Phenoxy oder (subst.) Phenyl; R⁵ H oder Alkyl; R⁶ H, (subst.) Alkyl, Halogenalkenyl, Cycloalk(en)yl, Alkynyl, (subst.) Phenyl sowie Carbonester-, Carbonamid-, Sulfoester- oder Acylreste bedeuten, sind wirksame Pflanzenbehandlungsmittel, insbesondere Herbizide.



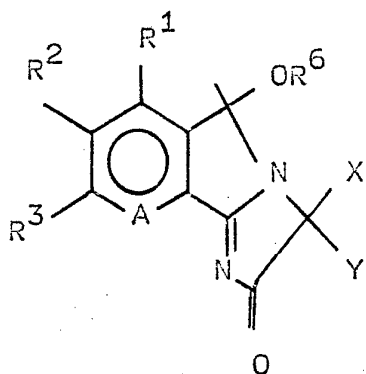
1. Herbizide und wachstumsregulierende Mittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel I



A	C ¹⁴ oder N
X	C ₁ -C ₄ -Alkyl;
Y	C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₂ -C ₄ -Alkenyl, C ₂ -C ₄ -Alkynyl, Phenyl oder Benzyl;
X und Y	zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, eine gegebenenfalls durch -CH ₃ substituierte C ₃ -C ₆ -Spiro-cycloalkylgruppe;
R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Alkoxycarbonyl, Halogen, Nitro, Cyano, Phenoxy oder Phenyl, das gegebenenfalls mit C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder Halogen substituiert ist, wobei jeweils zwei zueinander orthoständige Reste R ¹ , R ² , R ³ oder R ⁴ gemeinsam die Gruppierung -CH=CH-CH=CH- bilden können; oder (C ₁ -C ₂) Halogenalkyl, insbesondere CF ₃ ;
R ⁵	Wasserstoff, C ₁ -C ₂ -Alkyl;
R ⁶	Wasserstoff, C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, welches gegebenenfalls bis zu zweimal, vorzugsweise jedoch einfach mit C ₁ -C ₄ -Alkoxy, (C ₁ -C ₄)-Alkoxyethoxy, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, Benzyl-oxy, Phenyl, Toly, Halogenphenyl, Halogen, Cyano, Hydroxyl, (C ₁ -C ₄)-Alkoxycarbonyl, Oxiranyl, Tetrahydrofuryl, (C ₁ -C ₄)-Alkylamino, (C ₁ -C ₄)-Dialkylamino, C ₁ -C ₄ -Alkylthio, Triazolyl, Imidazolyl oder die Gruppierungen $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NR}^7\text{R}^8 \end{array}$ substituiert ist; C ₃ -C ₆ -Alkenyl, C ₃ -C ₆ -Alkadienyl, C ₃ -C ₆ -Halogenalkenyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₅ und C ₆ -Cycloalkenyl, C ₃ -C ₆ -Alkynyl; Phenyl, welches gegebenenfalls mit bis zu zwei C ₁ -C ₄ -Alkyl-, Nitro-, C ₁ -C ₄ -Alkoxycarbonyl-, Halogen- oder Methoxygruppen substituiert sein kann; C ₁ -C ₆ -Alkoxycarbonyl, Phenoxycarbonyl, Halogenphenoxycarbonyl, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, Trihalogenmethylsulfonyl, Benzolsulfonyl, Halogenbenzolsulfonyl, Toluolsulfonyl, die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NR}^7\text{R}^8 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}^9 \end{array}$;
R ⁷	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl;
R ⁸	Wasserstoff, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₃ -C ₆ -Alkenyl, Phenyl, Halogenphenyl, Methylphenyl oder
R ⁷ und R ⁸	gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6gliedrigen Ring, in dem ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Stickstoff ersetzt sein kann und der gegebenenfalls mit bis zu zwei Methylgruppen substituiert ist;
R ⁹	(C ₁ -C ₁₂)-Alkyl, gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiert durch Fluor, Chlor, Brom und/oder einfach substituiert durch (C ₁ -C ₄)-Alkoxy, (C ₁ -C ₄)-Alkoxycarbonyl, (C ₁ -C ₄)-Alkylthio, Phenyl oder Phenoxy, wobei beide gegebenenfalls bis zu dreifach durch Halogen, (C ₁ -C ₄)-Alkyl, NO ₂ , CF ₃ oder (C ₁ -C ₄)-Alkoxy substituiert sein können; (C ₂ -C ₆)-Alkenyl, (C ₃ -C ₆)-Halogenalkenyl, (C ₃ -C ₆)-Alkynyl oder Phenyl, welches ein- bis zweimal durch F, Cl, Br, CF ₃ , (C ₁ -C ₄)Alkyl und/oder (C ₁ -C ₄)Alkoxy substituiert sein kann bedeuten, sowie deren optische Isomeren und (für den Fall, daß A für N steht) ihre Säureadditionssalze und N-Oxide

2. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen bzw. zur Wachstumsregulierung, **gekennzeichnet dadurch**, daß man eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß Punkt 1 auf die zu behandelnde Anbaufläche bzw. die zu behandelnden Pflanzen aufbringt.

Erfindungsgemäß werden in den neuen Herbiziden und wachstumsregulierenden Mitteln als Wirkstoff Isoindolverbindungen



angewandt,
in welcher

A C-R⁴ oder N

X C₁-C₄-Alkyl;

Y C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Phenyl oder Benzyl;

X und Y zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, eine gegebenenfalls durch -CH₃ substituierte C₃-C₆-Spirocycloalkylgruppe;

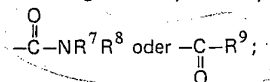
R¹, R², unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl,

R³ und R⁴ C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Halogen, Nitro, Cyano, Phenoxy oder Phenyl, das gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiert ist, wobei jeweils zwei zueinander orthoständige Reste R¹, R², R³ oder R⁴ gemeinsam die Gruppierung -CH=CH-CH=CH- bilden können; oder (C₁-C₂)-Halogenalkyl, insbesondere CF₃;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl;

R⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, welches gegebenenfalls bis zu zweimal, vorzugsweise jedoch einfach mit C₁-C₄-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxyethoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyloxy, Phenyl, Toly, Halogenphenyl, Halogen, Cyano, Hydroxyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, Oxiranyl, Tetrahydrofuryl, (C₁-C₄)-Alkylamino, (C₁-C₄)-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylthio, Triazolyl, Imidazolyl oder die Gruppierung $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNR}^7\text{R}^8 \end{matrix}$ substituiert ist; C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-

Alkadienyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅ und C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl; Phenyl, welches gegebenenfalls mit bis zu zwei C₁-C₄-Alkyl-, Nitro-, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-, Halogen- oder Methoxygruppen substituiert sein kann; C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Halogenphenoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Trihalogenmethylsulfonyl, Benzolsulfonyl, Halogenbenzolsulfonyl, Toluolsulfonyl, die Gruppierung



R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl;

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, Phenyl, Halogenphenyl, Methylphenyl oder

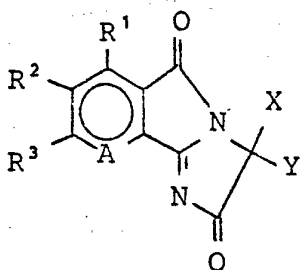
R⁷ und R⁸ gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6gliedrigen Ring, in dem ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Stickstoff ersetzt sein kann und der gegebenenfalls mit bis zu zwei Methylgruppen substituiert ist;

R⁹ (C₁-C₁₂)-Alkyl, gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiert durch Fluor, Chlor, Brom und/oder einfach substituiert durch (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, Phenyl oder Phenoxy, wobei beide gegebenenfalls bis zu dreifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, NO₂, CF₃ oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können; (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Halogenalkenyl, (C₃-C₆)-Alkynyl oder Phenyl, welches ein- bis zweimal durch F, Cl, Br, CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl und/oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein kann bedeuten, sowie deren optische Isomeren und (für den Fall, daß A für N steht) ihre Säureadditionssalze und N-Oxide.

