

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014071 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 317/44**,
A01N 35/06, 41/10

Matthias [DE/DE]; Höhenweg 12b, 67098 Bad Dürkheim
(DE). **LANDES, Andreas** [DE/DE]; Grünewaldstr. 15,
67354 Römerberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08320

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 049.0 8. August 2001 (08.08.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **VON DEYN, Wolfgang**
[DE/DE]; An der Bleiche 24, 67435 Neustadt (DE). **BAU-
MANN, Ernst** [DE/DE]; Falkenstr. 6a, 67373 Dudenhofen
(DE). **HOFMANN, Michael** [DE/DE]; Heinigstr. 17-19,
App. 21, 67059 Ludwigshafen (DE). **KORDES, Markus**
[DE/DE]; Bensheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal (DE).
MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Mandelring 74, 67433 Neustadt
(DE). **PARRA RAPADO, Liliana** [ES/DE]; S6, 29-31,
68161 Mannheim (DE). **ZAGAR, Cyrill** [DE/DE]; Un-
tere Clignetstr. 8, 68167 Mannheim (DE). **WITSCHEL,**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

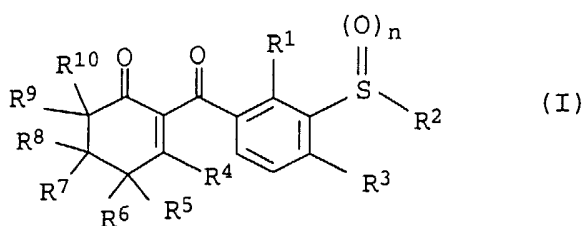
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BENZOYLCYCLOHEXENONE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: BENZOYLCYCLOHEXENON-DERIVATE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to benzoylcyclo-
hexenone derivatives of general formula (I) wherein the
variables R¹ to R¹⁰ and n have the designation cited in claim
1. The invention also relates to the salts of the same and the
use of said derivatives for controlling harmful plants.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Benzoylcyclo-
hexenon-Derivate der allgemeinen Formel (I) in der die Vari-
ablen R¹ bis R¹⁰ sowie n die in Anspruch 1 angegebene Be-
deutung haben und deren Salze sowie Ihre Verwendung zur

Bekämpfung von Schädipflanzen.

WO 03/014071 A1

Benzoylcyclohexenon-Derivate

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Benzoylcyclohexenon-Derivate und deren landwirtschaftlich verträglichen Salze, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die derartige Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung der Benzoylcyclohexenon-Derivate, deren

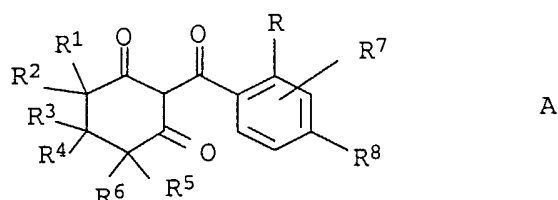
10 Salze und/oder Mittel, die diese enthalten, zur Schädnpflanzenbekämpfung.

Trisubstituierte Benzoylcyclohexenone sind im Stand der Technik als herbizid wirksame Verbindungen beschrieben.

15

So beschreibt EP 186 120 herbizid wirkende Verbindungen der allgemeinen Formel A

20



25

worin u.a.

R C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl ist,

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sein können und R⁷, R⁸ unabhängig voneinander u. a. für Halogen, C₁-C₄-Alkyl,

30

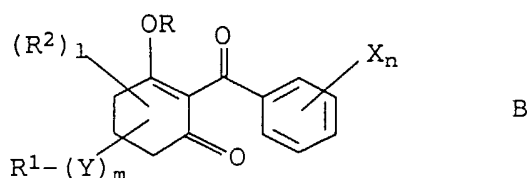
C₁-C₄-Alkoxy, OCF₃, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Halogenalkyl oder für einen Rest der allgemeinen Formel R^bSO_n, worin R^b C₁-C₄-Alkyl und n 0, 1 oder 2 bedeuten, stehen.

R⁷ steht insbesondere für Wasserstoff.

35

Des Weiteren sind aus der EP 0 319 075 Benzoylcyclohexenon-Derivate der allgemeinen Formel B bekannt,

40



45 worin

- X gleich oder verschieden sein kann und u. a. Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl bedeutet,
- 5 R u. a. für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R¹ für Hydroxy, Cyano, Nitro, Alkylcarbonyl steht,
- R² u. a. für Alkyl steht,
- Y für Alkylen steht,
- n und l für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht und
- 10 m für 0 oder 1.

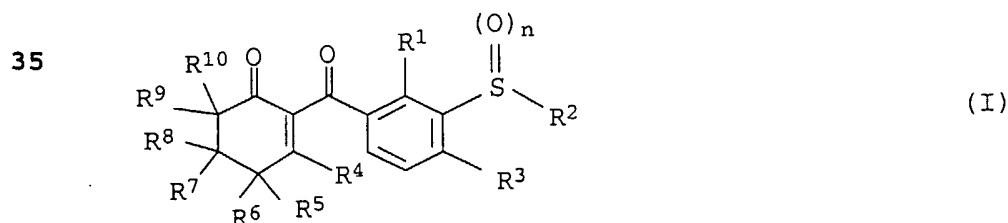
Weiterhin sind aus EP 249 150 2-Benzoylcyclohex-2-enone bekannt, wobei der Cyclohex-2-enon-Rest in 3-Position mit einem Thiosubstituenten verknüpft ist.

- 15 Die aus dem Stand der Technik bekannten Benzoylcyclohexenone sind in ihrer Wirksamkeit gegenüber Schadpflanzen häufig nicht zufriedenstellend. Zudem sind sie häufig nicht kulturpflanzenverträglich, sondern wirken unselektiv gegen nützliche wie schädliche
- 20 Pflanzen.

- Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Herbizide bereitzustellen, mit denen sich Schadpflanzen besser als bisher bekämpfen lassen. Die neuen Herbizide sollen vorteil-
- 25 hafterweise eine hohe Aktivität gegenüber Schadpflanzen aufweisen. Außerdem ist eine Kulturpflanzenverträglichkeit erwünscht.

- Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe durch Benzoylcyclohexenon-Derivate der nachstehend definierten,
- 30 allgemeinen Formel I gelöst wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Benzoylcyclohexenon-Derivate der allgemeinen Formel I,



- 40 worin die Variablen die nachfolgend angegebenen Bedeutungen aufweisen:

- 45 R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl;
- R² C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;

3

- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,
C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio,
C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl
5 C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl,
- R⁴ Hydroxy, SR¹¹ oder NR¹²R¹³;
- R⁵, R⁶, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-
10 Alkyl;
- R⁷, R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder
gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind,
eine Carbonylgruppe bilden;
15 n 0, 1 oder 2;
- wobei
- 20 R¹¹ C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das partiell oder vollständig halogen-
niert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen
tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 25 R¹² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht;
- R¹³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;
- oder
- 30 R¹² und R¹³ mit dem Stickstoff, an das sie gebunden sind einen 5-
oder 6-gliedrigen gesättigten, partiell gesättigten oder
ungesättigten Stickstoffheterocyclus bedeuten, der gegebenen-
falls ein oder zwei weitere Heteroatome aufweist, ausgewählt
35 aus O, S und N, und der partiell oder vollständig halogeniert
sein kann und/oder ein, zwei oder drei der folgenden Reste
tragen kann: Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 40 sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der
Benzoylcyclohexenon-Derivate der Formel I, herbizide Mittel, die
Benzoylcyclohexenon-Derivate der Formel I enthalten, sowie Ver-
45 fahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit den
Benzoylcyclohexenon-Derivaten der Formel I.

Die Verbindungen der Formel I können je nach Art der Substituenten ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und liegen dann als Enantiomere oder Diastereomere vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomere oder Diastereomere als auch deren Gemische.

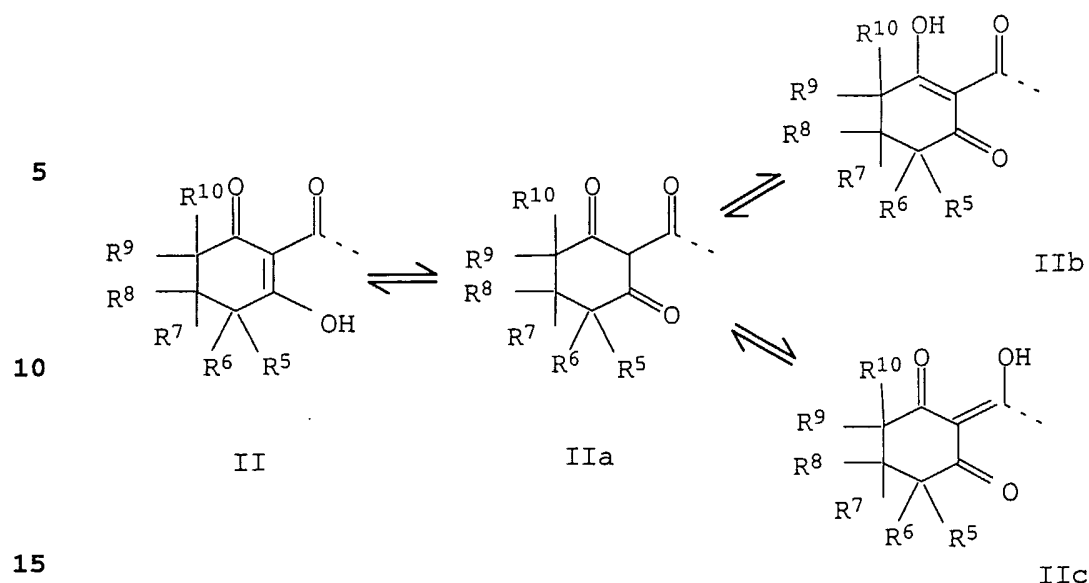
Die Verbindungen der Formel I können auch in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze eingesetzt werden, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt, sofern es landwirtschaftlich verträglich ist.

Im Allgemeinen werden die Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze derjenigen Säuren eingesetzt, deren Kationen, beziehungsweise Anionen, die herbizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.

Es kommen als Kationen insbesondere Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium und Magnesium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, sowie Ammonium, wobei hier gewünschtenfalls ein bis vier Wasserstoffatome durch C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxy- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, Hydroxy- C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sein können, vorzugsweise Ammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-ylammonium, Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Trimethylbenzylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise Tri(C_1-C_4 -alkyl)sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C_1-C_4 -alkyl)sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen von C_1-C_4 -Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat.

Im Falle von R^4 = Hydroxy steht in der allgemeinen Formel I der in 2-Stellung verknüpfte Cyclohexenonteil der Formel II auch stellvertretend für die tautomeren Formen IIa, IIb und IIc, worin die Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} die oben genannten Bedeutungen aufweisen.



Die für die Substituenten R^1 bis R^{13} oder als Reste an Phenyl- bzw.
 20 Heterocycl-Resten genannten organischen Molekülteile stellen
 Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen
 Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenwasserstoffketten, also
 alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Hydroxy-
 alkyl, Alkoxyalkyl-, Hydroxyalkoxyalkyl, Alkylthio-,
 25 Halogenalkylthio-, Alkylsulfinyl-, Halogenalkylsulfinyl-,
 Alkylsulfonyl-, Halogenalkylsulfonyl, Trialkylsulfonium-, Trial-
 kylsulfoxonium-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Die
 Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

30 Ferner bedeuten beispielsweise:

- C_1 - C_4 -Alkyl sowie die Alkylteile von Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl,
 Tri-(C_1 - C_4 -alkyl)-sulfonium und Tri-(C_1 - C_4 -alkyl)sulfoxonium:
 z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-
 35 propyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl;

- C_1 - C_6 -Alkyl: C_1 - C_4 -Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.
 B. n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl,
 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl,
 40 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,
 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl,
 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,
 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl,
 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl
 45 und 1-Ethyl-3-methylpropyl;

- C₁-C₄-Halogenalkyl: einen C₁-C₄-Alkylrest, wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z. B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, 5 Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-difluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Di-chlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 10 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Tri-chlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 15 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl oder Nonafluorbutyl;
- C₁-C₆-Halogenalkyl: C₁-C₄-Halogenalkyl, wie vorstehend genannt, sowie beispielsweise für 5-Fluorpentyl, 20 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl und Dode-cafluorhexyl;
- C₁-C₄-Alkoxy: z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, 25 Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy;
- C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy, wie voranstehend genannt, sowie z. B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 30 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 35 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy;
- C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl sowie die Alkoxyalkylteile von Hydro- 40 xy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl: durch C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. für Methoxy-methyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methyl-
propoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl, 45 2-(Ethoxy)ethyl, 2-(Propoxy)ethyl, 2-(1-Methylethoxy)ethyl, 2-(Butoxy)ethyl, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methyl-propoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)-

- propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(Propoxy)propyl, 2-(1-Methylethoxy)propyl, 2-(Butoxy)propyl, 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl, 3-(Ethoxy)propyl, 3-(Propoxy)propyl, 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(Butoxy)propyl, 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl, 2-(Ethoxy)butyl, 2-(Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl, 2-(Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl, 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(Propoxy)butyl, 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(Butoxy)butyl, 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl, 4-(Ethoxy)butyl, 4-(Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl, 4-(Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl, 4-(2-Methylpropoxy)butyl und 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl;
- C₁-C₄-Halogenalkoxy: einen C₁-C₄-Alkoxyrest, wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Bromdifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Brommethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropoxy, Heptafluorpropoxy, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethoxy, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethoxy, 1-(Brommethyl)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy oder Nonafluorbutoxy;
- C₁-C₆-Halogenalkoxy: C₁-C₄-Halogenalkoxy, wie voranstehend genannt, sowie z.B. 5-Fluorpentoxy, 5-Chlorpentoxy, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy, Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexoxy, 6-Chlorhexoxy, 6-Bromhexoxy, 6-Iodhexoxy oder Dodecafluorhexoxy;
- C₁-C₆-Alkylthio (C₁-C₆-Alkylsulfanyl: C₁-C₆-Alkyl-S-): z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio oder 1,1-Dimethylethylthio, Pentylthio, 1-Methylbutylthio, 2-Methylbutylthio, 3-Methylbutylthio, 2,2-Dimethylpropylthio, 1-Ethylpropylthio, Hexylthio, 1,1-Dimethylpropylthio,

