

(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
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/122768 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/56**,
C07D 231/02, 498/10, 405/12

5b, 65510 Idstein (DE). **FEUCHT, Dieter** [DE/DE]; Am Burggraben 7A, 65760 Eschborn (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/006019

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juni 2005 (04.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 029 308.2 17. Juni 2004 (17.06.2004) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER CROPSCIENCE GMBH** [DE/DE]; Brün-
ingstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **VAN ALMSICK, Andreas** [DE/DE]; Am Breul 4b, 61184 Karben (DE). **WILLMS, Lothar** [DE/DE]; Königsteiner Strasse 50, 65719 Hofheim (DE). **AULER, Thomas** [DE/DE]; Bon-
ner Strasse 15, 65812 Bad Soden (DE). **ROSINGER, Christopher** [DE/DE]; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE). **KEHNE, Heinz** [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719 Hofheim (DE). **HILLS, Martin** [GB/DE]; Am Itzelgrund

Veröffentlicht:

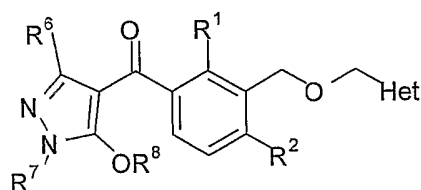
— mit internationalem Recherchenbericht

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:** SUBSTITUTED BENZOYLPIRAZOLES USED AS HERBICIDES

(54) **Bezeichnung:** SUBSTITUIERTE BENZOYLPIRAZOLE ALS HERBIZIDE

(I)



(57) **Abstract:** The invention relates to benzoylpyrazoles of formula (I) and to their use as herbicides. In general formula (I), R¹, R², R⁶, R⁷ and R⁸ represent different radicals, and Het represents a saturated heterocyclic group containing oxygen and carbon atoms.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden Benzoylpyrazole der Formel (I) und ihre Verwendung als Herbizide beschrieben. In dieser allgemeinen Formel (I) stehen R¹, R², R⁶, R⁷ und R⁸ für verschiedene Reste und Het steht für eine gesättigte heterocyclische Gruppe enthaltend Sauerstoff- und Kohlenstoffatome.

WO 2005/122768 A1

Beschreibung

Substituierte Benzoylpyrazole als Herbizide

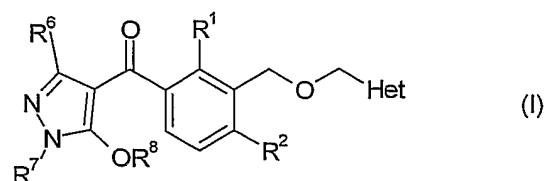
Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide, insbesondere das der Herbizide aus der Gruppe der Benzoylpyrazole zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen, insbesondere in Reiskulturen.

Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, daß bestimmte Benzoylderivate herbizide Eigenschaften besitzen. So sind aus WO 99/10327 und WO 99/10328 Benzoylcyclohexandione und Benzoylpyrazolone bekannt, die in 3-Position des Phenylrings einen über eine mehratomige Brücke gebundenen Heterocyclyl- oder Heteroaryl-Rest tragen. In der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. DE 103 01 110.2 werden Benzoylpyrazolone beschrieben, die in 3-Position des Phenylrings einen über eine Oxymethyl- oder Thiomethyl- Brücke gebundenen Heterocyclyl-Rest tragen.

Die aus diesen Schriften bekannten Verbindungen zeigen jedoch häufig eine nicht ausreichende herbizide Wirksamkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von weiteren herbizid wirksamen Verbindungen mit – gegenüber den im Stand der Technik offenbarten Verbindungen – verbesserten herbiziden Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß Benzoylpyrazole, die in 3-Position des Phenylrings einen über eine dreiatomige Brücke gebundenen Heterocyclyl-Rest tragen, als Herbizide besonders gut geeignet sind. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze



worin die Reste und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^1, R^2 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Mercapto, Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Halogenalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Halogenalkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_3-C_6) -Halogenalkynyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, OR^4 , $OCOR^4$, OSO_2R^4 , $S(O)_nR^4$, SO_2OR^4 , $SO_2N(R^4)_2$, $NR^4SO_2R^4$, NR^4COR^4 , (C_1-C_6) -Alkyl- $S(O)_nR^4$, (C_1-C_6) -Alkyl- OR^4 , (C_1-C_6) -Alkyl- $OCOR^4$, (C_1-C_6) -Alkyl- OSO_2R^4 , (C_1-C_6) -Alkyl- SO_2OR^4 , (C_1-C_6) -Alkyl- $SO_2N(R^4)_2$ oder (C_1-C_6) -Alkyl- NR^4COR^4 ;