Steht -NR⁷R⁸ für einen heterocyclischen Ring, so handelt es sich bevorzugt um einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder N-Methyl-piperazinring.

Man erhält die erfindungsgemäßen Verbindungen, indem man — für R⁵ = Wasserstoff —

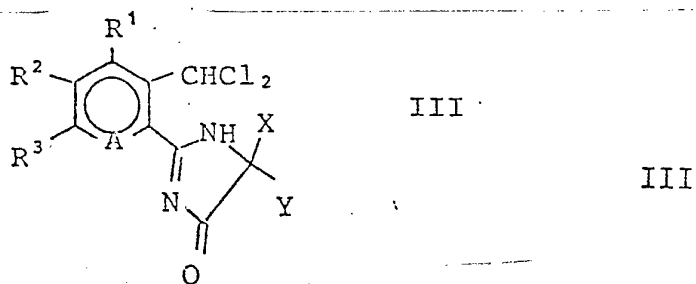
a) Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

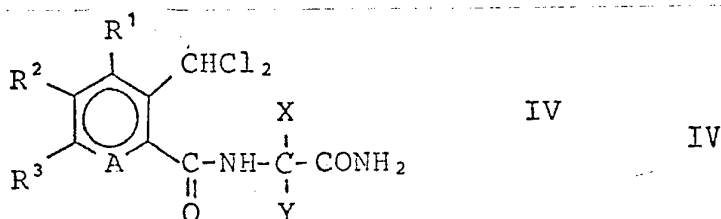
partiell reduziert;

b) die Dichlormethylverbindungen der Formel III



verseift; oder

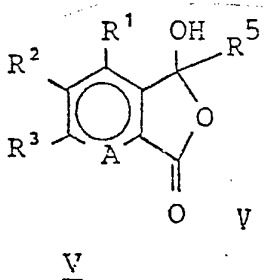
c) die Dichlormethylverbindungen der Formel IV



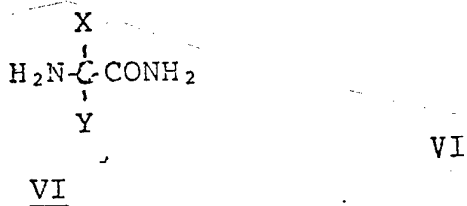
verseift und unter Wasserabspaltung cyclisiert; oder — für $R^5 = C_1-C_4$ -Alkyl —

d) Verbindungen der allgemeinen Formel II mit metallorganischen Alkylverbindungen umgesetzt; oder — für $R^5 = \text{Wasserstoff}$ oder C_1-C_4 -Alkyl —

e) Verbindungen der Formel V



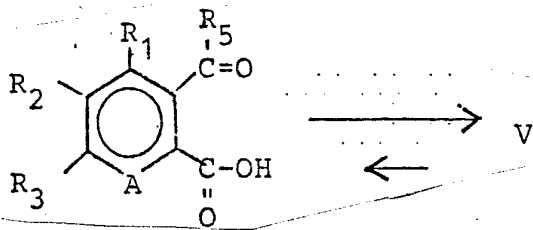
mit den Aminoamiden der Formel VI



unter Ringschluß kondensiert und die erhaltenen Verbindungen der Formel I mit $R^6 = \text{Wasserstoff}$ gewünschtenfalls durch Alkylierung, Acylierung, Sulfonierung, Carbamoylierung, Salzbildung oder Oxidation in andere Verbindungen der Formel I überführt.