- 1,2-Dimethylpropylthio, 1-Methylpentylthio,
 2-Methylpentylthio, 3-Methylpentylthio, 4-Methylpentylthio,
 1,1-Dimethylbutylthio, 1,2-Dimethylbutylthio,
 1,3-Dimethylbutylthio, 2,2-Dimethylbutylthio,
 5 2,3-Dimethylbutylthio, 3,3-Dimethylbutylthio,
 1-Ethylbutylthio, 2-Ethylbutylthio,
 1,1,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio,
 1-Ethyl-1-methylpropylthio und 1-Ethyl-2-methylpropylthio;
- 10 - C₁-C₆-Halogenalkylthio: einen C₁-C₆-Alkylthioest, wie
 voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch
 Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B.
 Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio,
 Chlordifluormethylthio, Bromdifluormethylthio,
 15 2-Fluorethylthio, 2-Chlorethylthio, 2-Bromethylthio,
 2-Iodethylthio, 2,2-Difluorethylthio,
 2,2,2-Trifluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio,
 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio,
 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, Pentafluorethylthio,
 20 2-Fluorpropylthio, 3-Fluorpropylthio, 2-Chlorpropylthio,
 3-Chlorpropylthio, 2-Brompropylthio, 3-Brompropylthio,
 2,2-Difluorpropylthio, 2,3-Difluorpropylthio,
 2,3-Dichlorpropylthio, 3,3,3-Trifluorpropylthio,
 3,3,3-Trichlorpropylthio, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylthio,
 25 Heptafluorpropylthio, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylthio,
 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylthio,
 1-(Brommethyl)-2-bromethylthio, 4-Fluorbutylthio,
 4-Chlorbutylthio, 4-Brombutylthio, Nonafluorbutylthio,
 5-Fluorpentylthio, 5-Chlorpentylthio, 5-Brompentylthio,
 30 5-Iodpentylthio, Undecafluorpentylthio, 6-Fluorhexylthio,
 6-Chlorhexylthio, 6-Bromhexylthio, 6-Iodhexylthio und Dodeca-
 fluorhexylthio;
- C₁-C₆-Alkylsulfinyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)-): z.B. Methylsulfinyl,
 35 Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl,
 Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl
 oder 1,1-Dimethylethylsulfinyl, Pentylsulfinyl,
 1-Methylbutylsulfinyl, 2-Methylbutylsulfinyl,
 3-Methylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylpropylsulfinyl,
 40 1-Ethylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylpropylsulfinyl,
 1,2-Dimethylpropylsulfinyl, Hexylsulfinyl,
 1-Methylpentylsulfinyl, 2-Methylpentylsulfinyl,
 3-Methylpentylsulfinyl, 4-Methylpentylsulfinyl,
 1,1-Dimethylbutylsulfinyl, 1,2-Dimethylbutylsulfinyl,
 45 1,3-Dimethylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylbutylsulfinyl,
 2,3-Dimethylbutylsulfinyl, 3,3-Dimethylbutylsulfinyl,
 1-Ethylbutylsulfinyl, 2-Ethylbutylsulfinyl,

- 1,1,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfinyl,
1-Ethyl-1-methylpropylsulfinyl oder
1-Ethyl-2-methylpropylsulfinyl;
- 5 - C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl: C₁-C₆-Alkylsulfinylrest, wie
voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch
Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B.
Fluormethylsulfinyl, Difluormethylsulfinyl,
Trifluormethylsulfinyl, Chlordifluormethylsulfinyl,
10 Bromdifluormethylsulfinyl, 2-Fluorethylsulfinyl,
2-Chlorethylsulfinyl, 2-Bromethylsulfinyl,
2-Iodethylsulfinyl, 2,2-Difluorethylsulfinyl,
2,2,2-Trifluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfinyl,
2-Chlor-2-fluorethylsulfinyl,
15 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfinyl,
2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfinyl, Pentafluorethylsulfinyl,
2-Fluorpropylsulfinyl, 3-Fluorpropylsulfinyl,
2-Chlorpropylsulfinyl, 3-Chlorpropylsulfinyl,
2-Brompropylsulfinyl, 3-Brompropylsulfinyl,
20 2,2-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Difluorpropylsulfinyl,
2,3-Dichlorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfinyl,
3,3,3-Trichlorpropylsulfinyl,
2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfinyl, Heptafluorpropylsulfinyl,
1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfinyl,
25 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfinyl,
1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfinyl, 4-Fluorbutylsulfinyl,
4-Chlorbutylsulfinyl, 4-Brombutylsulfinyl,
Nonafluorbutylsulfinyl, 5-Fluorpentylsulfinyl,
5-Chlorpentylsulfinyl, 5-Brompentylsulfinyl,
30 5-Iodpentylsulfinyl, Undecafluorpentylsulfinyl,
6-Fluorhexylsulfinyl, 6-Chlorhexylsulfinyl,
6-Bromhexylsulfinyl, 6-Iodhexylsulfinyl und
Dodecafluorhexylsulfinyl;
- 35 - C₁-C₆-Alkylsulfonyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)₂-): z. B.
Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl,
1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl,
2-Methylpropylsulfonyl, 1,1-Dimethylethylsulfonyl,
Pentylsulfonyl, 1-Methylbutylsulfonyl, 2-Methylbutylsulfonyl,
40 3-Methylbutylsulfonyl, 1,1-Dimethylpropylsulfonyl,
1,2-Dimethylpropylsulfonyl, 2,2-Dimethylpropylsulfonyl,
1-Ethylpropylsulfonyl, Hexylsulfonyl, 1-Methylpentylsulfonyl,
2-Methylpentylsulfonyl, 3-Methylpentylsulfonyl,
4-Methylpentylsulfonyl, 1,1-Dimethylbutylsulfonyl,
45 1,2-Dimethylbutylsulfonyl, 1,3-Dimethylbutylsulfonyl,
2,2-Dimethylbutylsulfonyl, 2,3-Dimethylbutylsulfonyl,
3,3-Dimethylbutylsulfonyl, 1-Ethylbutylsulfonyl,

10

- 2-Ethylbutylsulfonyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfonyl,
 1,2,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfonyl
 und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfonyl;
- 5 - C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: einen C₁-C₆-Alkylsulfonylrest, wie
 voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch
 Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z. B.
 Fluormethylsulfonyl, Difluormethylsulfonyl,
 Trifluormethylsulfonyl, Chlordifluormethylsulfonyl,
 10 Bromdifluormethylsulfonyl, 2-Fluorethylsulfonyl,
 2-Chlorethylsulfonyl, 2-Bromethylsulfonyl,
 2-Iodethylsulfonyl, 2,2-Difluorethylsulfonyl,
 2,2,2-Trifluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfonyl,
 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfonyl,
 15 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfonyl,
 2,2,2-Trichlorethylsulfonyl, Pentafluorethylsulfonyl,
 2-Fluorpropylsulfonyl, 3-Fluorpropylsulfonyl,
 2-Chlorpropylsulfonyl, 3-Chlorpropylsulfonyl,
 2-Brompropylsulfonyl, 3-Brompropylsulfonyl,
 20 2,2-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Difluorpropylsulfonyl,
 2,3-Dichlorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfonyl,
 3,3,3-Trichlorpropylsulfonyl,
 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfonyl, Heptafluorpropylsulfonyl,
 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfonyl,
 25 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfonyl,
 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfonyl, 4-Fluorbutylsulfonyl,
 4-Chlorbutylsulfonyl, 4-Brombutylsulfonyl,
 Nonafluorbutylsulfonyl, 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentyl-
 sulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluor-
 30 hexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und
 Dodecafluorhexylsulfonyl.

- Als Beispiele für einen 5- oder 6-gliedrigen Stickstoffheterocy-
 clus, der gesättigt, partiell gesättigt oder ungesättigt sein
 35 kann, und ein oder zwei weitere unter Stickstoff, Sauerstoff oder
 Schwefel ausgewählte Heteroatome enthalten kann, seien genannt:

5-gliedrige Ringe wie:

- 40 Tetrahydropyrrol-1-yl, 2,3-Dihydro-1H-pyrrol-1-yl,
 2,5-Dihydro-1H-pyrrol-1-yl, Pyrrol-1-yl,
 Tetrahydropyrazol-1-yl, Tetrahydroisoxazol-2-yl,
 Tetrahydroisothiazol-2-yl, Tetrahydroimidazol-1-yl,
 Tetrahydrooxazol-3-yl, Tetrahydrothiazol-3-yl,
 45 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl,
 2,3-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-2-yl,
 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-2-yl,

11

- 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 4,5-Dihydro-1H-imidazol-1-yl,
 2,5-Dihydro-1H-imidazol-1-yl, 2,3-Dihydro-1H-imidazol-1-yl,
 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrothiazol-3-yl,
 Pyrazol-1-yl, Imidazol-1-yl,
- 5 1,2,4- Δ^4 -Oxadiazolin-2-yl, 1,2,4- Δ^2 -Oxadiazolin-4-yl,
 1,2,4- Δ^3 -Oxadiazolin-2-yl, 1,3,4- Δ^2 -Oxadiazolin-4-yl,
 1,2,4- Δ^5 -Thiadiazolin-2-yl, 1,2,4- Δ^3 -Thiadiazolin-2-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Thiadiazolin-4-yl, 1,3,4- Δ^2 -Thiadiazolin-2-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Thiadiazolin-4-yl, 1,3,4- Δ^2 -Thiadiazolin-4-yl,
- 10 1,2,3- Δ^2 -Triazolin-1-yl, 1,2,4- Δ^2 -Triazolin-1-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Triazolin-4-yl, 1,2,4- Δ^3 -Triazolin-1-yl,
 1,2,4- Δ^1 -Triazolin-4-yl, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Tri-
 azol-1-yl oder 1,3,4-Triazol-1-yl;
- 15 6-gliedrige Ringe wie:
- Piperidin-1-yl, 1,2,3,4-Tetrahydropyridin-1-yl,
 1,2,5,6-Tetrahydropyridin-1-yl, 1,4-Dihydropyridin-1-yl,
 1,2-Dihydropyridin-1-yl, Hexahydropyrimidin-1-yl,
- 20 Hexahydropyrazin-1-yl, Hexahydropyridazin-1-yl,
 Tetrahydro-1,3-oxazin-3-yl, Tetrahydro-1,3-thiazin-3-yl,
 Tetrahydro-1,4-thiazin-4-yl, Tetrahydro-1,4-oxazin-4-yl
 (Morpholinyl), Tetrahydro-1,2-oxazin-2-yl,
 2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-2-yl,
- 25 2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,
 2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-2-yl,
 2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,
 2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,
 2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-2-yl,
- 30 1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-1-yl,
 1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-2-yl,
 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-1-yl,
 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-3-yl,
 1,2,3,4-Tetrahydropyrazin-1-yl,
- 35 1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-1-yl,
 1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-3-yl,
 2,3-Dihydro-1,4-thiazin-4-yl, 2H-1,2-Oxazin-2-yl,
 2H-1,2-Thiazin-2-yl, 4H-1,4-Oxazin-4-yl, 4H-1,4-Thiazin-4-yl,
 1,4-Dihydropyridazin-1-yl, 1,4-Dihydropyrazin-1-yl,
- 40 1,2-Dihydropyrazin-1-yl, 1,4-Dihydropyrimidin-1-yl oder
 3,4-Dihydropyrimidin-3-yl.

In Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen
 der Formel I als Herbizide haben die Variablen R¹ bis R¹³ vorzugs-
 45 weise folgende Bedeutungen, und zwar jeweils für sich alleine
 oder in Kombination:

12

- 1 R¹ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder n-Propyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere Trifluormethyl oder Difluormethyl, oder C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, insbesondere Methoxymethyl oder Ethoxymethyl;
- 5 R² C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl oder n-Propyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl wie Trifluormethyl oder Difluormethyl;
- 10 R³ Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy oder n-Propoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, insbesondere Difluormethoxy oder Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio oder n-Propylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, insbesondere Difluormethylthio oder Trifluormethylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, insbesondere Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl oder n-Propylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, insbesondere Difluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder n-Propylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, insbesondere Difluormethylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl;
- 15 im speziellen Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy oder n-Propoxy, C₁-C₄-Alkylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio oder n-Propylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, insbesondere Difluormethylthio oder Trifluormethylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, insbesondere Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl oder n-Propylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, insbesondere Difluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder n-Propylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, insbesondere Difluormethylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl;
- 20 R⁴ Hydroxy, NR¹²R¹³ oder Phenylthio, wobei der Phenyl-Rest partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 25 insbesondere Hydroxy, Phenylthio oder NR¹²R¹³;
- 30 R⁵, R⁶, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl wie Methyl oder Ethyl;
- 35 R⁷, R⁸ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl, oder R⁷ und R⁸ bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe;
- 45

R¹² C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy;

R¹³ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl;

5 oder

R¹² und R¹³ bilden gemeinsam mit dem Stickstoff, an das sie gebunden sind einen 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten Heterocyclus aus, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome aufweist, ausgewählt aus O, N oder S und der partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein, zwei oder drei der folgenden Reste tragen kann:
Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
insbesondere Pyrrol-1-yl, Pyrazol-1-yl, Imidazol-1-yl, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl oder 1,3,4-Triazol-1-yl;
im speziellen Pyrrol-1-yl oder Pyrazol-1-yl.

20 Die Variable n steht vorzugsweise für 2.

Folgende Ausführungsformen der Benzoylcyclohexenon-Derivate der Formel I sind hervorzuheben:

25 1. In einer bevorzugten Ausführungsform der Benzoylcyclohexenone der Formel I steht:

R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
insbesondere für C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl oder n-Propyl und speziell für Methyl.

2. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Benzoylcyclohexenon-Derivate der Formel I ist n gleich 2 und R² steht für C₁-C₄-Alkyl, speziell für Methyl, Ethyl oder Propyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

3. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Benzoylcyclohexenon-Derivate der Formel I steht:

R³ für Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl;
insbesondere für Chlor, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl;
besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy,

C₁-C₄-Alkylsulfonyl und ganz besonders bevorzugt für Methoxy, Difluormethoxy, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl;

- 5 ebenso für Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl; insbesondere für Chlor, Cyano, Nitro oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl; besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkylsulfonyl und ganz be-
10 sonders bevorzugt für Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl;
- ebenso für C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy oder Ethoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy; insbesondere für C₁-C₄-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy oder Trifluormethoxy;
15 und ganz insbesondes für Difluormethoxy.
4. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Benzoylcyclohexenon-Derivate steht
- 20 R⁴ für Hydroxy.
5. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Benzoylcyclohexenon-Derivate steht
- 25 R⁴ für Phenylthio, wobei der Phenylring partiell oder vollständig halogeniert sein kan und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy.
- 30 6. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Benzoylcyclohexenon-Derivate steht
- R⁴ für N-Methoxy-N-methylamino, N-Ethoxy-N-methylamino, N-Methoxy-N-ethylamino, N-Ethoxy-N-ethylamino, Pyrol-1-yl,
35 Pyrazol-1-yl, Imidazol-1-yl, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl oder 1,3,4-Triazol-1-yl, wobei die sechs letztgenannten Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein, zwei oder drei der folgenden Reste tragen kann:
40 Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy.
7. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Benzoylcyclohexenon-Derivate stehen
- 45 R⁵, R⁶, R⁹, R¹⁰ für Wasserstoff oder Methyl;

- R⁷, R⁸ für Wasserstoff oder Methyl;
oder R⁷ und R⁸ bilden gemeinsam mit dem
Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind,
eine Carbonylgruppe;
5 besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I,
worin

- 10 R¹ die oben genannten Bedeutungen aufweist und insbesondere für
C₁-C₄-Alkyl, speziell Methyl steht;
R² für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere
C₁-C₄-Alkyl, speziell Methyl steht;
R³ für C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, ins-
15 besondere C₁-C₄-Alkylsulfonyl, speziell Methylsulfonyl steht;
R⁴ für Hydroxy steht;
R⁵ bis R¹⁰ für Wasserstoff oder Methyl steht;
n 2.

- 20 Ebenso ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel
I, worin

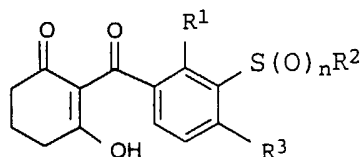
- R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht;
R² für C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder Propyl, spe-
25 ziell Methyl steht;
R³ für Halogen, wie Chlor, C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy,
C₁-C₄-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy oder C₁-C₄-Alkyl-
sulfonyl wie Methylsulfonyl steht, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy
wie Methoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy oder
30 C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie Methylsulfonyl, speziell für
C₁-C₄-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy oder C₁-C₄-Alkyl-
sulfonyl wie Methylsulfonyl;
R⁴ für Hydroxy, Phenylthio, wobei der Phenyl-Rest partiell oder
vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der
35 folgenden Gruppen tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl; N-
Methoxy-N-methylamino oder 1-Pyrazolyl;
insbesondere Hydroxy;
R⁵ bis R¹⁰ für Wasserstoff oder Methyl;
40 n 2.

- Außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia (=I
mit R⁴ = Hydroxy und R⁵ bis R¹⁰ = Wasserstoff), insbesondere die
Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 der Tabelle 1, wobei die Restedefini-
45 tionen R¹ bis R¹⁰ und n nicht nur in Kombination miteinander, son-

dern auch jeweils für sich allein betrachtet für die erfahrungs-
gemäßen Verbindungen eine besondere Bedeutung haben.

Tabelle 1:

5



Ia

10

15

20

25

30

35

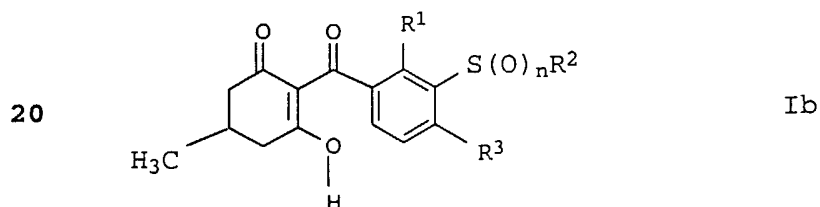
40

45

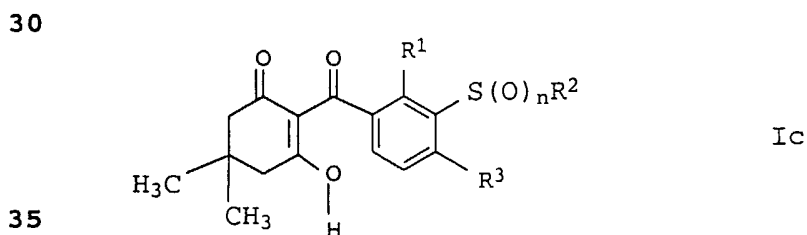
Nr.	R ¹	R ²	R ³	n
Ia.1	CH ₃	CH ₃	F	2
Ia.2	CH ₃	CH ₃	Cl	2
Ia.3	CH ₃	CH ₃	CN	2
Ia.4	CH ₃	CH ₃	NO ₂	2
Ia.5	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2
Ia.6	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	2
Ia.7	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	2
Ia.8	CH ₃	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	2
Ia.9	CH ₃	C ₂ H ₅	F	2
Ia.10	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	2
Ia.11	CH ₃	C ₂ H ₅	CN	2
Ia.12	CH ₃	C ₂ H ₅	NO ₂	2
Ia.13	CH ₃	C ₂ H ₅	OCHF ₂	2
Ia.14	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	2
Ia.15	CH ₃	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	2
Ia.16	CH ₃	C ₂ H ₅	SO ₂ C ₂ H ₅	2
Ia.17	C ₂ H ₅	CH ₃	F	2
Ia.18	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	2
Ia.19	C ₂ H ₅	CH ₃	CN	2
Ia.20	C ₂ H ₅	CH ₃	OCHF ₂	2
Ia.21	C ₂ H ₅	CH ₃	NO ₂	2
Ia.22	C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	2
Ia.23	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂ CH ₃	2
Ia.24	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	2
Ia.25	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	F	2
Ia.26	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	2
Ia.27	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCHF ₂	2
Ia.28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	2
Ia.29	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	NO ₂	2
Ia.30	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	2
Ia.31	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	2
Ia.32	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SO ₂ C ₂ H ₅	2
Ia.33	n-C ₃ H ₇	CH ₃	F	2
Ia.34	n-C ₃ H ₇	CH ₃	OCHF ₂	2
Ia.35	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	2
Ia.36	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CN	2
Ia.37	n-C ₃ H ₇	CH ₃	NO ₂	2
Ia.38	n-C ₃ H ₇	CH ₃	OCH ₃	2
Ia.39	n-C ₃ H ₇	CH ₃	SO ₂ CH ₃	2

Nr.	R ¹	R ²	R ³	n
Ia.40	n-C ₃ H ₇	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	2
Ia.41	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	OCHF ₂	2
Ia.42	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	F	2
5 Ia.43	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	2
Ia.44	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CN	2
Ia.45	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	NO ₂	2
Ia.46	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	OCH ₃	2
Ia.47	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	2
10 Ia.48	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	SO ₂ C ₂ H ₅	2

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ib, insbesondere die Verbindungen Ib.1 bis Ib.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R⁷ für Methyl steht.

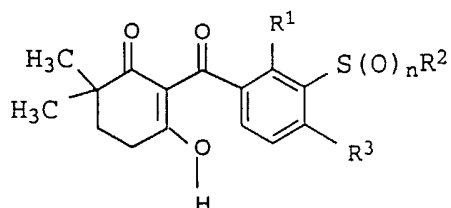


25 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ic, insbesondere die Verbindungen Ic.1 bis Ic.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R⁷ und R⁸ für Methyl stehen.



Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Id, insbesondere die Verbindungen Id.1 bis Id.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R⁹ und R¹⁰ für Methyl stehen.

5

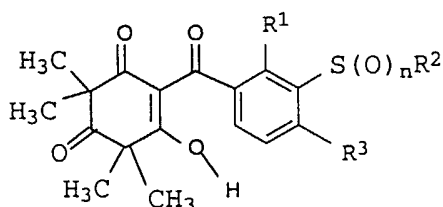


Id

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ie, insbesondere die Verbindungen Ie.1 bis Ie.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R^5 , R^6 , R^9 und R^{10} für Methyl und R^7 und R^8 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe bilden.

15

20

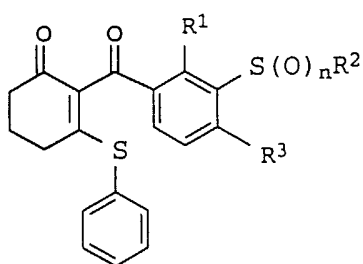


Ie

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel If, insbesondere die Verbindungen If.1 bis If.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R^4 für Phenylthio steht.

30

35

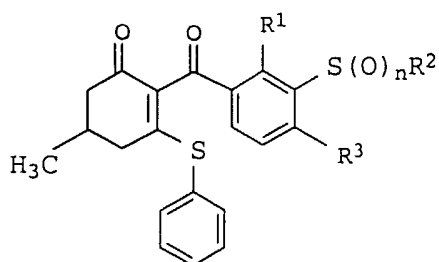


If

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ig, insbesondere die Verbindungen Ig.1 bis Ig.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R^4 für Phenylthio und R^7 für Methyl stehen.

45

5



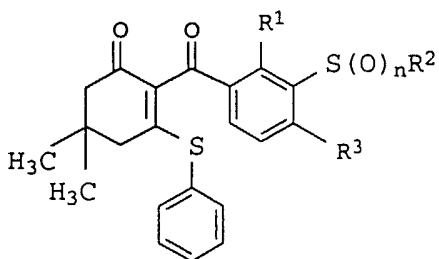
Ig

10

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ih, insbesondere die Verbindungen Ih.1 bis Ih.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R⁴ für Phenylthio und R⁷ und R⁸ für Methyl stehen.

15

20



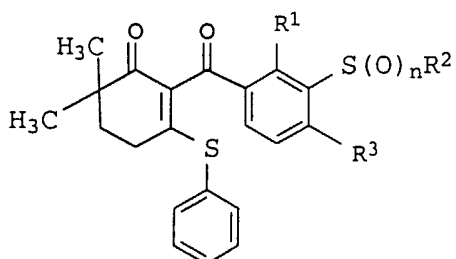
Ih

25

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ii, insbesondere die Verbindungen Ii.1 bis Ii.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R⁴ für Phenylthio und R⁹ und R¹⁰ für Methyl stehen.

30

35



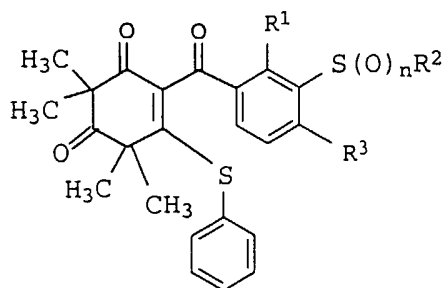
Ii

40

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ik, insbesondere die Verbindungen Ik.1 bis Ik.48, die sich von den Verbindungen Ia.1 bis Ia.48 dadurch unterscheiden, daß R⁴ für Phenylthio und R⁵, R⁶, R⁹ und R¹⁰ für Methyl und R⁷ und R⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind eine Carbonylgruppe bilden.

45

5



Ik

10

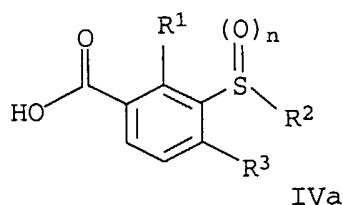
Die Darstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt auf vielfältige Art und Weise.

15

A. Die Herstellung der Verbindung der Formel I, worin R^4 für Hydroxy steht und R^1 , R^2 , R^3 , R^5 bis R^{10} sowie n die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, erfolgt in der Regel durch Umsetzung einer aktivierten Carbonsäure IVb oder einer Carbonsäure IVa, die vorzugsweise in situ aktiviert wird, mit einem Cyclohexan-1,3-dion der Formel III zu dem Acylierungsprodukt und anschließende Umlagerung.

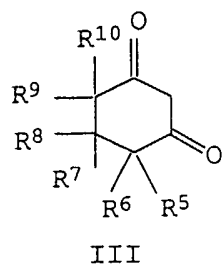
20

25



IVa

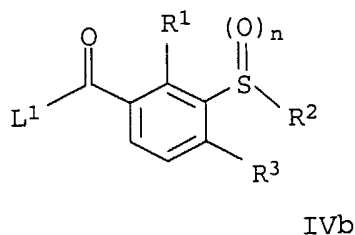
30



III

35

+



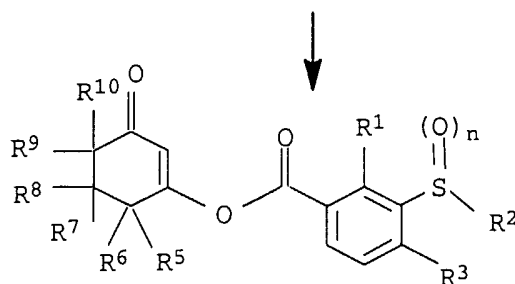
IVb

40

45

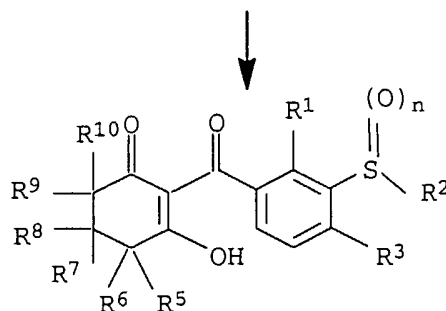
21

5



10

15

I (mit $R^4 = OH$)

20

L^1 steht für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe, wie Halogen z. B. Brom oder Chlor, Hetaryl, z. B. Imidazolyl oder Pyridyl, Carboxylat, z. B. Acetat oder Trifluoracetat oder dergleichen.

25

Die aktivierte Carbonsäure IVb kann direkt eingesetzt werden, wie im Fall der Carbonsäurehalogenide oder in situ erzeugt werden, z. B. mit Carbodiimiden wie Ethyl-(3'-dimethylamino-propyl)carbodiimid, Dicyclohexylcarbodiimid, Triphenylphosphin/Azodicarbonsäureester, 2-Pyridindisulfid/Triphenylphosphin, Carbonyldiimidazol oder dergleichen.

30

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Acylierungsreaktion in Gegenwart einer Base auszuführen. Die Reaktanden und die Hilfsbase werden dabei zweckmäßigerweise in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein geringer Überschuss der Hilfsbase z. B. 1,2 bis 1,5 Moläquivalente, bezogen auf IVa bzw. IVb, kann unter Umständen vorteilhaft sein.

35

Als Hilfsbasen eignen sich tertiäre Alkylamine, Pyridin oder Alkalimetallcarbonate. Als Lösungsmittel können z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, organische Nitrile, wie Acetonitril, Amide wie Dimethylformamid oder

40

45

Dimethylsulfoxid oder Ester wie Essigsäureethylester oder Gemische hiervon verwendet werden.

5 Werden Halogenide als aktivierte Carbonsäurekomponente eingesetzt, so kann es zweckmäßig sein, bei Zugabe dieses Reaktionspartners die Reaktionsmischung auf 0 °C bis 10 °C abzukühlen. Anschließend rührt man bei 20 °C bis 100 °C, vorzugsweise bei 25 °C bis 50 °C, bis die Umsetzung vollständig ist. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z. B. wird das
10 Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen, das Wertprodukt extrahiert. Als Lösungsmittel eignen sich hierfür besonders Methylenchlorid, Diethylether und Essigsäureethylester. Nach Trocknen der organischen Phase und Entfernen des Lösungsmittels kann der rohe Ester ohne weitere Reinigung zur Umlagerung eingesetzt werden.
15

Die Umlagerung der Ester zu den Verbindungen der Formel I erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 °C bis 100 °C in einem Lösungsmittel und in Gegenwart einer Base sowie gegebenenfalls mit Hilfe einer Cyanoverbindung als Katalysator.
20

Als Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Dioxan, Essigsäureethylester, Toluol oder Gemische hiervon verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel
25 sind Acetonitril und Dioxan.

Geeignete Basen sind tertiäre Amine wie Triethylamin, aromatische Amine wie Pyridin oder Alkalicarbonate, wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, die vorzugsweise in äquimolarer
30 Menge oder bis zu einem vierfachen Überschuss, bezogen auf den Ester, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Triethylamin oder Alkalicarbonat verwendet, vorzugsweise in doppelt äquimolaren Verhältnis in Bezug auf den Ester.

35 Als Cyanoverbindungen kommen anorganische Cyanide, wie Natriumcyanid oder Kaliumcyanid und organische Cyanoverbindungen, wie Acetoncyanhydrin oder Trimethylsilylcyanid in Betracht. Sie werden in einer Menge von 1 bis 50 Molprozent, bezogen auf den Ester, eingesetzt. Vorzugsweise werden
40 Acetoncyanhydrin oder Trimethylsilylcyanid, z. B. in einer Menge von 5 bis 15, vorzugsweise etwa 10 Molprozent, bezogen auf den Ester, eingesetzt.

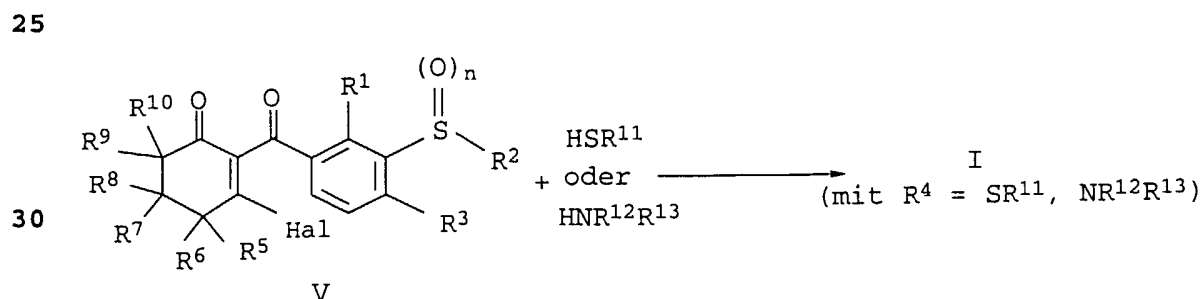
Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise erfolgen.
45 Das Reaktionsgemisch wird z. B. mit verdünnter Mineralsäure, wie 5 %ige Salzsäure oder Schwefelsäure, angesäuert, mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid oder

Essigsäureethylester extrahiert. Der organische Extrakt kann mit 5-10%iger Alkalicarbonatlösung, z. B. Natriumcarbonat- oder Kaliumcarbonatlösung extrahiert werden. Die wässrige Phase wird angesäuert und der sich bildende Niederschlag abgesaugt und/oder mit Methylenchlorid oder Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet und eingeengt.