R^3 bedeutet Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl oder (C_2-C_6) -Alkynyl;

R^4 bedeutet Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl- (C_1-C_6) -alkyl, wobei die sechs letztgenannten Reste durch s Reste der Gruppe Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Nitro, Rhodano, OR^3 , SR^3 , $N(R^3)_2$, NOR^3 , $OCOR^3$, $SCOR^3$, NR^3COR^3 , CO_2R^3 , $COSR^3$, $CON(R^3)_2$, (C_1-C_4) -Alkyliminoxy, (C_1-C_4) -Alkoxyamino, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_2-C_6) -alkoxycarbonyl und (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl substituiert sind;

R^6, R^7 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Halogenalkyl oder (C_3-C_6) -Cyclopropyl;

R^8 bedeutet Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Halogenalkyl, (C_1-C_6) -Alkylcarbonyl, (C_1-C_6) -Halogenalkylcarbonyl, (C_1-C_6) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_6) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_6) -Halogenalkylsulfonyl, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonylmethyl, Phenyloxycarbonyl oder Phenylsulfonyl, wobei der Phenylkern der vier letztgenannten Reste durch s Reste aus der Gruppe Halogen Nitro, Cyano, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Halogenalkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy und (C_1-C_6) -Halogenalkoxy substituiert ist;

Het bedeutet eine vollständig gesättigte heterocyclische Gruppe, deren Ringatome aus 2 Sauerstoff- und 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen bestehen;

3

und Het durch n Reste R⁵ substituiert ist;

n bedeutet 0, 1 oder 2;

s bedeutet 0, 1, 2 oder 3;

R⁵ bedeutet Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Nitro, Halogen, Formyl, (C₁-C₆)-Alkylamino, (C₁-C₆)-Dialkylamino, (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyloxy, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkyl, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Halogenalkylthio, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Halogenalkoxy oder R⁵ bildet zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem es gebunden ist, eine Carbonylgruppe, oder zwei R⁵ bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 3- bis 6-gliedrigen Spiroring.

In Abhängigkeit von äußeren Bedingungen, wie Lösungsmittel und pH-Wert, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in unterschiedlichen tautomeren Strukturen auftreten. Je nach Art der Substituenten enthalten die Verbindungen der Formel (I) ein acides Proton, das durch Umsetzung mit einer Base entfernt werden kann. Als Basen eignen sich beispielsweise Hydride, Hydroxide und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen, wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, sowie Ammoniak und organische Amine wie Triethylamin und Pyridin. Solche Salze sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können Alkylreste mit mehr als zwei C-Atomen geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl.

Ist eine Gruppe mehrfach durch Reste substituiert, so ist darunter zu verstehen, daß diese Gruppe durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene der genannten Reste substituiert ist.

Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem mit drei bis neun C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Analog bedeutet Cycloalkenyl eine monocyclische Alkenylgruppe mit drei bis neun Kohlenstoffringgliedern, z.B. Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl und Cyclohexenyl, wobei sich die Doppelbindung an beliebiger Position befinden kann. Im Falle zusammengesetzter Reste, wie Cycloalkylalkenyl, kann sich der erstgenannte Rest an beliebiger Position des zweitgenannten befinden.

Unter der heterocyclischen Gruppe Het sind Reste wie 1,3-Dioxetan-2-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Dioxan-4-yl, 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl, 1,3-Dioxepan-2-yl, 1,3-Dioxepan-4-yl, 1,3-Dioxepan-5-yl, 1,4-Dioxepan-2-yl, 1,4-Dioxepan-5-yl und 1,4-Dioxepan-6-yl zu verstehen.