- zu a) Die Verbindungen II sind aus den DE-OS 31 21 736 und 27 00 270 bekannt. Zur Reduktion geeignet sind z. B. komplexe Metallhydride wie Natriumborhydrid oder desaktiviertes Lithiumalanat (vgl. z. B. Chem. Lett. 1983, 385-8). In einem bevorzugten Verfahren wird mit Natriumborhydrid in Alkoholen oder Ethern wie Ethanol, Tetrahydrofuran oder Diethylen glykoldimethylether bei Temperaturen von -10°C bis $+80^\circ\text{C}$, vorteilhaft zwischen 0 und $+50^\circ\text{C}$, reduziert. Die Weiterreaktion der Isoindol-Derivate zur o-Hydroxymethylverbindung, wie sie in der DE-OS 31 21 736 beschrieben ist, tritt unter den obigen Reaktionsbedingungen überraschenderweise nicht ein.
- zu b) Die Herstellung der Dichlormethylverbindungen ist in der DE-Anm. P 33 40 595.6 beschrieben. Die Verseifung erfolgt durch Umsetzung mit wäßrigen Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriumcarbonat, bei Temperaturen von ca. 20°C bis 150°C , gegebenenfalls unter Druck. Inerte organische Lösemittel wie Toluol, Chloroform, Äthanol oder höhersiedende Äther können der Reaktion zugesetzt werden. Die Verseifung verläuft überraschend leicht und ohne daß die unter den Bedingungen zur Verseifung o-substituierter Dichlormethylverbindungen sonst stattfindende Zersetzung des Imidazolinonrings beobachtet würde.
- zu c) Die Herstellung der Verbindungen IV ist ebenfalls in der DE-Anmeldung P 33 40 595.6 beschrieben. Sie werden unter den in b) beschriebenen Bedingungen verseift. Die unter Wasserabspaltung verlaufende Cyclisierung zum tricyclischen System kann schon bei der Verseifung eintreten.

- zu d) Die Umsetzung der Verbindungen II mit molaren Mengen metallorganischer Alkylverbindungen, wie Lithiumalkylderivaten oder vorteilhaft Grignard-Derivaten, wird vorzugsweise bei Temperaturen von -40°C bis $+40^{\circ}\text{C}$ in Lösemitteln wie Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran durchgeführt.
- zu e) Die Aminoamide VI sind aus DE-OS 2700270 bekannt, die o-Carbonylcarbonsäuren V z. B. aus Beilstein E III, 10, 3025. Letztere entstehen durch Tautomerisierung aus entsprechenden Aldehydsäuren:



Die Kondensation von VI mit V erfolgt unter gleichzeitiger Wasserabtrennung, vorteilhaft in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen von ca. 0°C bis 150°C . Das gebildete Wasser wird vorteilhaft durch Azeotropdestillation mit einem Lösemittel wie Toluol oder Xylol abgetrennt.

Die Ausgangsstoffe der Formeln II und V können, falls $R^1 \neq R^4$ bzw. $R^2 \neq R^3$ sind, auf Grund der zu ihnen führenden Synthesewege in zwei stellungsisomeren Formen auftreten, bei denen die Substituenten R^1 und R^4 bzw. R^2 und R^3 die Plätze getauscht haben. Dieselbe Stellungsisomerie können daher auch die aus ihnen hergestellten Verbindungen der Formel I aufweisen, so daß Gemische der jeweiligen Stellungsisomeren vorliegen können.

Die Reaktionsprodukte der Formel I mit $R^6 = \text{Wasserstoff}$ können in einfacher, an sich bekannter Weise durch Reaktion mit Alkylierungsmitteln (Methyljodid, Bromessigsäuremethylester) oder Acylierungsmitteln (Säurechloride, Toluolsulfochlorid) in Gegenwart von Basen, mit Isocyanaten oder durch Oxidation, z. B. mit H_2O_2 , zu den anderen Verbindungen der Formel I umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I ($R^6 = \text{Wasserstoff}$) liegen ausschließlich in der dargestellten cyclischen Halbaminallform vor.

Die vorliegenden erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Wurzelunkräuter werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen in Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufspritzung ausgebracht werden. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird das Auflaufen der Keimlinge nicht vollständig verhindert. Die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach drei Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufspritzverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen 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 durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Mittel beseitigt werden kann. Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z. B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Gegenüber dem Stand der Technik besitzen die vorliegenden erfindungsgemäßen Substanzen deshalb eine wesentlich verbesserte Selektivität bei Kulturpflanzen. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen.