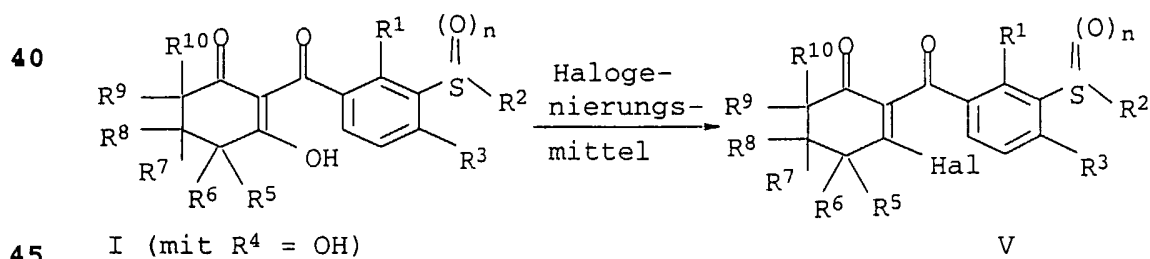
Es ist auch möglich, die Acylierungsreaktion und die Umlagerungsreaktion in einem "Eintopfverfahren" durchzuführen. Hierzu wird der Ester, wie voranstehend beschrieben hergestellt, und die den Ester enthaltene Reaktionslösung dann mit einem Katalysator und der Base versetzt und die Umlagerungsreaktion ebenso wie voranstehend beschrieben durchgeführt.

Bei diesem "Eintopfverfahren" kann es auch in Betracht kommen, die für beide Umsetzungen benötigte Base von Anfang an zuzusetzen.

B. Verbindungen der Formel I mit $R^4 = SR^{11}$ oder $NR^{12}R^{13}$, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^5 bis R^{10} sowie n die zuvor genannten Bedeutungen haben, sind durch Umsetzung von Benzoylhalogenocyclohexenonen der Formel V (Hal steht für Halogen) mit Verbindungen der Formel HSR^{11} oder $HNR^{12}R^{13}$, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder unter vorangehender Salzbildung, erhältlich.



C. Die Herstellung von Verbindungen der Formel V, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^5 bis R^{10} sowie n die zuvor genannten Bedeutungen haben, erfolgt z. B. durch Umsetzung von Benzoylcyclohexenon-Derivaten der Formel I (mit $R^4 = \text{Hydroxy}$) mit Halogenierungsmitteln:



- Als Halogenierungsmittel eignen sich beispielsweise Phosgen, Diphosgen, Triphosgen, Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Mesylchlorid, Chlormethylen-N,N-dimethylammoniumchlorid, Oxalylbromid, 5 Phosphoroxybromid etc.

Für die unter den Punkten B und C genannten Reaktionen gelten die folgenden Bedingungen.

- 10 Die Ausgangsverbindungen werden in der Regel im äquimolaren Verhältnis eingesetzt. Es kann aber auch von Vorteil sein, die eine oder andere Komponente im Überschuss einzusetzen.

- Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Umsetzungen in 15 Gegenwart einer Base durchzuführen. Die Reaktanden und die Base werden dabei zweckmäßigerweise in äquimolaren Mengen eingesetzt.

- Im Hinblick auf das Verfahren B kann es unter Umständen vorteilhaft sein, ein Überschuss der Base z. B. 1,5 bis 3 Moläquivalente 20 jeweils bezogen auf das Edukt einzusetzen.

- Als Basen eignen sich tertiäre Alkylamine, wie Triethylamin, aromatische Amine, wie Pyridin, Alkalimetallcarbonate, z. B. Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonate, wie Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kalium-tert.-butanolat oder Alkalimetallhydride, z.B. Natriumhydrid. Bevorzugt verwendet werden Triethylamin oder Pyridin.

- 30 Als Lösungsmittel kommen z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe, z .B. Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, polare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid oder Ester, wie Essigsäureethylester, 35 oder Gemische hiervon in Betracht.

- In der Regel liegt die Reaktionstemperatur im Bereich von 0 °C bis zur Höhe des Siedepunktes des Reaktionsgemisches.

- 40 Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin erfolgen.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Cyclohexandione der Formel III sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (z.B. EP-A 71 707, EP-A 142 741, EP-A 243 313, US 4,249,937, WO 92/13821).

5

Die Verbindungen der Formel IVb mit L^1 = Halogen können in Analogie zu literaturbekannten Methoden (vgl. L.G. Fieser, M. Fieser "Reagents for Organic Synthesis", Bd. I, S. 767-769 (1967)) durch Umsetzung der Carbonsäure der Formel IVa mit Halogenierungs-

10 reagentien wie Thionylchlorid, Thionylbromid, Phosgen, Diphosgen, Triphosgen, Oxalylchlorid, Oxalylbromid etc. dargestellt werden.

Die Verbindungen HSR^{11} und $HNR^{12}R^{13}$ sind ebenfalls bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

15

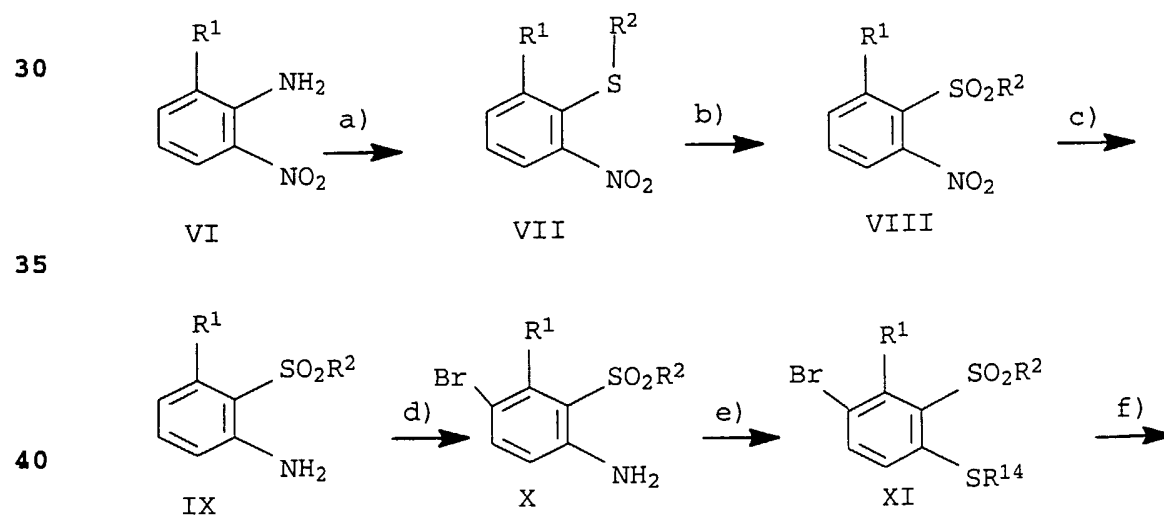
Die Herstellung der Verbindung der Formel IVa gelingt beispielsweise aus den kommerziell erhältlichen Nitroanilinen der Formel VI.

20 D. Herstellung der Verbindungen der Formel IVa mit $n = 2$

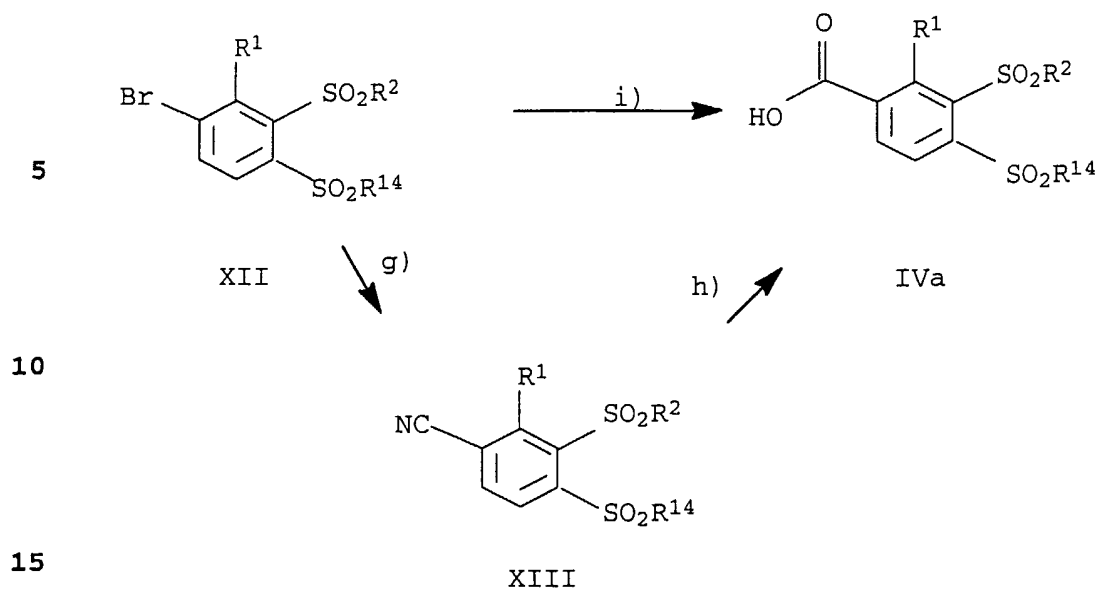
D.1 Verbindung IVa mit $n = 2$ und R^3 gleich Alkylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl

25 Die Herstellung von Verbindungen IVa mit diesem Substitutionsmuster gelingt beispielsweise gemäß Schema 1.

Schema 1:



26



20 In Schema 1 steht R^{14} für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl ($SO_2R^{14} \equiv R^3$ für C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl) und R^1 und R^2 weisen die zuvor genannte Bedeutung auf.

25 Gemäß Schema 1 wird in Schritt a) die Aminogruppe in Verbindung VI zunächst in eine Thioalkylgruppe übergeführt. Zu diesem Zweck wird die Verbindung VI mit einem Nitrit (wie z.B. ein organisches Nitrit ($R-ONO$), beispielsweise n-Butylnitrit, iso-Amylnitrit oder tert.-Butylnitrit, oder ein anorganisches Nitrit (beispielsweise Natriumnitrit oder Kaliumnitrit) in

30 Gegenwart einer Mineralsäure wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure) in Gegenwart eines Dialkyldisulfids R^2SSR^2 , wie Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid etc., wobei R^2 die zuvor genannte Bedeutung hat, und in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

35 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel VI erfolgt in der Regel mit 1 bis 3 Äquivalenten Nitrit, bevorzugt werden 1 bis 1,5 Äquivalente Nitrit eingesetzt. Als Nitrit wird vorzugsweise ein Alkylnitrit eingesetzt. Die Reaktion kann in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Es können

40 beispielsweise Halogenalkane, wie 1,2-Dichlorethan oder Methylenchlorid, oder Aromaten, wie Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol eingesetzt werden. Wird die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt, so werden 1-3 Äquivalente

45 Dialkyldisulfid, bevorzugt 1-2 Äquivalente Dialkyldisulfid eingesetzt. Es ist aber auch möglich, das Dialkyldisulfid als Lösungsmittel einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungs-

form wird das Dialkyldisulfid als Lösungsmittel im Überschuß eingesetzt und anschließend destillativ zurückgewonnen.

5 Als Katalysatoren können Übergangsmetalle oder Übergangsmetall-Salze verwendet werden, wie z.B. Kupferpulver, elementares Kupfer in anderer Form, wie z.B. Späne, Draht, Granulat, Schrot, Stäbe; Kupfer-(I)-salze, wie z.B. Kupfer-I-chlorid, Kupfer-I-bromid oder Kupfer-I-iodid; Kupfer-II-salze oder elementeres Iod; besonders bevorzugt Kupferpulver.

10 Die Temperatur für die Umsetzung beträgt in der Regel 40 bis 150°C, bevorzugt 50 bis 100°C, insbesondere bevorzugt 60 bis 90°C. Für eine weitere Umsetzung kann das Produkt ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch
15 eine Produktreinigung erfolgen, z.B. durch Destillation, Kristallisation etc.

Ein weiterer Zugang zu der Alkylthio- bzw. Halogenalkylthioverbindung besteht darin die Verbindung der Formel VI auf an
20 sich bekannte Weise über eine Diazotierung in das entsprechende Diazoniumsalz überzuführen und dieses mittels Schwefelwasserstoff, einem Alkalimetallsulfid oder einem Xantogenat in die entsprechende Mercaptoverbindung überzuführen. Die erhaltene Mercaptoverbindung wird dann im Sinne einer
25 Thioethersynthese durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden R²-Hal in die Alkylthio- bzw. Halogenalkylthiogruppe umgewandelt, beispielsweise durch Umsetzung mit Methylhalogenid in die Methylthiogruppe oder durch Umsetzung mit Chlor- oder Bromdifluormethan in die Difluormethylthiogruppe. Geeignete Lösungsmittel sind inerte organische Solventien, beispielsweise
30 Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Hexan, Ether wie Diethylether, Dimethoxyethan, Methyl-tert.-butylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran oder Alkohole wie Methanol oder Ethanol.

35 Der Thioether VII lässt sich durch Behandeln mit einem Äquivalent Oxidationsmittel in die entsprechende Sulfinyl(halogen)alkyl-Verbindung überführen (Schritt b)). Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents Oxidationsmittel erhält man aus der Sulfinyl(halogen)alkyl-Verbindung die entsprechende Sulfo-
40 nyl(halogen)alkyl-Verbindung VIII. Als Oxidationsmittel kommen beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid, organische Perensäuren wie m-Chlorperbenzoesäure, Peressigsäure oder Trifluorperessigsäure, Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Wolframat, in Betracht.

45

Bevorzugt überführt man die Thio(halogen)alkylverbindungen direkt in die Sulfonyl(halogen)alkyl-Verbindungen VIII, indem man zwei Äquivalente Oxidationsmittel, ggf. in Gegenwart eines Katalysators, wie Wolframat, verwendet.

5

Geeignete Lösungsmittel sind gegen Oxidation inerte organische Solventien, wie beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan oder 1,2-Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, cyclische oder acyclische Alkane wie Cyclohexan, Hexan, Pentan, Heptan und Petrolether, Ether, wie Diethylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, organische Nitrile, wie Acetonitril, Amide wie Dimethylformamid oder Gemische hiervon. Wird mit einer organischen Persäure oxidiert, so kommt als Lösungsmittel vorzugsweise die zu Grunde liegende organische Säure, also beispielsweise Ameisen-, Essig- oder Trifluoressigsäure, in Betracht, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der vorgenannten Lösungsmittel.

10

15

20

Die Reaktionstemperatur liegt normalerweise im Bereich zwischen Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 150 °C.