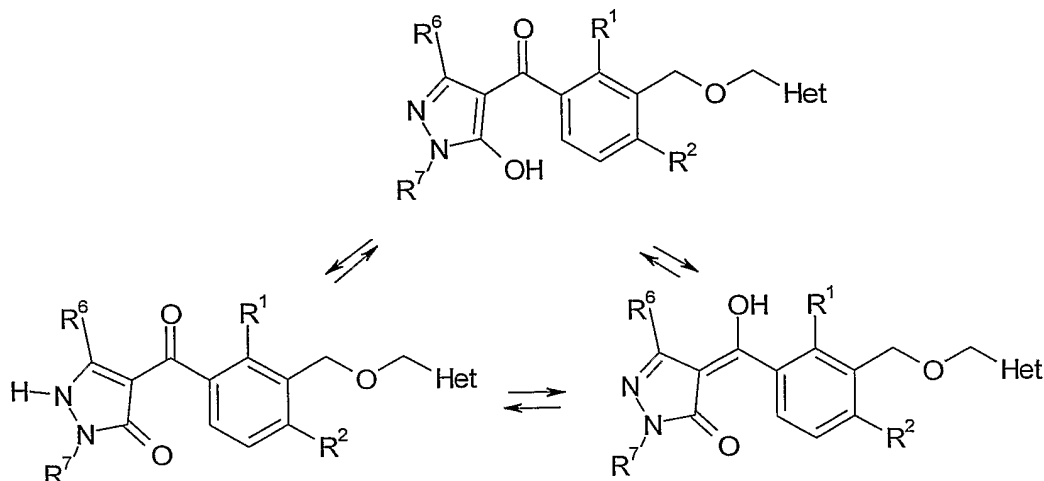
Im Falle einer zweifach substituierten Aminogruppe, wie Dialkylamino, können diese beiden Substituenten gleich oder verschieden sein.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Halogenalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}=\text{CHCl}$, $\text{CH}=\text{CCl}_2$, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$; Halogenalkoxy ist z.B. OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 und $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; entsprechendes gilt für Halogenalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Ist eine Gruppe mehrfach substituiert, so ist darunter zu verstehen, daß bei der Kombination der verschiedenen Substituenten die allgemeinen Grundsätze des Aufbaus chemischer Verbindungen zu beachten sind, d.h. daß nicht Verbindungen gebildet werden, von denen der Fachmann weiß, daß sie chemisch instabil oder nicht möglich sind.

5

Für den Fall, daß R^8 Wasserstoff bedeutet, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen, wie Lösungsmittel und pH-Wert, in unterschiedlichen tautomeren Strukturen auftreten:



Ebenso sind tautomere Formen der erfindungsgemäßen Verbindungen für den Fall möglich, daß R^7 Wasserstoff bedeutet.

Die Verbindungen der Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische C-Atome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethode, z.B. durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel (I) umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Als vorteilhaft haben sich Verbindungen der Formel (I) herausgestellt, worin R^1 , R^2 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Halogenalkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl,

(C₂-C₆)-Halogenalkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, -OR⁴, S(O)_nR⁴, SO₂OR⁴, SO₂N(R⁴)₂, NR⁴SO₂R⁴ oder (C₁-C₆)-Alkyl-S(O)_nR⁴;

R⁴ bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, wobei die sechs letztgenannten Reste durch s Reste der Gruppe Cyano, Nitro, R³, OR³, SR³ oder N(R³)₂ substituiert sind, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R³ bedeutet Wasserstoff oder Methyl;

R⁵ bedeutet Cyano, Nitro, Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyloxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Halogenalkylthio, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Halogenalkoxy, oder R⁵ bildet zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem es gebunden ist, eine Carbonylgruppe, oder zwei R⁵ bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 5-6 gliedrigen Spiroring, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R⁵ bedeutet Methyl, Methoxy, Ethyl, Hexyl oder Chlormethyl,

oder R⁵ bildet zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem es gebunden ist, eine Carbonylgruppe,

oder zwei R⁵ bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind einen 5-6 gliedrigen Spiroring;

R⁶, R⁷ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, oder Cyclopropyl;

R^8 bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl, (C₁-C₄)-Halogenalkylcarbonyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfonyl, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonylmethyl, Phenyloxycarbonyl oder Phenylsulfonyl, wobei der Phenylkern der vier letztgenannten Reste durch s Reste aus der Gruppe Halogen Nitro, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Halogenalkoxy substituiert ist, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R^1 bedeutet Chlor, Brom, Iod, Nitro, Methyl oder Thiomethyl;

R^2 bedeutet Chlor, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl;

R^6 , R^7 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder Cyclopropyl;