Darüber hinaus weisen sie wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur Ernteerleichterung wie z. B. durch Auslösen von Desikation, Abszission und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Des weiteren eignen 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 das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Beizmittel, Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettsäuren, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsäures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z. B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden. Alkyl-arylsulfonsäure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkyl-arylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel kann man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit feinverteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise, gewünschtenfalls in

In Spritzpulver 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 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel-, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser.

Staubförmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

Auch Mischungen oder Mischformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z. B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Düngemitteln, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind gegebenenfalls möglich.

Nachstehend seien einige Formulierungsbeispiele aufgeführt:

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Wirkstoff und 90 Gewichtsteile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

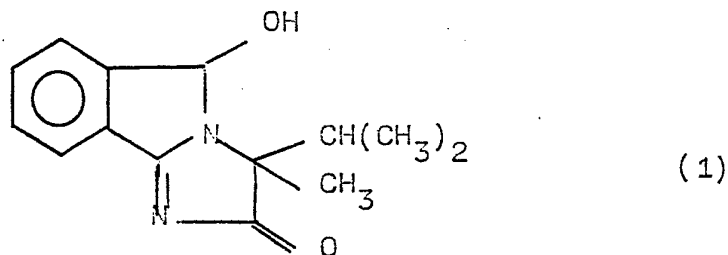
Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoff mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8AeO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

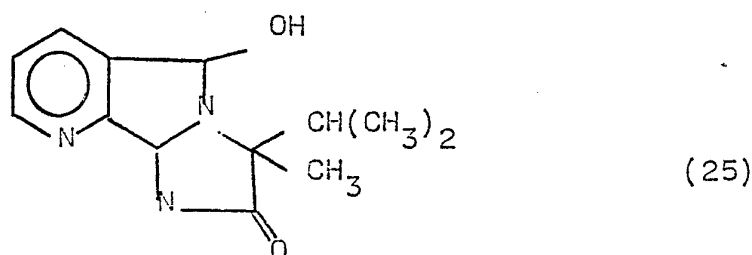
Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen Wirkstoff, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenol (10AeO) als Emulgator.

Besonders wertvoll sind die folgenden Isoindole:

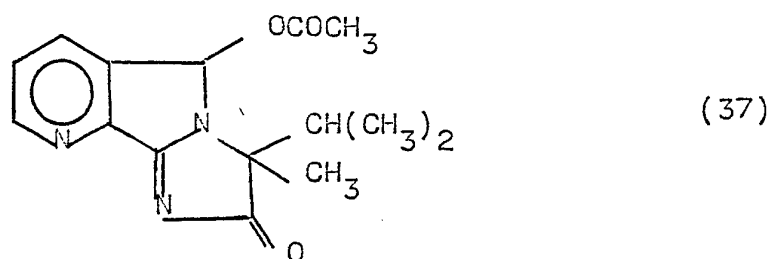
Verbindung der Formel

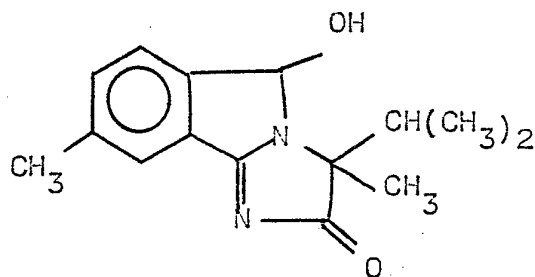


Verbindung der Formel



Verbindung der Formel





(29)

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

A. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

2,3a-Dihydro-4-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo-[5H]-imidazo[1,2b][1H]isoindol

22,8 g (0,076 mol) 2-(2-Dichlormethylphenyl)-5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin werden mit 6,4 g (0,16 mol) Natriumhydroxid in 150 ml Wasser 2 h auf 90°C erhitzt, abgekühlt und abgesaugt. Nach dem Trocknen im Vakuum verbleiben 10,5 g (56% der Theorie) 2,3a-Dihydro-4-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo[5H]imidazo[1,2b][1H]isoindol, ein leicht hellgelber Feststoff vom Fp 233–234°C.