25

Anschließend wird im Schritt c) die Nitrogruppe der Verbindung VIII zur Aminogruppe reduziert, wobei man das sulfonylierte Anilin IX erhält. Als Reduktionsmittel kommen beispielsweise Hydrazine, Metallhydride wie Aluminiumhydrid und davon abgeleitete komplexe Hydride wie Lithiumaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, oder Borane, sowie naszierender Wasserstoff, z. B. Eisen, Zink oder Zinn in Gegenwart von Säuren, wie Salzsäure oder Carbonsäuren, wie Essigsäure, in Betracht. Ein weiteres geeignetes Reduktionsmittel ist Wasserstoff in Gegenwart katalytischer Mengen an Übergangsmetallen wie Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium oder Rhodium. Die Übergangsmetalle können als solche oder in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, in Form aktivierter Metalle, z. B. Raney-Nickel, oder in Form löslicher Komplexverbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Reduktion sind abhängig von der Löslichkeit des zu hydrierenden Substrates und dem gewählten Reduktionsmittel beispielsweise C₁-C₄-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol, halogenierte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Trichlorethan, Trichlorethylen, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylole, Chlorbenzol, Carbonsäureester wie Essigsäu-

30

35

40

45

reethylester, wässrige Lösungen anorganischer Säuren, wie wässrige Salzsäure oder organische Säuren und deren Mischungen mit Wasser. Üblicherweise erfolgt die Reduktion bei Temperaturen im Bereich von -15 °C bis +100 °C, vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 60 °C. Die Reduktion mit Wasserstoff erfolgt üblicherweise bei einem Wasserstoffdruck im Bereich von 1 bis 50 bar. Vorzugsweise erfolgen die katalytischen Hydrierungen mit Wasserstoff im Bereich von 1 bis 10 bar. Zur katalytischen Hydrierung aromatischer Nitrogruppen siehe beispielsweise Rylander in "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York, 1967, 168-202; Furst et al., Chem. Rev. 1965, 65, 52; Tepko et al., J. Org. Chem. 1980, 45, 4992.

Die Bromierung des sulfonylierten Anilins IX in Schritt d) führt zum 4-Bromanilin X. Als Bromierungsmittel für diesen Zweck kommen übliche Bromierungsmittel wie Brom etc. in Betracht, vorzugsweise Oligobromverbindungen wie Pyridiniumtribromid, Dioxandibromid oder quartäre Ammoniumpolybromide wie Tetrabutylammoniumtribromid.

In der Regel führt man die Reaktion in Gegenwart einer Base, wie Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonat, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumcarbonat, Alkalihydrogencarbonat, beispielsweise Natriumhydrogencarbonat, durch. Vorzugsweise verwendet man wenigstens eine stöchiometrische Menge an Base, insbesondere einen 1,5- bis 5 fachen Überschuss, bezogen auf IX.

Geeignete Lösungsmittel sind inerte organische Solventien, wie beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise n-Hexan oder Cyclohexan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorethan, Trichlorethylen, Heteroaromate wie Pyridin, polare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril oder wasserfreie anorganische oder organische Säuren, wie Essigsäure.

Die Reaktionstemperatur liegt normalerweise zwischen Schmelzpunkt des Reaktionsgemisches und 60 °C, vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 40 °C.

Wird als Bromierungsmittel Brom oder eine Mischung von Bromwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxid eingesetzt, erfolgt die Umsetzung vorzugsweise in Pyridin als Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch mit einem Anteil von mindestens 80 Gew.-% an Pyridin. Bei Lösungsmittelgemischen kommen als

weitere Lösungsmittel beispielsweise Methanol, Essigsäure-ethylester, Butylacetat, Wasser etc. in Betracht.

5 Zunächst wird das Anilin IX in Pyridin oder einem Lösungsmittelgemisch enthaltend Pyridin als Lösung oder Suspension vorgelegt. Anschließend wird das Bromierungsmittel über einen Zeitraum von - je nach Größe des Reaktionsansatzes - von 1 Minute und 5 Stunden zugegeben. Die Zugabe erfolgt entweder direkt, d.h. ohne Lösungsmittel oder zusammen mit einem
10 Lösungsmittel.

Wird als Bromierungsmittel Brom verwendet, so geschieht die Zugabe vorzugsweise zusammen mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Pyridin unter Bildung von Pyridiniumbromid.
15 In diesem Fall wird eine besonders hohe Selektivität im Verhältnis Monobrom- zu Dibromverbindungen erzielt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Bromierungsmittel und das Anilin IX in einem Molverhältnis 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Vorzugsweise wird das Bromierungsmittel äquimolar oder in geringem Überschuß eingesetzt.
20

Üblicherweise erfolgt die Umsetzung bei Temperaturen von 20°C bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 85°C.
25

Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden, vorzugsweise 2 bis 12 Stunden, insbesondere 5 bis 8 Stunden.

30 Die Umwandlung der Aminogruppe des 4-Bromanilins X in eine Alkylthio- oder Halogenalkylthiogruppe in Schritt e) gelingt z. B. auf die zuvor im Schritt a) beschriebene Weise. Hierbei erhält man den Bromthioether XI.

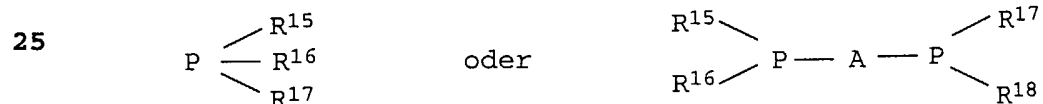
35 Der Bromthioether XI wird dann in Schritt f) analog Schritt b) einer Oxidation unterworfen, wobei man das Brombenzol XII erhält.

40 Das Brombenzol XII wird anschließend in die Carbonsäure IVa überführt. Hierzu kann man XII zunächst in das Nitril XIII überführen (Schritt g)) und dieses anschließend zur Carbonsäure IVa hydrolysieren (Schritt h)).

45 Die Herstellung des Nitrils XIII gelingt beispielsweise durch Umsetzung von XII mit Kupfer(I)cyanid im Sinne einer Rosenmund-von-Braun Reaktion (vgl. z. B. Org. Synth. Bd III, 212 (1955)). Üblicherweise führt man die Umsetzung bei erhöhter

Temperatur, im Bereich oberhalb 100 °C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 180 °C durch. Ein geeignetes Lösungsmittel ist beispielsweise Dimethylformamid.

- 5 Schritt i) in Schema 1 kann außerdem durch Umsetzung der Bromverbindung XII mit Kohlenmonoxid, einer Base und Wasser unter erhöhtem Druck in Gegenwart eines Palladium-, Nickel-, Cobalt- oder Rhodium-Katalysators realisiert werden.
- 10 Nickel, Cobalt, Rhodium und insbesondere Palladium können metallisch oder in Form üblicher Salze wie in Form von Halogenverbindungen, z.B. Palladium(II)-chlorid, Rhodium(III)-chlorid Hydrat, Acetaten, z. B. Palladium(II)-acetat, Cyaniden usw. in den bekannten Wertigkeitsstufen eingesetzt werden.
- 15 Ferner können Metallkomplexe mit tertiären Phosphinen, Metallalkylcarbonyle, Metallcarbonyle, z. B. $\text{CO}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Metallcarbonyl-Komplexe mit tertiären Phosphinen, z.B. $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, oder mit tertiären Phosphinen komplexierte Übergangsmetallsalze eingesetzt werden. Die letztgenannte Ausführungsform ist insbesondere im Fall von Palladium als Katalysator bevorzugt. Die Art der Phosphinliganden ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Geeignet sind z.B. Liganden der allgemeinen Formeln:
- 20



- wobei die Reste R^{15} bis R^{18} für niedermolekulares Alkyl, z.B. C_1 - C_6 -Alkyl, Cycloalkyl wie Cyclohexyl, Aryl, C_1 - C_4 -Alkylaryl, z. B. Benzyl, Phenethyl oder Aryloxy stehen. Aryl ist z.B. Naphthyl, Anthryl und vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei man hinsichtlich der Substituenten nur auf deren Inertheit gegenüber der Carboxylierungsreaktion zu achten hat, ansonsten können sie breit variiert werden und
- 30 umfassen alle inerten C-organischen Reste wie C_1 - C_6 -Alkylreste, z.B. Methyl, Carboxylreste wie COOH , COOM (M ist z.B. ein Alkali-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalz), oder C-organische Reste über Sauerstoff gebunden wie C_1 - C_6 -Alkoxyreste. A steht für einen zweiwertigen organischen Rest, z. B. C_1 - C_4 -Alkylen, 1,2-Cycloalkylen, α, α' -Ferrocendiyl, α, α' -Biphenyl oder vergleichbare bifunktionelle Gruppen.
- 35
- 40

- Die Herstellung der Phosphinkomplexe kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Beispielsweise geht man von üblichen kommerziell erhältlichen Metallsalzen wie Palladium(II)-chlorid oder Palladium(II)-acetat aus und fügt das Phosphin z.B.
- 45

$P(C_6H_5)_3$, $P(n-C_4H_9)_3$, $PCH_3(C_6H_5)_2$, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, Tricyclohexylphosphin hinzu.

5 Die Menge an Phosphin, bezogen auf das Übergangsmetall, beträgt üblicherweise 0 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 Mol-äquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 5 Moläquivalente.

10 Die Menge an Übergangsmetall ist nicht kritisch. Natürlich wird man aus Kostengründen eher eine geringe Menge, z.B. von 0,1 bis 10 Mol.-%, insbesondere 1 bis 5 Mol.-%, bezogen auf den Ausgangsstoff IVa einsetzen.

15 Zur Herstellung der Carbonsäure IVa führt man die Umsetzung mit Kohlenmonoxid und mindestens äquimolaren Mengen an Wasser, bezogen auf die Bromverbindung XII durch. Der Reaktionspartner Wasser kann gleichzeitig auch als Lösungsmittel dienen, d. h. die maximale Menge ist nicht kritisch.

20 Es kann aber auch je nach Art der Ausgangsstoffe und der verwendeten Katalysatoren von Vorteil sein, anstelle des Reaktionspartners ein anderes inertes Lösungsmittel oder die für die Carboxylierung verwendete Base als Lösungsmittel zu verwenden.

25 Als inerte Lösungsmittel kommen für Carboxylierungsreaktionen übliche Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Hexan, Pentan, Cyclohexan, Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethoxyethan, substituierte Amide wie Dimethylformamid, persubstituierte Harnstoffe wie Tetra- C_1 - C_4 -alkylharnstoffe oder Nitrile wie Benzonitril oder Acetonitril in Betracht.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens verwendet man einen der Reaktionspartner, insbesondere die Base, im Überschuss, so dass kein zusätzliches Lösungsmittel erforderlich ist.

35 Für das Verfahren geeignete Basen sind alle inerten Basen, die den bei der Umsetzung freiwerdenden Iodwasserstoff bzw. Bromwasserstoff zu binden vermögen. Beispielsweise sind hier tertiäre Amine wie tert.-Alkylamine, z. B. Trialkylamine wie Triethylamin, cyclische Amine wie N-Methylpiperidin oder N,N'-Dimethylpiperazin, Pyridin, Alkali- oder -hydrogencarbonate, oder tetraalkylsubstituierte Harnstoffderivate wie Tetra- C_1 - C_4 -alkylharnstoff, z. B. Tetramethylharnstoff, zu nennen.

Die Menge an Base ist nicht kritisch. Üblicherweise werden 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Mol verwendet. Bei gleichzeitiger Verwendung der Base als Lösungsmittel, wird die Menge in der Regel so bemessen, daß die Reaktionspartner gelöst sind, wobei man aus Praktikabilitätsgründen unnötig hohe Überschüsse vermeidet, um Kosten zu sparen, kleine Reaktionsgefäße einsetzen zu können und den Reaktionspartnern maximalen Kontakt zu gewährleisten.

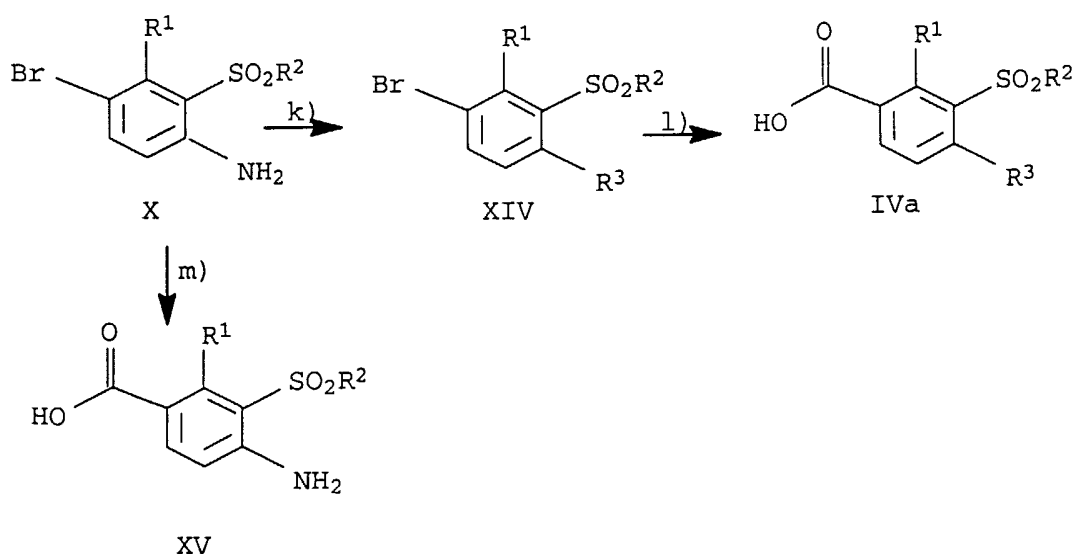
Während der Umsetzung wird der Kohlenmonoxiddruck so eingestellt, daß immer ein Überschuss an CO, bezogen auf das Bromid vorliegt. Vorzugsweise liegt der Kohlenmonoxiddruck bei Raumtemperatur bei 1 bis 250 bar, insbesondere 5 bis 150 bar CO.

Die Carbonylierung wird in der Regel bei Temperaturen von 20°C bis 250°C, insbesondere bei 30°C bis 150°C kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Bei diskontinuierlichem Betrieb wird zweckmäßigerweise zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes kontinuierlich Kohlenmonoxid auf das Umsetzungsgemisch aufgepresst.

D.2 Verbindung IVa mit $n = 2$ und R^3 gleich Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl.

Die Herstellung von Verbindungen IVa mit diesem Substitutionsmuster ist in Schema 2 dargestellt.

Schema 2:



In Schema 2 weisen R^1 und R^2 die zuvor genannte Bedeutungen auf.

5 Die Umwandlung gelingt beispielsweise durch Überführung der Aminogruppe in X mit einem Nitrosierungsmittel " NO^+ " in eine Diazoniumgruppe in Analogie zu literaturbekannten Verfahren. Die so erzeugte Diazoniumgruppe wird anschließend in üblicher Weise umgesetzt, wobei die im Folgenden aufgeführten Reste R^3 erzeugt werden können:

10

- R^3 = Cyano oder Halogen {z.B. durch Sandmeyer-Reaktion: vgl. beispielsweise Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 5/4, 4. Auflage 1960, S. 438ff.};
- 15 - R^3 = Alkyl oder Halogenalkyl durch Umsetzung mit Alkenen oder Halogenalkenen im Sinne einer Meerwein-Arylierung; vgl. hierzu beispielsweise C.S. Rondestredt, Org. React. 11, 189 (1960) und H.P. Doyle et al., J. Org. Chem. 42, 2431 (1977)).
- 20 - R^3 = Nitro {z.B. durch Sandmeyer-Reaktion: vgl. E. Profft, Chemiker Ztg. 74, 455 (1950); oder durch Oxidation: vgl. Angew. Chem. 2001, 113, 419 ff};
- R^3 = Alkoxy bzw. Halogenalkoxy: Umwandlung der Diazoniumgruppe in eine Hydroxy-Gruppe {z.B. durch Phenolverkochen: vgl. beispielsweise Org. Synth. Coll. Vol. 3
- 25 (1955), S. 130}. Die Hydroxygruppe wird dann im Sinne einer Ethersynthese durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden in eine Alkoxy- bzw. Halogenalkoxygruppe umgewandelt, beispielsweise durch Umsetzung mit Methylhalogenid wie Methyljodid in die Methoxygruppe oder durch Umsetzung mit Chlor- oder Bromdifluormethan in die Difluormethoxygruppe. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart einer starken Base. Beispiele für geeignete Basen sind
- 30 Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Kalium- oder Natriumcarbonat oder Alkalimetallhydrogencarbonat wie Natriumhydrogencarbonat oder organische Basen, z.B. Alkoholate wie Natrium- oder Kaliummethyllat oder -Ethyllat, insbesondere tertiäre Amine wie Triethylamin oder Pyridin;
- 35 - R^3 = C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfinyl {vgl. hierzu Schema 1, Schritt a)}. Umwandlung der Diazoniumgruppe in die Alkylthio- bzw. Halogenalkylthiogruppe, anschließend selektive Oxidation in eine (Halogen)alkylsulfinylgruppe, vgl. hierzu beispielsweise Schritt b) in
- 40 Schema 1, wobei man zur Oxidation nur ein Equivalent Oxidationsmittel verwendet.
- 45

Als Nitrosierungsreagenzien sind geeignet: Nitrosoniumtetrafluoroborat, Nitrosylchlorid, Nitrosylschwefelsäure, die zuvor genannten Alkylnitrite oder Salze der salpetrigen Säure, wie z.B. Natriumnitrit.