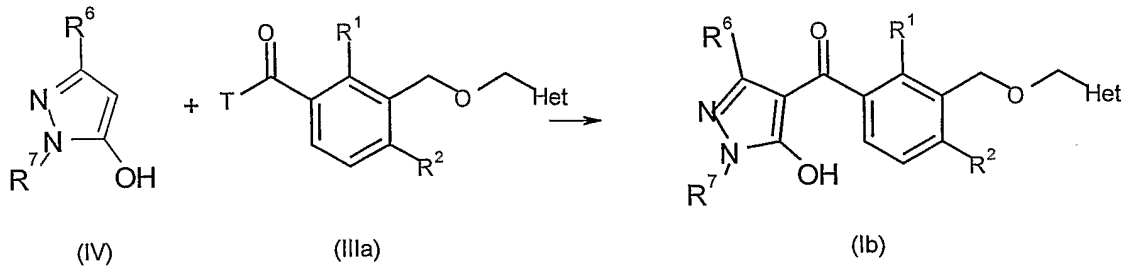
R^8 bedeutet Wasserstoff,

und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

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

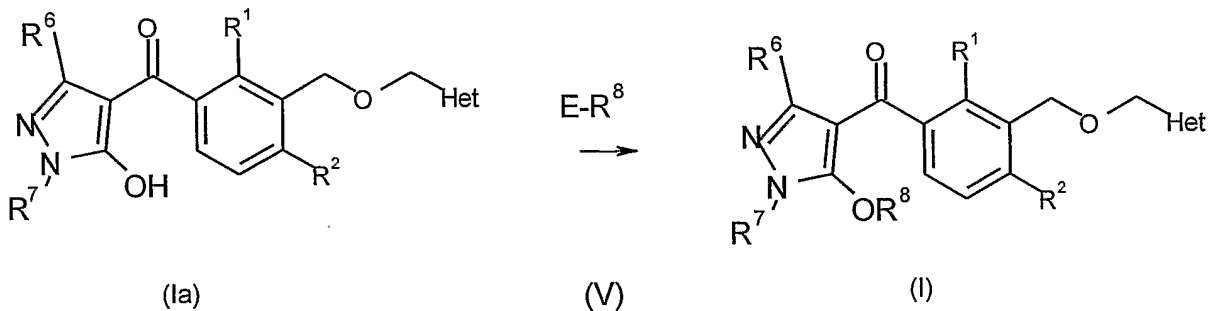
Erfindungsgemäße Verbindungen, in der R^8 für Wasserstoff steht, können beispielsweise nach der in Schema 1 angegebenen Methode hergestellt werden. Dazu wird eine Verbindung der Formel (IIIa) entweder in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie DCC, oder nach Überführung in ihr Säurechlorid, basenkatalysiert mit einem Pyrazol der Formel (IV) umgesetzt und schließlich mit einer Cyanid-Quelle behandelt. Diese Methoden sind beispielsweise in EP-A 0 369 803 beschrieben.

Schema 1



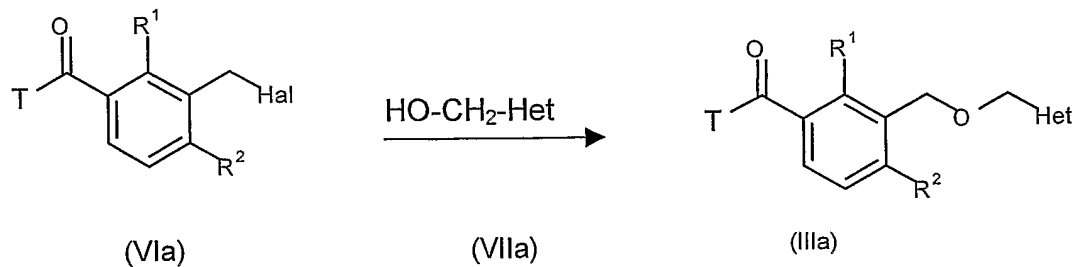
Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), in der R^8 für andere Reste als Wasserstoff steht, können beispielsweise gemäß Schema 2 durch dem Fachmann an sich bekannte Substitutionsreaktionen hergestellt werden. Dazu werden Verbindungen der Formel (Ib) mit Verbindungen der Formel (V), in der E für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe steht, umgesetzt. Solche Methoden sind z. B. aus WO 99/10328 bekannt.

Schema 2:



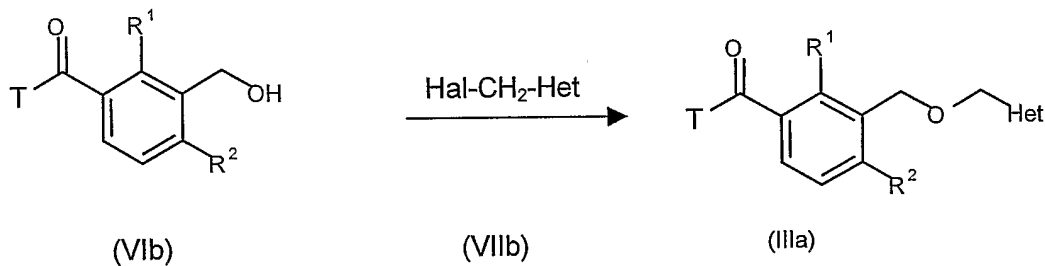
Verbindungen der Formel (IIIa), in der T für OH steht, können beispielsweise gemäß Schema 3 aus Verbindungen der Formel (VIa), in der Hal für Halogen steht, und einer Verbindung der Formel (VIIa) hergestellt werden.