Beispiel 2

2,3a-Dihydro-3-isopropyl-4-methoxy-3-methyl-4-oxo-[5H]imidazo[1,2b][1H]isoindol

10 g (0,041 mol) 2,3a-Dihydro-4-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo-[5H]imidazo[1,2b][1H]isoindol werden in 50 ml abs. DMF gelöst und bei RT mit 1,35 g (0,045 mol) 80%igem Natriumhydrid versetzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, gibt man 6,7 g (0,049 mol) Methyljodid zu, rührt 1 h bei RT nach, nimmt das Reaktionsgemisch in Toluol auf, wäscht zweimal mit Wasser, trocknet, dampft ein und erhält 9,4 g (89% der Theorie) 2,3a-Dihydro-3-isopropyl-4-methoxy-3-methyl-4-oxo-[5H]imidazo[1,2b][1H]isoindol, ein farbloses Öl.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ

= 1,00, 1,18 (2d, J = 7 Hz, je 3H, -CH(CH₃)₂); 1,67 (s, 3H, CH₃); 2,13 (h, J = 7 Hz, 1H, -CH(CH₃)₂); 3,18 (s, 3H, OCH₃); 5,65 (s, 1H, CH-O); 7,5–8,0 ppm (m, 4H, Phenyl).

Beispiel 3

4-Benzoyloxy-2,3a-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo-[5H]imidazo[1,2b][1H]isoindol

Analog zum Beispiel 2 wurde zu der entsprechenden Menge Natriumsalz 6,8 g (0,049 mol) Benzoylchlorid zugegeben. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 12,7 g (89% der Theorie) 4-Benzoyloxy-2,3a-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo-[5H]-imidazo[1,2b][1H]isoindol, ein gelbes Öl.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ

= 1,07, 1,18 (d, J = 7 Hz, je 3H, -CH(CH₃)₂); 1,82 (s, 3H, CH₃); 2,13 (h, J = 7 Hz, 1H, -CH(CH₃)₂); 6,60 (s, 1H, -CHO); 7,2–8,2 ppm (9H, Phenyl).

Beispiel 4

2,3a-Dihydro-4-N-methyl-carbamoyloxy-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo-[5H]-imidazo[1,2b][1H]isoindol

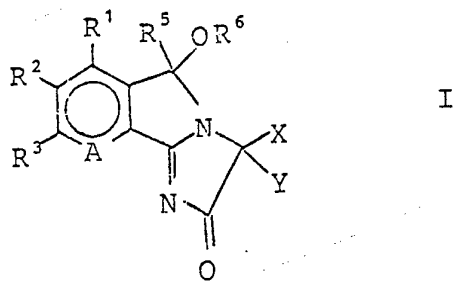
8 g (0,033 mol) 2,3a-Dihydro-4-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo-[5H]imidazo[1,2b][1H]isoindol wurden mit 2,25 g (0,04 mol) Methylisocyanat in 50 ml abs. Acetonitril 1 h bei RT gerührt. Man nimmt in 100 ml Toluol auf, wäscht 2mal mit Wasser, und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Einengen erhält man 7,5 g (80% d. Theorie) 2,3a-Dihydro-4-N-methyl-carbamoyloxy-3-isopropyl-3-methyl-2-oxo-[5H]-imidazo[1,2b][1H]isoindol, ein farbloses Öl.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ

= 1,07, 1,17 (2d, J = 7 Hz, je 3H, CH(CH₃)₂); 1,73 (s, 3H, CH₃); 2,13 (h, J = 7 Hz, CH(CH₃)₂); 2,90, 3,00 (2s, zus. 3H, NCH₃); 6,33 (s, 1H, CHO); 7,4–8,3 (m, 5H, NH, Phenyl) ppm.