5

In der Verbindung XIV mit R^3 = Halogen oder in der Säure IVa mit R^3 = Halogen kann R^3 beispielsweise durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid analog T. Naito et al in Chem. Pharm. Bull. 1968, 16, S. 148-159 in eine Cyanogruppe umgewandelt werden.

10

E. Herstellung der Verbindungen der Formel IVa mit $n = 0$ oder 1

E.1 Verbindungen IVa mit $n = 0$ oder 1 und R^3 gleich C_1 - C_6 -Alkylthio oder C_1 - C_6 -Halogenalkylthio

15

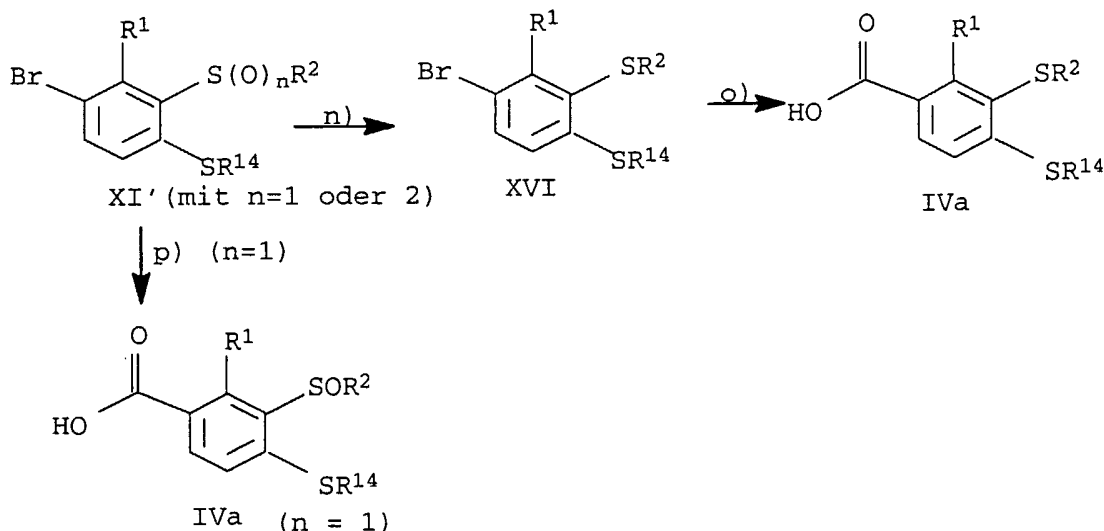
Die Herstellung von Verbindungen IVa mit diesem Substitutionsmuster ist in Schema 3 dargestellt.

Schema 3:

20

25

30

IVa ($n = 1$)

35

In Schema 3 steht R^{14} für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl, und R^1 und R^2 weisen die zuvor genannten Bedeutungen auf.

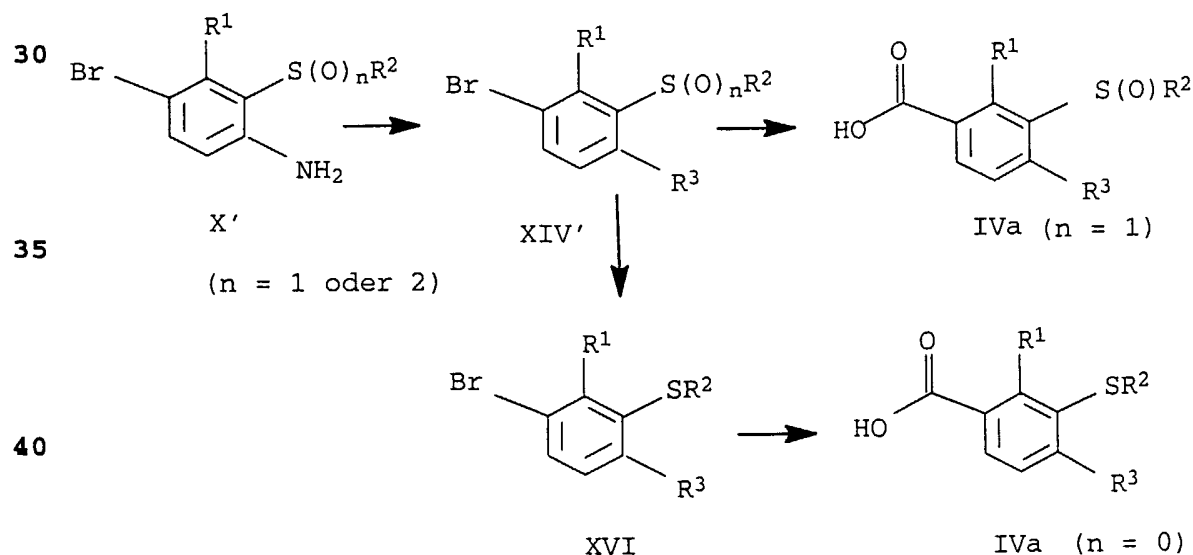
40

Gemäß Schema 3 stellt man zunächst ausgehend von Verbindung VI analog Schema 1 die Verbindung XI' mit n gleich 1 oder 2 her. Die anschließende Reduktion der Verbindung XI' in Schritt n) ergibt die Verbindung XVI. Als Reduktionsmittel für das Sulfoxid XI' (n gleich 1) kommen beispielsweise Metallhydride wie Lithiumaluminiumhydrid, Tributylzinnhydrid, CH_3SiCl_3 -NaI, PCl_3 , Acetylchlorid, Triphenylphosphin, Tris(dimethylamino)phosphin- I_2 in Betracht. Ein weiteres geeignetes Reduktionsmittel ist Wasserstoff in Gegenwart von katalytischen Mengen an Übergangsmetallen wie Palladium. Die

45

- Übergangsmetalle liegen gegebenenfalls in getragter Form, beispielsweise auf Aktivkohle vor. Als Reduktionsmittel für das Sulfon XI' (n gleich 2) kommen beispielsweise komplexe Metallhydride wie Diisobutylaluminiumhydrid in Betracht. Alternativ lassen sich die Sulfone XI' (n gleich 2) auch durch Erhitzen mit Schwefel zu den Sulfiden XVI reduzieren. Anschließend wird XVI nach den in Schema 1 erläuterten Verfahren in die Säure IVa (n gleich null) umgewandelt.
- Die Herstellung der Säure IVa mit n gleich eins gelingt beispielsweise ausgehend vom Sulfoxid XI' (n = 1) analog den in Schema 1 erläuterten Verfahren.
- Ebenso ist es möglich das Sulfid XVI ausgehend aus dem Thioether VII darzustellen. In Analogie zu Schritt c) in Schema 1 wird die Nitrogruppe in eine Aminogruppe überführt. Nach anschließender Bromierung - in Analogie zu Schritt d) in Schema 1 - wird der SR¹⁴ - Rest eingeführt - in Analogie zu Schritt e) in Schema 1.
- E.2 Verbindungen IVa mit n = 0 oder 1 und R³ gleich Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy.
- Die Herstellung von Verbindungen IVa mit diesem Substitutionsmuster ist in Schema 4 dargestellt.

Schema 4:



- In Schema 4 weisen R¹ und R² die zuvor genannten Bedeutungen auf.

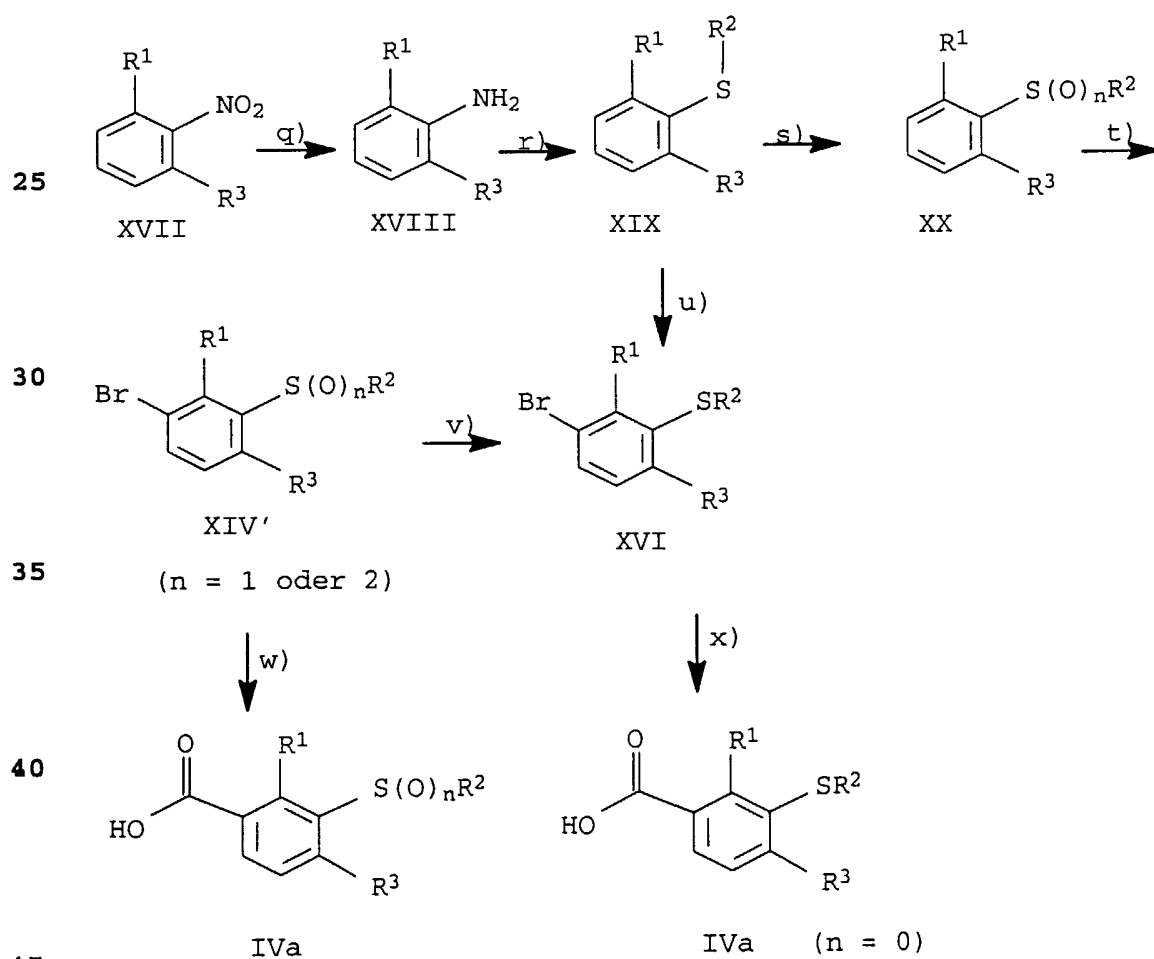
Die Umwandlung der Aminogruppe in X' in eine Halogen-, Cyano-, Nitro-, C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Alkoxy- oder C₁-C₆-Halogenalkoxygruppe unter Bildung der Verbindung XIV' kann beispielsweise analog Schema 2 erfolgen.

5 Die Reduktion des Sulfoxids XIV' (n = 1) bzw. des Sulfons XIV' (n = 2) zum Sulfid XVI sowie die anschließende Überführung in die Carbonsäure IVa (n = 0) erfolgt nach den im Schema 3 erläuterten Verfahren.

10 Die Herstellung der Säure IVa (n gleich eins) gelingt beispielsweise ausgehend vom Sulfoxid XIV' (n = 1) analog den in Schema 1 erläuterten Verfahren.

15 Ein weiterer Zugang zu den Verbindungen XIV' (n gleich 1 oder 2) und den Verbindungen XVI, worin R¹ und R² die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen und R³ für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Halogen steht, ist in Schema 5 dargestellt.

20 Schema 5:



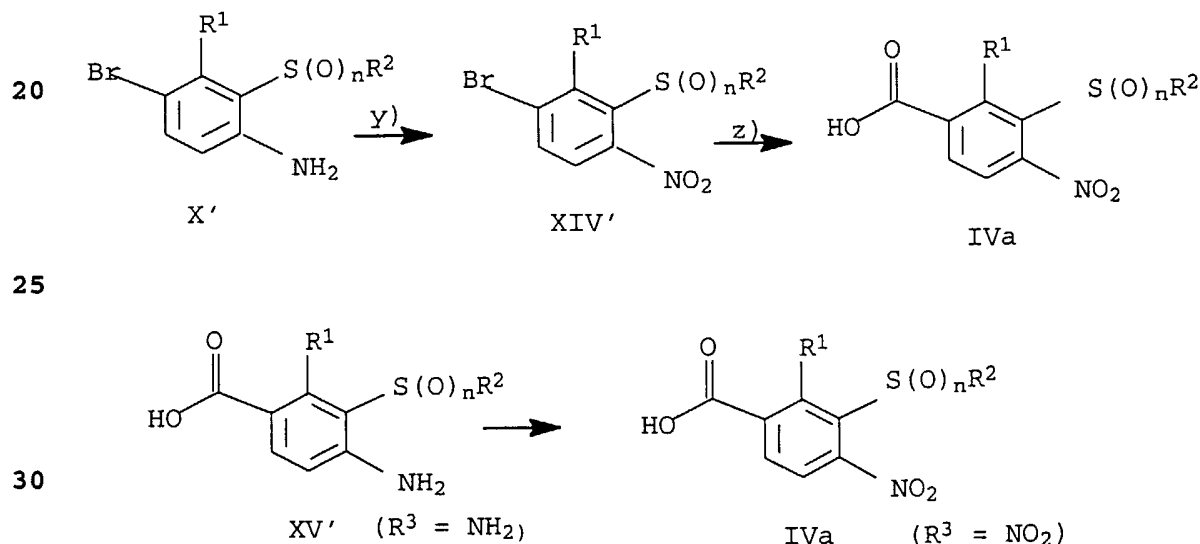
In Schema 5 weisen R^1 und R^2 die zuvor genannten Bedeutungen auf.

Gemäß Schema 5 gelingt ausgehend von den Nitrobenzolen XVII analog den in Schema 1 beschriebenen Umsetzungen die Herstellung der Verbindungen XIV' und XVI, die anschließend zu den entsprechenden Säuren IVa umgewandelt werden können.

Weiterhin ist es ebenso möglich die Verbindung XIX wie voranstehend beschrieben (Schema 1, Schritt d) in die Bromverbindung XVI überzuführen.

Weitherhin kann die Säure IVa, worin R^3 für NO_2 und n für 0, 1 oder 2 steht, beispielsweise gemäß Schema 6 hergestellt werden.

Schema 6:



In Schema 6 weist R^1 die zuvor genannten Bedeutungen auf und n steht für 0, 1 oder 2.