Schema 3:



Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa) sind auch durch Reaktionen gemäß Schema 4 zugänglich.

Schema 4:



Verbindungen der Formel (VIa) und (VIb) sind literaturbekannt oder können nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in WO 96/26200 und in der prioritätsälteren und nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. 10144412.5 beschrieben sind, hergestellt werden. Verbindungen der Formeln (IIIa) und (VIIb) sind dem Fachmann bekannt oder können durch dem Fachmann bekannte Reaktionen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es in der Regel unerheblich, ob die

Substanzen im Vorsaat-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. *Avena*, *Lolium*, *Alopecurus*, *Phalaris*, *Echinochloa*, *Digitaria*, *Setaria* sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* sowie *Sorghum* und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt. Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sinapis*, *Ipomoea*, *Sida*, *Matricaria* und *Abutilon* auf der annuellen Seite sowie *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* und *Artemisia* bei den perennierenden Unkräutern. Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* und *Cyperus* werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirkung gegen *Amaranthus retroflexus*, *Avena* sp., *Echinochloa* sp., *Cyperus serotinus*, *Lolium multiflorum*, *Setaria viridis*, *Sagittaria pygmaea*, *Scirpus juncoideus*, *Sinapis* sp. und *Stellaria media*.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen,

Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Insbesondere weisen sie eine ausgezeichnete Verträglichkeit in Weizen, Mais und Reis auf. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

Aufgrund ihrer herbiziden Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schädlingen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die Verbindungen der Formel (I) als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe

gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,
- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

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

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

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

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder

Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schäd-pflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Be-influssung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen. Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide zur Bekämpfung von Schäd-pflanzen in transgenen Kulturpflanzen.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten. Die Verbindungen der Formel (I) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vor-gegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP),

wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapsel-suspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

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

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

Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen fein gemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können z.B. verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäure-ester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylen-sorbitanfettsäureester.

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

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

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

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand,

Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.

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

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

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

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

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

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

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, chlormesulon (ICI-A0051);

chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon;
chlorimuron ethyl; chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham;
chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim;
clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone;
clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate;
cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen
Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron;
2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil;
dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diethatyl; difenoxuron;
difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid
(SAN-582H); dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine;
dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC;
eglinazine-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-
carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl;
ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-
fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen
und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop;
fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl
und fenoxaprop-ethyl; fenoxydim; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop
und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl;
fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester,
S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen;
fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluoxypyr;
flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosafen;
halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319); haloxyfop und dessen
Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone; imazapyr;
imazamethabenz-methyl; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; ioxynil;
imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin;
isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron;
MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; mesotrione; metamitron;
metazachlor; metham; methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone;
methylodymron; metabenzuron, methobenzuron; metobromuron; metolachlor;

metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monolinuron; monuron; monocarbamide dihydrogensulfate; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxy-pyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyracllophen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyrithiobac (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinofop und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renriduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; suclotrione; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thiobencarb; thifensulfuron-methyl; tiocarbazil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A. Chemische Beispiele

Herstellung von 2-[2-Chlor-3-({[2-(chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl]methoxy}methyl)-4-(methylsulfonyl)benzoyl]cyclohexan-1,3-dion
(Tabellenbeispiel Nr. 1.1)

Schritt 1: 2-Chlor-3-({[2-(chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl]methoxy}methyl)-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure

5 ml DMF und 3.58 g (22 mmol) 2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl]methanol wurden bei RT vorgelegt und mit 0.85 g (21 mmol) 60 % iges NaH versetzt (starke Gasentwicklung). Man ließ eine Stunde nachrühren und gab dann 3 g (11 mmol) 3-Brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoesäure hinzu. Dann wurde 1 Stunde bei nachgerührt. Der Ansatz wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, mit KHSO₄ Lösung sauer gestellt und mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Man erhielt 3.568 g zähflüssiges Öl als Rohprodukt welches chromatographisch gereinigt wurde. Ausbeute 1.28 g (3.5 mmol) 32 % als farbloses Öl mit einer Reinheit von 91 % nach HPLC.