In analoger Weise werden die Beispiele in Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1: Verbindungen der allgemeinen Formel I



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	Y	Fp [°C]
5	H	H	H	C-R ⁴	H	H	H	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	152-4	
6	H	H	H	C-H ⁴	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -Br	C ₂ H ₅		
7	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Oel
8 ²⁾	H	H	CH ₃	C-R ⁴	H	H	-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Oel
9 ²⁾	H	H	CH ₃	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH ₃	Oel
10	H	H	C-R ⁴	H	H	-C ₂ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel	
11	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel
12	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel
13	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	96-8
14 ¹⁾	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-CH=C=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel
15	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-CH ₂ -C≡CH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	90-1
16	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-CH ₂ -COOCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	106-8
17	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	138-43
18	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Harz
19	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	130-8
20	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	97-8
21	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel
22	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel
23	H	H	H	C-R ⁴	H	H	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel
24	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	
25	H	H	H	N	—	H	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	215-20
26	H	H	H	N	—	H	-CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Oel
27	H	-CH=CH=	C-R ⁴	—	—	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	

Fortsetzung Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	Y	Fp (°C)
28	H	-CH=CH=	CH=CH-	C-R ⁴	—	H		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	—
29 ²⁾	H	H	CH ₃	C-R ⁴	H	H	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	190-210
30 ²⁾	Cl	H	Cl	C-R ⁴	H	CH ₃	"	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	148-50
31	H	H	H	C-R ⁴	H	H	"	CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	148-50
32	H	H	H	C-R ⁴	H	H		CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	75-8
33 ²⁾	NO ₂	H	H	C-R ⁴	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Oel
34	Cl	Cl	Cl	C-R ⁴	Cl	C ₂ H ₅		CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Oel
35	H	-CH=CH=	CH=CH-	C-R ⁴	H	C ₂ H ₅		CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Harz
36	H	H	H	C-R ⁴	H	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-	180-94	
									CH ₃	
37	H	H	H	N	—	H	-COCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Öl
38	H	H	H	N	—	H	-CO-Phenyl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	
39	H	H	H	N	—	H	CONHCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	
40 ²⁾	H	H	CH ₃	CR ⁴	H	H	H	CH ₃		
41 ²⁾	H	H	CH ₃	CR ⁴	H	H	SO ₂ CF ₃	CH ₃		
42 ²⁾	H	H	CH ₃	CR ⁴	H	H	COCCl ₃	CH ₃		
43 ²⁾	H	H	CH ₃	CR ⁴	H	H		CH ₃		
44 ²⁾	H	H	CH ₃	CR ⁴	H	H		CH ₃		
45 ²⁾	H	H	CH ₃	CR ⁴	H	H	CONH-Phenyl	CH ₃		
46	H	H	H	C-R ⁴	H	CH ₃	H	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	194-7
47	H	H	H	N	—	H	COCH ₃	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	113-5
48	H	H	H	C-R ⁴	H	H	COO Phenyl	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	Öl
49	H	H	H	C-R ⁴	H	H	CONH-Phenyl	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	178-80
50 ²⁾	CH ₃	H	H	C-R ⁴	H	H	H	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	166-74
51	H	Cl	Cl	C-R ⁴	H	H	H	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
52	H	Cl	Cl	C-R ⁴	H	H	H	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
53 ²⁾	H	H	CH ₃	C-R ⁴	H	H	CH ₃	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	Öl
54 ²⁾	H	H	CH ₃	C-R ⁴	H	H	COCH ₃	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	Öl
55 ²⁾	H	H	CH ₃	C-R ⁴	H	H	CO-Phenyl	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	Öl

1) entsteht bei der Herstellung von 15 durch teilweise Isomerisierung.

2) Stellungsisomerengemisch (vgl. S. 6).

B. Biologische Beispiele

Prüfung auf herbizide Wirkung

Die Schädigung der Unkrautpflanzen bzw. die Kulturpflanzenverträglichkeit wurde in einem Schlüssel von 0–5 bonitiert.