Beispielsweise lassen sich Aminoverbindungen der Formel X' oder der Formel IVa mit $R^3 = \text{NH}_2$ durch Oxidation in die entsprechenden Nitroverbindungen XIV' bzw. IVa überführen. Derartige Umwandlungen sind z. B. in Angew. Chem. 2001, 113, 419 ff. beschrieben. Anschließend überführt man die Verbindungen XIV' analog den in Schema 1 beschriebenen Umsetzungen in die Carbonsäure IVa.

Die weitere Vorgehensweise zur Umwandlung von XIV' in die Carbonsäure IVa entspricht den zuvor beschriebenen Verfahren.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Reihenfolge der vorstehend in den Schemata 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 beschriebenen Reaktionsschritte zu vertauschen oder auch untereinander zu kombinieren.

5

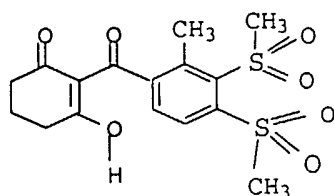
Die Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsmischungen erfolgt in der Regel nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Kristallisation, wässrig-extraktive Aufarbeitung, durch chromatographische Methoden oder durch Kombination dieser Methoden.

10

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

2-[2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)-benzoyl]cyclohexan-1,3-dion
(Verbindung Ia.7)

15



20

1.1 2-Methyl-6-nitrothioanisol

25

Zu 357 g (3,12 mol) tert.-Butylnitrit gab man 160 g Kupferpulver und 500 ml Dimethyldisulfid. Hierzu tropfte man bei 50 °C bis 52 °C eine Lösung von 316 g (2,08 mol) 2-Methyl-6-nitroanilin in 1600 ml Dimethyldisulfid und rührte 4 Stunden bei 50 °C bis 55 °C nach. Nach dem Abkühlen saugte man die Reaktionsmischung über Kieselgur ab und versetzte das Filtrat mit Dichlormethan. Man wusch die organische Phase mit verdünnter Salzsäure und anschließend mit Wasser und trocknete sie dann über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen im Hochvakuum erhielt man 452 g 2-Methyl-6-nitrothioanisol als rot-schwarzes Öl, das ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wurde.

30

35

1.2 3-Methyl-2-methylsulfonylnitrobenzol

40

Zu einer Lösung von 207 g (1,13 mol) 2-Methyl-6-nitrothioanisol und 11,2 g Natriumwolframat-Hydrat in 1,5 L wasserfreier Essigsäure tropfte man unter Eiskühlung 383 g (3,4 mol) 30%iges Wasserstoffperoxid innerhalb 45 min zu. Man ließ das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren und tropfte anschließend weitere 192 g (1,7 mol) 30 %iges Wasserstoffperoxid zu. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 2 kg Eiswasser eingetragen und noch 30 min gerührt. Man saugte den

45

weißen Rückstand ab und wusch ihn dreimal mit Wasser. Nach dem Trocknen 16 Stunden im Vakuum bei 30 °C erhielt man 158 g 3-Methyl-2-methylsulfonylnitrobenzol in einer Ausbeute von 65 %, berechnet über beide Stufen.

5

1.3 3-Methyl-2-methylsulfonylanilin

In einer Hydrierapparatur mit Gaseinleitungsrohr gab man eine Lösung von 158 g (0,74 mol) 3-Methyl-2-methylsulfonylnitrobenzol in 1,5 L Essigsäureethylester und 5 g eines Katalysators, der 10 Gew.-% Palladium auf Kohle enthielt. Die Hydrierapparatur wurde zweimal mit Stickstoff gespült. Anschließend leitete man Wasserstoff ein und rührte 48 Stunden bei 45 °C. Man saugte die Reaktionsmischung über Kieselgur ab, engte das Filtrat im Vakuum ein und erhielt 134 g (98 % der Theorie) 3-Methyl-2-methylsulfonylanilin als orangegelben Feststoff.

10

15

20

1.4 4-Brom-3-methyl-2-methylsulfonylanilin

25

30

35

Zu einer Lösung von 134 g (0,73 mol) 3-Methyl-2-methylsulfonylanilin in 1200 ml Acetonitril gab man 400 g (2,9 mol) Kaliumcarbonat. Anschließend fügte man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren portionsweise 320 g (0,65 mol) Tetrabutylammoniumtribromid zu. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Niederschlages versetzte man das Filtrat mit Methyl-tert.-butylether und extrahierte es mit verdünnter Salzsäure und anschließend mit Wasser. Die organische Phase wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der erhaltene Rückstand wurde erneut in Methyl-tert.-butylether aufgenommen und noch zweimal mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase engte man im Vakuum ein und erhielt 142 g (74 %) 4-Brom-3-methyl-2-methylsulfonylanilin als braunen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 103 °C bis 106 °C.

35

1.5 4-Brom-3-methyl-2-methylsulfonylthioanisol

40

45

Zu 92 g (0,8 mol) tert.-Butylnitrit gab man 75 g Kupferpulver und 100 ml Dimethyldisulfid. Hierzu tropfte man bei 50 °C bis 52 °C eine Lösung von 142 g (0,54 mol) 4-Brom-3-methyl-2-methylsulfonylanilin in 600 ml Dimethyldisulfid und rührte 7 Stunden bei 50 °C bis 55 °C nach. Nach dem Abkühlen saugte man über Kieselgur ab und versetzte das Filtrat mit Dichlormethan. Man wusch die organische Phase mit verdünnter Salzsäure und anschließend mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat engte man im Hochvakuum ein. Man erhielt 170 g der

41

Titelverbindung als schwarzes Öl, das ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wurde.

1.6 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)brombenzol

5

Zu einer Lösung von 170 g (0,58 mol) 4-Brom-3-methyl-2-methylsulfonylthioanisol und 5,7 g Natriumwolframat-Hydrat in 1 L wasserfreier Essigsäure tropfte man unter Eiskühlung 195 g (1,7 mol) 30%iges Wasserstoffperoxid innerhalb 45 min zu. Man ließ das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren. Anschließend tropfte man weitere 98 g (0,86 mol) 30%iges Wasserstoffperoxid zu. Man rührte das Reaktionsgemisch in 4 kg Eiswasser ein und ließ 30 min nachrühren. Der entstandene weiße Rückstand wurde abgesaugt und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen 16 Stunden im Vakuum bei 30 °C erhielt man 181 g an rohem 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)brombenzol mit einem Schmelzpunkt von 169 °C bis 171 °C.

10

15

1.7 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)benzoesäure

20

In einem 3,5 l Autoklaven legte man 1,5 l Toluol, 750 ml Wasser, 83 g (0,25 mol) 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)brombenzol, 51 g (0,51 mol) Triethylamin, 11 g (0,25 mol) Lithiumchlorid, 3,56 g (0,013 mol) Tricyclohexylphosphin und 1,44 g (6,4 mmol) Palladiumacetat vor. Anschließend spülte man den Autoklaven zweimal mit Stickstoff und presste 10 bar Kohlenmonoxid auf. Unter kräftigem Rühren mit einem Begasungsrührer wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C erhitzt. Man erhöhte den Kohlenmonoxid-Druck auf 15 bar und rührte 24 h bei 140 °C. Der Druck wurde während der Reaktion durch Nachpressen von Kohlenmonoxid konstant gehalten. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Man saugte den Reaktionsauszug über einen Tiefenfilter ab und trennte die Phasen. Die Toluol-Phase wurde mit Triethylamin/Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 18%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat entfernte man das Lösungsmittel und erhielt 40 g (55 % Ausbeute) 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)benzoesäure als beigefarbenen Feststoff mit Schmelzpunkt 192°C bis 198°C.

25

30

35

40

1.8 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)benzoesäurechlorid

45

Zu einer Lösung von 63 g (0,22 mol) 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)benzoesäure in 550 ml Toluol gab man einige Tropfen Dimethylformamid und tropfte anschließend 36 g (0,3 mol) Thionylchlorid zu. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 1,5

42

Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen engte man das Reaktionsgemisch ein. Man erhielt 62 g (93 % Ausbeute) 2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)benzoesäurechlorid als beigen Feststoff.

5

1.9 2-[2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)-benzoyl]cyclohexan-1,3-dion

10

15

20

25

Zu einer Suspension von 23 g (0,2 mol) Cyclohexan-1,3-dion in 100 ml Acetonitril gab man 61 g (0,6 mol) Triethylamin und tropfte anschließend unter Rühren bei 0 °C bis 10 °C eine Lösung von 62 g (0,2 mol) des Säurechlorids aus 1.8 in 500 ml Acetonitril zu. Anschließend rührte man noch eine Stunde bei dieser Temperatur nach, ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und versetzte mit 1 g Trimethylsilylcyanid. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur engte man den Reaktionsansatz ein, nahm den Rückstand in Dichlormethan auf und extrahierte mit verdünnter Salzsäure und anschließend zweimal mit Wasser. Anschließend extrahierte man die organische Phase mit 5%iger Kaliumcarbonatlösung. Die wässrige Phase wurde dann mit 10%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 5-6 gebracht und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase entfernte man das Lösungsmittel und erhielt 66 g (86 % Ausbeute) der Titelverbindung als beigen Feststoff mit Schmelzpunkt 301 °C bis 302 °C.

In den Tabellen 2 bis 4 sind neben der voranstehenden Verbindung noch weitere Derivate der Formel I aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt wurden.

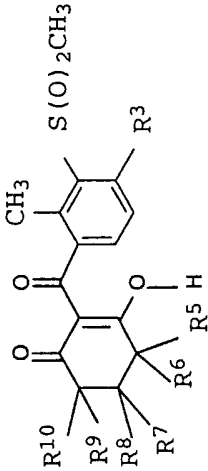
30

35

40

45

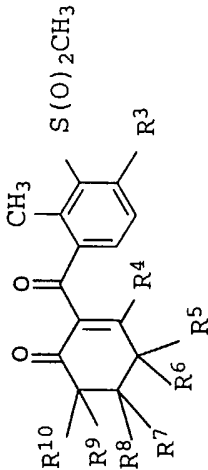
Tabelle 2:



Verbindung	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	physikalische Daten Schmp. [°C]
2.1	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	301-302
2.2	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃		= O	CH ₃	CH ₃	237-240
2.3	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	235-239
2.4	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	Öl
2.5	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Öl
2.6	Cl	H	H	H	H	H	H	137-140
2.7	OCH ₃	H	H	H	H	H	H	121-129
2.8	OCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	163-165
2.9	OCH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	106-112
2.10	OCHF ₂	H	H	H	H	H	H	64-69
2.11	OCHF ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Öl

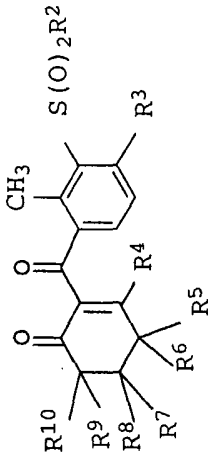
2.12	OCHF ₂	H	H	H	CH ₃	H	H	H	Ö1
2.13	Cl	H	H	H	CH ₃	H	H	H	Ö1
2.14	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Ö1
2.15	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	= O	= O	CH ₃	CH ₃	Ö1
2.16	OCHF ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	= O	= O	CH ₃	CH ₃	Ö1
2.17	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	= O	= O	CH ₃	CH ₃	Ö1

Tabelle 3:



Nr.	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	physikalische Daten Schmp. [°C]
3.1	SO ₂ CH ₃	1-Pyrazolyl	H	H	H	H	H	H	275-277
3.2	SO ₂ CH ₃	1-Pyrazolyl	H	H	CH ₃	H	H	H	278-283
3.3	SO ₂ CH ₃	S(C ₆ H ₅)	H	H	H	H	H	H	250-254
3.4	SO ₂ CH ₃	S(C ₆ H ₅)	H	H	CH ₃	H	H	H	252-255
3.5	SO ₂ CH ₃	NCH ₃ (OCH ₃)	H	H	H	H	H	H	183-186
3.6	SO ₂ CH ₃	NCH ₃ (OCH ₃)	H	H	CH ₃	H	H	H	108-110
3.7	OCH ₃	S(C ₆ H ₅)	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	122-125
3.8	OCHF ₂	S(C ₆ H ₅)	H	H	H	H	H	H	Öl

Tabelle 4



Nr.	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	physikalische Daten Schmp. [°C]
4.1	(CH ₂) ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	182-184

Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die I enthaltenden herbiziden

- 5 Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

10

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die Verbindungen I bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende

15 Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica,

- 20 Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza
- 30 sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum
- 35 durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

Darüber hinaus können die Verbindungen I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwendet werden.

40

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wässrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen,

45 Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Gießen oder Behandlung des Saatgutes bzw. Mischen mit dem Saatgut ange-

wendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten. Die herbiziden Mittel enthalten eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsstoffe.

Als inerte Zusatzstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht:

10

Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole oder deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel, z. B. Amine wie N-Methylpyrrolidon oder Wasser.

20 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Benzoylcyclohexenone der Formel I als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 5 Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kie-
- 10 selsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel,
- 15 wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.
- 20 Die Konzentrationen der Wirkstoffe I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, mindestens eines Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

- 25 I 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40
- 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 35 II 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ein-
- 40 gießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

50

- III 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gewichtsteilen des Anlage-
- 5 rungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 10 IV 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Ge-
- 15 wichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- V 3 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt.
- 20 Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VI 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkoholpolyglykoether, 2 Ge-
- 25 wichtsteilen Natrium Salz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondesates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 30 VII 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10
- 35 Gewichtsteilen ethoxyliertem Ricinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- VIII 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Wettol® EM 31 (nicht ionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl). Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 40

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im

45 Vorauf-, im Nachaufverfahren oder zusammen mit dem Saatgut einer Kulturpflanze erfolgen. Es besteht auch die Möglichkeit, die herbiziden Mittel bzw. Wirkstoffe dadurch zu applizie-

ren, dass mit den herbiziden Mitteln bzw. Wirkstoffen vorbehandeltes Saatgut einer Kulturpflanze ausgebracht wird. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, dass die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

10

Die Aufwandmengen an Wirkstoff I betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a. S.).

- 15 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, 20 Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, (Het)-Aryloxyalkansäure und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-Aroyl-1,3-cyclohexandione, 2-Hetaroyl-1,3-cyclohexandione, Hetaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, Meta-CF₃-phenyllderivate, Carbamate, Chinolin- 25 carbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexenonoximether-Derivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- oder Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenylessigsäure und deren Derivate, Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide, Uracile in Betracht.

- Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren 40 Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können 45 auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der Benzoylcyclohexenone der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

5

Als Kulturgefäße dienten Plastiktöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

- 10 Bei Voraufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren.
- 15 Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

- Zum Zweck der Nachaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der
- 20 Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachaufbehandlung betrug 0,125 und 0,0625 kg a. S./ha.

- Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25 °C bzw. 20 bis 35 °C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde
- 30 ausgewertet.

- Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100
- 35 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

- Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich
- 40 aus folgenden Arten zusammen:

45	Bayercode	Deutscher Name	Englischer Name
	ABUTH	Chinesischer Hanf	velvetleaf
	AMARE	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz	redroot pigweed
	AVEFA	Flughäfer	wild oats
	BRAPL	-	alexandergrass

	Bayercode	Deutscher Name	Englischer Name
	CHEAL	Weißer Gänsefuß	lambsquartars
	ECHCG	Hühnerhirse	barnyardgrass
5	PHBPU	Trichterwinde	morningglory
	POLPE	Flohknöterich	ladysthumb
	SETFA	Borstenhirse	giant foxtail

- 10 Bei Aufwandmengen von 0,125 bzw. 0,0625 kg/ha zeigt die Verbindung Nr. 2.1 im Nachauflauf eine sehr gute herbizide Wirkung gegen ECHCG, ABUTH, CHEAL und POLPE.