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 1,45 und 1.5 (2s,3H), 3.3 (s,3H), 3.5 (m,2H), 3.8 (m,3H), 4.15 (m,1H), 4.45 (m,1H), 5.25 (s,2H), 7.98 (d,1H), 8.08 (d,1H)

Schritt 2: 3-Oxocyclohex-1-en-1-yl 2-chloro-3-({[2-(chloromethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl]methoxy}methyl)-4-(methylsulfonyl)benzoat

0.58 g rohe 2-Chlor-3-({[2-(chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl]methoxy}-methyl)-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure, 0.496 g (4 mmol) Cyclohexandion und 0.364 g (2 mmol) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid-Hydrochlorid wurden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit Wasser und NaHCO₃ Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, über Kieselgel abgesaugt und eingeeengt. Ausbeute 0.428 g (0,9 mmol) 52 % als gelbes Öl mit einer Reinheit von 80 % nach HPLC.

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 1,45 und 1.5 (2s,3H), 2.15 (m,2H), 2.5 (t,2H), 2.7 (m,2H), 3.3 (s,3H), 3.5 (m,2H), 3.8 (m,3H), 4.15 (m,1H), 4.45 (m,1H), 5.25 (s,2H), 6.1 (s,1H), 7.9 (d,1H), 8.09 (d,1H)

Schritt 3: 2-[2-Chlor-3-({[2-(chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl]methoxy}methyl)-4-(methylsulfonyl)benzoyl]cyclohexan-1,3-dion

0,385 g (1 mmol) 3-oxocyclohex-1-en-1-yl 2-chloro-3-({[2-(chloromethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl]methoxy}methyl)-4-(methylsulfonyl)benzoat wurden in 5 ml CH₃CN gelöst und unter Rühren mit 0,123 g (1 mmol) NEt₃, 0,017 g KCN und 0,006g Acetoncyanhydrin versetzt. Man ließ 40 Stunden bei RT rühren und engte ein. Es wurde mit KHSO₄ Lösung sauer gestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Lösung wurde mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und einrotiert. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt. Ausbeute 0,247 g (0,53 mmol) 77 % farbloses Öl mit einer Reinheit von 97 % nach HPLC.

Die hier verwendeten Abkürzungen bedeuten:

cPr = cyclo-Propyl

nPr = n-Propyl

nBu = n-Butyl

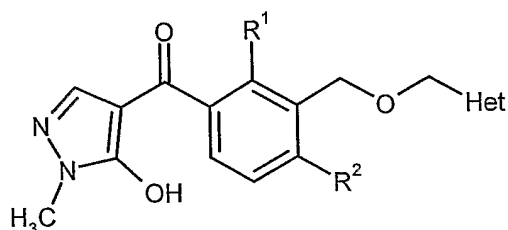
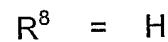
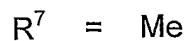
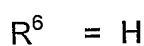
Et = Ethyl

Me = Methyl

Ph = Phenyl

RT = Raumtemperatur

Tabelle: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:



Nr.	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.1	Cl	SO ₂ Me	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 1,45 und 1.5 (2s,3H), 2.05 (m,2H), 2.4 (t,2H), 2.8 (m,2H), 3.3 (s,3H), 3.5 (m,2H), 3.75 (m,3H), 4.1 (m,1H), 4.4 (m,1H), 5.2 (s,2H), 7.3 (d,1H), 8.1 (d,1H)
1.2	Cl	SO ₂ Et	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.3	Cl	Cl	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.4	Br	SO ₂ Me	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.5	Br	SO ₂ Et	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.6	Br	Cl	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.7	I	SO ₂ Me	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.8	I	SO ₂ Et	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.9	I	Cl	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.10	Me	SO ₂ Me	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.11	Me	SO ₂ Et	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.12	Me	Cl	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.13	SMe	SO ₂ Me	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.14	SMe	SO ₂ Et	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.15	SMe	Cl	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.16	SO ₂ Me	SO ₂ Me	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.17	SO ₂ Me	SO ₂ Et	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.18	SO ₂ Me	Cl	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.19	NO ₂	SO ₂ Me	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.20	NO ₂	SO ₂ Et	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.21	NO ₂	Cl	2-(Chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.22	Cl	SO ₂ Me	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.88 (m,3H), 1.3 (m,8H), 1.6 (m,2H), 3.3 und 3.45 (2s,3H), 3.7 (m), 3.85 (d), 4.1 (m), 4.3 (d), 4.58