Dabei bedeutet

0 = ohne Wirkung (Schaden)

1 = 0–20% Wirkung

2 = 20–40% Wirkung

3 = 40–60% Wirkung

4 = 60–80% Wirkung

5 = 80–100% Wirkung

1. Wirkung gegen Unkräuter

Samen bzw. Rhizomstücke mono- und dikotyle Unkräuter wurden in Lehmerde in Plastiktöpfen (Ø9cm) ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die als benetzbare Pulver bzw. als Emulsionskonzentration formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in Form wässriger Suspensionen bzw. Emulsionen auf die Erdoberfläche appliziert. Die Wasseraufwandmenge pro Topf entsprach dabei umgerechnet 600l/ha. Nach der Behandlung wurden die Versuchstöpfe im Gewächshaus aufgestellt und die Versuchspflanzen unter guten Wachstumsbedingungen (Temperatur: $23 \pm 1^\circ\text{C}$; rel. Luftfeuchte 60–80%) kultiviert. Nach ca. 3 Wochen wurde die Pflanzenschädigung visuell bonitiert. Als Vergleich dienten dabei unbehandelte Kontrollen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen wiesen eine zum Teil ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen wirtschaftlich bedeutende mono- und dikotyle Schadpflanzen auf (vgl. Tabelle 1).

In ähnlicher Weise werden verschiedene Unkräuter in Töpfen im Gewächshaus bis zum 3-6-Blattstadium herangezogen und dann im Nachauflaufverfahren mit den erfindungsgemäßen Verbindungen (formuliert als Spritzpulver) behandelt. 4 Wochen später wurden die Versuchspflanzen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollpflanzen visuell bonitiert, indem die Schädigung geschätzt wurde.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erwiesen sich auch in diesem Versuch als gut wirksam (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 1

Herbizide Wirkung der neuen erfindungsgemäßen Verbindungen im Voraufbau

Bsp.-Nr.	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirksamkeit		ECG	LOM
		STM	SIA		
1	2,5	5	5	5	5
2	2,5	5	5	2	2
3	2,5	5	5	5	5
10	2,5	5	5	4	4
18	2,5	5	5	2	1
20	2,5	5	5	5	5
21	2,5	4	5	1	2
22	2,5	4	5	2	4
25	2,5	5	5	5	5
29	2,5	5	5	5	5
37	2,5	5	5	5	4
46	2,5	5	5	4	4
47	2,5	5	5	1	5
48	2,5	5	5	5	4
54	2,5	5	5	4	3

Abkürzungen: STM = *Stellaria media*
SIA = *Sinapis arvensis*
LOM = *Lolium multiflorum*
ECG = *Echinochloa crus galli*
a.i. = Aktivsubstanz

Tabelle 2

Herbizide Wirkung der neuen erfindungsgemäßen Verbindungen im Nachauflauf

Bsp.-Nr.	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirksamkeit		ECG	LOM
		STM	SIA		
1	2,5	5	5	2	5
2	2,5	3	5	4	2
3	2,5	3	5	3	2
20	2,5	5	5	3	5
25	2,5	5	5	5	5
29	2,5	4	5	4	5
37	2,5	5	5	4	5
46	2,5	4	5	2	2
47	2,5	4	5	1	1
54	2,5	2	5	3	3

Prüfung auf wachstumsregulierende Wirkung**1. Wuchshemmung bei Getreide**

In Schalenversuchen im Gewächshaus wurden junge Getreidepflanzen (Weizen, Gerste und Roggen) im 3-Blatt-Stadium mit den zu prüfenden Verbindungen tropfnaß gespritzt. Nachdem die unbehandelten Kontrollpflanzen eine Wuchshöhe von etwa 55cm erreicht hatten, wurde bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es wurde außerdem die phytotoxische Wirkung der Verbindungen beobachtet. Bei der Angabe der Wuchshemmung bedeuten 100% den Stillstand des Wachstums und 0% ein Wachstum entsprechend dem der unbehandelten Kontrollpflanzen.

2. Wuchshemmung an Buschbohnen

10–15cm Buschbohnen werden mit den Wirkstoffzubereitungen tropfnaß bespritzt. Nach 2 Wochen wird der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Die Pflanzen weisen eine deutliche Hemmung des Längenwachstums auf.