- 15 Bei Aufwandmengen von 0,125 bzw. 0,0625 kg/ha zeigt die Verbindung Nr. 2.2 im Nachauflauf eine sehr gute herbizide Wirkung gegen AVEFA, ECHCG, CHEAL und POLPE.

- 20 Bei Aufwandmengen von 0,125 bzw. 0,0625 kg/ha zeigt die Verbindung Nr. 2.5 im Nachauflauf eine sehr gute herbizide Wirkung gegen ECHCG, SETFA, AMARE und CHEAL.

Bei Aufwandmengen von 0,125 bzw. 0,0625 kg/ha zeigt die Verbindung Nr. 2.4 im Nachauflauf eine sehr gute herbizide Wirkung gegen ECHCG, SETFA, PHBPU und CHEAL.

- 25 Bei Aufwandmengen von 0,125 bzw. 0,0625 kg/ha zeigt die Verbindung Nr. 2.3 im Nachauflauf eine sehr gute herbizide Wirkung gegen ECHCG, ABUTH, CHEAL und PHBPU.

- 30 Bei Aufwandmengen von 0,125 bzw. 0,0625 kg/ha zeigt die Verbindung Nr. 2.6 im Nachauflauf eine sehr gute herbizide Wirkung gegen ECHCG, SETFA, ABUTH und POLPE.

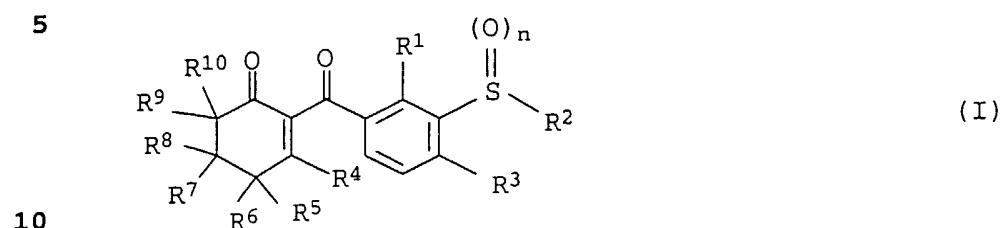
35

40

45

Patentansprüche

1. Benzoylcyclohexenon-Derivate der allgemeinen Formel I,



worin die Variablen die nachfolgend angegebenen Bedeutungen aufweisen:

- 15
- R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl;
- R² C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
- 20
- R³ Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;
- 25
- R⁴ Hydroxy, SR¹¹ oder NR¹²R¹³;
- R⁵, R⁶, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- 30
- R⁷, R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe bilden;
- 35
- n 0, 1 oder 2;
- wobei
- 40
- R¹¹ C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 45
- R¹² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht;
- R¹³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

oder

- 5 R^{12} und R^{13} mit dem Stickstoff, an das sie gebunden sind
einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten, partiell gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterocyclus bedeuten, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome aufweist, ausgewählt aus O, S und N, und der partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder ein, zwei oder drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano,
10 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

- 15 2. Benzoylcyclohexenonderivate nach Anspruch 1, worin R^1 in Formel I C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet.
3. Benzoylcyclohexenonderivate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin R^2 in Formel I C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl
20 bedeutet und n gleich 2 ist.
4. Benzoylcyclohexenonderivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R^3 in Formel I ausgewählt ist unter Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl.
25
5. Benzoylcyclohexenonderivate nach Anspruch 4, worin R^3 in Formel I Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl bedeutet.
30
6. Benzoylcyclohexenonderivate nach Anspruch 5, worin R^3 in Formel I C_1 - C_4 -Halogenalkoxy bedeutet.
- 35 7. Benzoylcyclohexenonderivate nach Anspruch 5, worin R^3 in Formel I C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl bedeutet.
8. Benzoylcyclohexenon-Derivate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R^4 in Formel I für Hydroxy steht.
40
9. 2-[2-Methyl-3,4-di(methylsulfonyl)-benzoyl]cyclohexan-1,3-dion.
10. 5-Methyl-2-[2-methyl-3,4-di(methylsulfonyl)-benzoyl]cyclohexan-1,3-dion.
45

11. Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens
eines Benzoylcyclohexenon-Derivat der Formel I oder ein land-
wirtschaftlich brauchbares Salz davon nach einem der Ansprü-
che 1 bis 10, und für die Formulierung von Pflanzenschutzmit-
5 teln übliche Hilfsmittel.
12. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, da-
durch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge
mindestens eines Benzoylcyclohexenon-Derivates der Formel I
10 oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I gemäß
einem der Ansprüche 1 bis 10, auf Pflanzen, deren Lebensraum
und/oder auf Samen einwirken lässt.
13. Verwendung von Benzoylcyclohexenon-Derivaten der Formel I
15 und/oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salzen gemäß
einem der Ansprüche 1 bis 10 als Herbizide.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C317/44 A01N35/06 A01N41/10

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)

IPC 7 C07C A01N

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, BEILSTEIN Data, 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.
X	EP 0 249 813 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 23 December 1987 (1987-12-23) cited in the application	1-8, 11-13
Y	page 2, line 19 - line 27 page 3, line 48 -page 6, line 44 Tabelle I, seite 10, Vbg 39 page 11, line 39 - line 58 Tabelle II, Seite 13, Vbg 39 Tabelle III, Seite 15, Vbg 39 page 17, line 43 -page 19, line 45; claims 1-3,5-10 ---	9,10
X	US 4 797 150 A (CARTER CHARLES G) 10 January 1989 (1989-01-10)	1-8, 11-13
Y	column 2, line 66 -column 5, line 61 Tabelle IG, Vbg 4G, Spalte 8 Tabelle I, Vbg 5I, spalte 9 claims 1-3,18-20,35; tables II-G,,III-G ---	9,10
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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 document 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2002

Date of mailing of the international search report

21/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08320

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 39 02 818 A (SANDOZ AG) 10 August 1989 (1989-08-10) claims 1,9-11,15,20,26,28,32-34 ---	1
X	US 4 837 352 A (KNUDSEN CHRISTOPHER G) 6 June 1989 (1989-06-06) column 1, line 12 -column 2, line 56 column 3, line 25 - line 35; example III; table I -----	1-8, 11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08320

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0249813	A	23-12-1987	US 4775411 A	04-10-1988
			AT 65492 T	15-08-1991
			AU 592873 B2	25-01-1990
			AU 7388687 A	10-12-1987
			BG 60285 B2	25-04-1994
			BR 8702902 A	08-03-1988
			CA 1291756 A1	05-11-1991
			CN 87104123 A	20-01-1988
			CZ 8704193 A3	12-02-1997
			DE 3771590 D1	29-08-1991
			DK 171529 B1	23-12-1996
			EP 0249813 A1	23-12-1987
			ES 2044868 T3	16-01-1994
			FI 872548 A ,B,	10-12-1987
			GR 3002358 T3	30-12-1992
			HR 940872 A1	30-06-1997
			HU 44396 A2	28-03-1988
			IL 82798 A	12-05-1991
			JP 2509623 B2	26-06-1996
			JP 62298563 A	25-12-1987
			KR 9506392 B1	14-06-1995
			NZ 220486 A	28-06-1989
			PH 25548 A	08-08-1991
			PL 266144 A1	18-08-1988
			PT 85027 A ,B	01-07-1987
			SK 419387 A3	08-04-1998
			TR 24110 A	20-03-1991
			YU 105387 A1	31-08-1988
			ZA 8704098 A	30-03-1988
US 4797150	A	10-01-1989	US 4780127 A	25-10-1988
			US 5006162 A	09-04-1991
			AT 68464 T	15-11-1991
			AU 7388487 A	10-12-1987
			BR 8702904 A	08-03-1988
			CN 87104101 A	06-04-1988
			DE 3773768 D1	21-11-1991
			DK 293987 A	10-12-1987
			EP 0252298 A2	13-01-1988
			ES 2040222 T3	16-10-1993
			FI 872546 A	10-12-1987
			GR 3002905 T3	25-01-1993
			HU 44397 A2	28-03-1988
			JP 63002948 A	07-01-1988
			NZ 220338 A	27-09-1989
			NZ 220357 A	27-09-1989
			PL 266146 A1	21-07-1988
			PT 85025 A	01-07-1987
			RO 101429 A2	09-01-1992
			RO 101430 B1	05-11-1992
			TR 22831 A	18-08-1988
			US 4822906 A	18-04-1989
			YU 105587 A1	31-08-1988
			ZA 8704094 A	25-05-1988
			US 4853028 A	01-08-1989
			US 5006158 A	09-04-1991
			US 4816066 A	28-03-1989
			US 4806146 A	21-02-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08320

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4797150	A	US 4946981 A	07-08-1990
DE 3902818	A	10-08-1989	
		AU 2895589 A	03-08-1989
		BR 8900420 A	26-09-1989
		CN 1036202 A	11-10-1989
		DE 3902818 A1	10-08-1989
		DK 40989 A	02-08-1989
		FR 2626573 A1	04-08-1989
		GB 2215333 A	20-09-1989
		HU 50312 A2	29-01-1990
		IE 890290 L	01-08-1989
		IT 1229560 B	04-09-1991
		JP 2001422 A	05-01-1990
		NL 8900243 A	01-09-1989
		PL 277487 A1	16-10-1989
		PT 89570 A , B	04-10-1989
		ZA 8900793 A	31-10-1990
US 4837352	A	06-06-1989	
		US 4762551 A	09-08-1988
		AU 595608 B2	05-04-1990
		AU 7388787 A	10-12-1987
		BR 8702901 A	01-03-1988
		CA 1292750 A1	03-12-1991
		CN 87104124 A	10-02-1988
		DE 3770339 D1	04-07-1991
		DK 290687 A	10-12-1987
		EP 0249150 A1	16-12-1987
		FI 872547 A	10-12-1987
		HU 43919 A2	28-01-1988
		JP 2502311 B2	29-05-1996
		JP 62292755 A	19-12-1987
		NZ 220487 A	29-05-1989
		PT 85026 A	01-07-1987
		TR 22928 A	28-11-1988
		US 4854966 A	08-08-1989
		ZA 8704095 A	30-03-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/08320

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C317/44 A01N35/06 A01N41/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C A01N

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 249 813 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 23. Dezember 1987 (1987-12-23) in der Anmeldung erwähnt	1-8, 11-13
Y	Seite 2, Zeile 19 - Zeile 27 Seite 3, Zeile 48 -Seite 6, Zeile 44 Tabelle I, seite 10, Vbg 39 Seite 11, Zeile 39 - Zeile 58 Tabelle II, Seite 13, Vbg 39 Tabelle III, Seite 15, Vbg 39 Seite 17, Zeile 43 -Seite 19, Zeile 45; Ansprüche 1-3,5-10 --- -/--	9,10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 4 797 150 A (CARTER CHARLES G) 10. Januar 1989 (1989-01-10) Spalte 2, Zeile 66 -Spalte 5, Zeile 61 Tabelle IG, Vbg 4G, Spalte 8 Tabelle I, Vbg 51, Spalte 9 Ansprüche 1-3,18-20,35; Tabellen II-G,,III-G -----	1-8, 11-13 9,10
X	DE 39 02 818 A (SANDOZ AG) 10. August 1989 (1989-08-10) Ansprüche 1,9-11,15,20,26,28,32-34 -----	1
X	US 4 837 352 A (KNUDSEN CHRISTOPHER G) 6. Juni 1989 (1989-06-06) Spalte 1, Zeile 12 -Spalte 2, Zeile 56 Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 35; Beispiel III; Tabelle I -----	1-8, 11-13

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/08320

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0249813 A	23-12-1987	US 4775411 A	04-10-1988
		AT 65492 T	15-08-1991
		AU 592873 B2	25-01-1990
		AU 7388687 A	10-12-1987
		BG 60285 B2	25-04-1994
		BR 8702902 A	08-03-1988
		CA 1291756 A1	05-11-1991
		CN 87104123 A	20-01-1988
		CZ 8704193 A3	12-02-1997
		DE 3771590 D1	29-08-1991
		DK 171529 B1	23-12-1996
		EP 0249813 A1	23-12-1987
		ES 2044868 T3	16-01-1994
		FI 872548 A ,B,	10-12-1987
		GR 3002358 T3	30-12-1992
		HR 940872 A1	30-06-1997
		HU 44396 A2	28-03-1988
		IL 82798 A	12-05-1991
		JP 2509623 B2	26-06-1996
		JP 62298563 A	25-12-1987
		KR 9506392 B1	14-06-1995
		NZ 220486 A	28-06-1989
		PH 25548 A	08-08-1991
		PL 266144 A1	18-08-1988
		PT 85027 A ,B	01-07-1987
		SK 419387 A3	08-04-1998
		TR 24110 A	20-03-1991
		YU 105387 A1	31-08-1988
		ZA 8704098 A	30-03-1988
US 4797150 A	10-01-1989	US 4780127 A	25-10-1988
		US 5006162 A	09-04-1991
		AT 68464 T	15-11-1991
		AU 7388487 A	10-12-1987
		BR 8702904 A	08-03-1988
		CN 87104101 A	06-04-1988
		DE 3773768 D1	21-11-1991
		DK 293987 A	10-12-1987
		EP 0252298 A2	13-01-1988
		ES 2040222 T3	16-10-1993
		FI 872546 A	10-12-1987
		GR 3002905 T3	25-01-1993
		HU 44397 A2	28-03-1988
		JP 63002948 A	07-01-1988
		NZ 220338 A	27-09-1989
		NZ 220357 A	27-09-1989
		PL 266146 A1	21-07-1988
		PT 85025 A	01-07-1987
		RO 101429 A2	09-01-1992
		RO 101430 B1	05-11-1992
		TR 22831 A	18-08-1988
		US 4822906 A	18-04-1989
		YU 105587 A1	31-08-1988
		ZA 8704094 A	25-05-1988
		US 4853028 A	01-08-1989
		US 5006158 A	09-04-1991
		US 4816066 A	28-03-1989
		US 4806146 A	21-02-1989

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/08320

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4797150 A		US 4946981 A	07-08-1990
DE 3902818 A	10-08-1989	AU 2895589 A	03-08-1989
		BR 8900420 A	26-09-1989
		CN 1036202 A	11-10-1989
		DE 3902818 A1	10-08-1989
		DK 40989 A	02-08-1989
		FR 2626573 A1	04-08-1989
		GB 2215333 A	20-09-1989
		HU 50312 A2	29-01-1990
		IE 890290 L	01-08-1989
		IT 1229560 B	04-09-1991
		JP 2001422 A	05-01-1990
		NL 8900243 A	01-09-1989
		PL 277487 A1	16-10-1989
		PT 89570 A , B	04-10-1989
		ZA 8900793 A	31-10-1990
US 4837352 A	06-06-1989	US 4762551 A	09-08-1988
		AU 595608 B2	05-04-1990
		AU 7388787 A	10-12-1987
		BR 8702901 A	01-03-1988
		CA 1292750 A1	03-12-1991
		CN 87104124 A	10-02-1988
		DE 3770339 D1	04-07-1991
		DK 290687 A	10-12-1987
		EP 0249150 A1	16-12-1987
		FI 872547 A	10-12-1987
		HU 43919 A2	28-01-1988
		JP 2502311 B2	29-05-1996
		JP 62292755 A	19-12-1987
		NZ 220487 A	29-05-1989
		PT 85026 A	01-07-1987
		TR 22928 A	28-11-1988
		US 4854966 A	08-08-1989
		ZA 8704095 A	30-03-1988