Nr.	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
				(t), 4.98 (t) (6H), 3.75 (s,3H), 5.25 (s,2H), 7.35 (s,1H), 7.58 (d,1H), 8.2 (d,1H)
1.23	Cl	SO ₂ Et	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.24	Cl	Cl	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.25	Br	SO ₂ Me	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.26	Br	SO ₂ Et	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.27	Br	Cl	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.28	I	SO ₂ Me	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.29	I	SO ₂ Et	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.30	I	Cl	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.31	Me	SO ₂ Me	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.32	Me	SO ₂ Et	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.33	Me	Cl	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.34	SMe	SO ₂ Me	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.35	SMe	SO ₂ Et	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.36	SMe	Cl	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.37	SO ₂ Me	SO ₂ Me	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.38	SO ₂ Me	SO ₂ Et	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.39	SO ₂ Me	Cl	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.40	NO ₂	SO ₂ Me	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.41	NO ₂	SO ₂ Et	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.42	NO ₂	Cl	2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl	
1.43	Cl	SO ₂ Me	1,4-Dioxan-2-yl	
1.44	Cl	SO ₂ Et	1,4-Dioxan-2-yl	
1.45	Cl	Cl	1,4-Dioxan-2-yl	
1.46	Br	SO ₂ Me	1,4-Dioxan-2-yl	
1.47	Br	SO ₂ Et	1,4-Dioxan-2-yl	
1.48	Br	Cl	1,4-Dioxan-2-yl	
1.49	I	SO ₂ Me	1,4-Dioxan-2-yl	
1.50	I	SO ₂ Et	1,4-Dioxan-2-yl	
1.51	I	Cl	1,4-Dioxan-2-yl	
1.52	Me	SO ₂ Me	1,4-Dioxan-2-yl	
1.53	Me	SO ₂ Et	1,4-Dioxan-2-yl	
1.54	Me	Cl	1,4-Dioxan-2-yl	
1.55	SMe	SO ₂ Me	1,4-Dioxan-2-yl	
1.56	SMe	SO ₂ Et	1,4-Dioxan-2-yl	
1.57	SMe	Cl	1,4-Dioxan-2-yl	
1.58	SO ₂ Me	SO ₂ Me	1,4-Dioxan-2-yl	
1.59	SO ₂ Me	SO ₂ Et	1,4-Dioxan-2-yl	

Nr.	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.60	SO ₂ Me	Cl	1,4-Dioxan-2-yl	
1.61	NO ₂	SO ₂ Me	1,4-Dioxan-2-yl	
1.62	NO ₂	SO ₂ Et	1,4-Dioxan-2-yl	
1.63	NO ₂	Cl	1,4-Dioxan-2-yl	
1.64	Cl	SO ₂ Me	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.65	Cl	SO ₂ Et	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.66	Cl	Cl	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.85 (s,3H), 3.4 (d,2H), 3.6 (s,2H), 3.7 (s,3H), 3.85 (d,2H), 4.65 (d,1H), 4.85 (s,1H), 4.9 (d,2H), 7.38 (d,1H), 7.39 (s,1H), 7.42 (d,1H), 8.7 (s,1H)
1.67	Br	SO ₂ Me	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.68	Br	SO ₂ Et	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.69	Br	Cl	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.70	I	SO ₂ Me	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.71	I	SO ₂ Et	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.72	I	Cl	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.73	Me	SO ₂ Me	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.74	Me	SO ₂ Et	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.75	Me	Cl	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.76	SMe	SO ₂ Me	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.77	SMe	SO ₂ Et	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.78	SMe	Cl	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.79	SO ₂ Me	SO ₂ Me	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.80	SO ₂ Me	SO ₂ Et	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.81	SO ₂ Me	Cl	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.82	NO ₂	SO ₂ Me	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.83	NO ₂	SO ₂ Et	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.84	NO ₂	Cl	5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.85	Cl	SO ₂ Me	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.86	Cl	SO ₂ Et	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.87	Cl	Cl	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.78 (t,3H), 1.35 (q,2H), 1.38 (s,3H), 1.4 (s,3H), 3.58 (d,2H), 3.6 (s,2H), 3.7 (d,2H), 3.72 (s,3H), 4.85 (s,2H), 7.35 (d,1H), 7.38 (s,1H), 7.42 (d,1H), 8.7 (s,1H)
1.88	Br	SO ₂ Me	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.89	Br	SO ₂ Et	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.90	Br	Cl	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.91	I	SO ₂ Me	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	

Nr.	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.92	I	SO ₂ Et	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.93	I	Cl	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.94	Me	SO ₂ Me	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.95	Me	SO ₂ Et	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.96	Me	Cl	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.97	SMe	SO ₂ Me	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.98	SMe	SO ₂ Et	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.99	SMe	Cl	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.100	SO ₂ Me	SO ₂ Me	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.101	SO ₂ Me	SO ₂ Et	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.102	SO ₂ Me	Cl	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.103	NO ₂	SO ₂ Me	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.104	NO ₂	SO ₂ Et	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.105	NO ₂	Cl	5-Ethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.106	Cl	SO ₂ Me	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.107	Cl	SO ₂ Et	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.108	Cl	Cl	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.75 (t,3H), 1.35 (q,2H), 3.42 (d,2H), 3.62 (s,2H), 3.72 (s,3H), 3.85 (d,2H), 4.65 (d,1H), 4.85 (s,1H), 4.92 (d,1H), 7.35 (d,1H), 7.38 (s,1H), 7.45 (d,1H), 8.95 (s,1H)
1.109	Br	SO ₂ Me	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.110	Br	SO ₂ Et	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.111	Br	Cl	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.112	I	SO ₂ Me	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.113	I	SO ₂ Et	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.114	I	Cl	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.115	Me	SO ₂ Me	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.116	Me	SO ₂ Et	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.117	Me	Cl	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.118	SMe	SO ₂ Me	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.119	SMe	SO ₂ Et	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.120	SMe	Cl	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.121	SO ₂ Me	SO ₂ Me	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.122	SO ₂ Me	SO ₂ Et	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.123	SO ₂ Me	Cl	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.124	NO ₂	SO ₂ Me	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	

Nr.	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.125	NO ₂	SO ₂ Et	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.126	NO ₂	Cl	5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.127	Cl	SO ₂ Me	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.128	Cl	SO ₂ Et	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.129	Cl	Cl	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.130	Br	SO ₂ Me	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.131	Br	SO ₂ Et	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.132	Br	Cl	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.133	I	SO ₂ Me	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.134	I	SO ₂ Et	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.135	I	Cl	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.136	Me	SO ₂ Me	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.137	Me	SO ₂ Et	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.138	Me	Cl	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.139	SMe	SO ₂ Me	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.140	SMe	SO ₂ Et	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.141	SMe	Cl	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.142	SO ₂ Me	SO ₂ Me	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.143	SO ₂ Me	SO ₂ Et	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.144	SO ₂ Me	Cl	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.145	NO ₂	SO ₂ Me	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.146	NO ₂	SO ₂ Et	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.147	NO ₂	Cl	8-Methyl-6,10-dioxaspiro[4.5]dec-8-yl	
1.148	Cl	SO ₂ Me	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.82 (s,3H), 1.42 (m,6H), 1.65 (m,2H), 1.82 (m,2H), 3.22 (s,3H), 3.55 (d,2H), 3.6 (d,2H), 3.7 (s,2H), 3.72 (s,3H), 5.18 (s,2H), 7.35 (s,1H), 7.58 (d,1H), 8.19 (d,1H)
1.149	Cl	SO ₂ Et	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.150	Cl	Cl	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.82 (s,3H), 1.4 (m,2H), 1.5 (m,4H), 1.62 (m,2H), 1.8 (m,2H), 3.52 (d,2H), 3.55 (s,2H), 3.7 (d,2H), 3.72 (s,3H), 4.85 (s,2H), 7.35 (d,1H), 7.4 (s,1H), 7.45 (d,1H), 9.7 (s,1H)
1.151	Br	SO ₂ Me	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.152	Br	SO ₂ Et	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	

Nr.	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.153	Br	Cl	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.154	I	SO ₂ Me	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.155	I	SO ₂ Et	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.156	I	Cl	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.157	Me	SO ₂ Me	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.158	Me	SO ₂ Et	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.159	Me	Cl	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.160	SMe	SO ₂ Me	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.161	SMe	SO ₂ Et	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.162	SMe	Cl	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.163	SO ₂ Me	SO ₂ Me	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.164	SO ₂ Me	SO ₂ Et	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.165	SO ₂ Me	Cl	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.166	NO ₂	SO ₂ Me	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.167	NO ₂	SO ₂ Et	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.168	NO ₂	Cl	3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-yl	
1.169	Cl	SO ₂ Me	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.170	Cl	SO ₂ Et	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.171	Cl	Cl	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.172	Br	SO ₂ Me	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.173	Br	SO ₂ Et	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.174	Br	Cl	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.175	I	SO ₂ Me	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.176	I	SO ₂ Et	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.177	I	Cl	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.178	Me	SO ₂ Me	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.179	Me	SO ₂ Et	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.180	Me	Cl	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.181	SMe	SO ₂ Me	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.182	SMe	SO ₂ Et	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.183	SMe	Cl	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.184	SO ₂ Me	SO ₂ Me	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.185	SO ₂ Me	SO ₂ Et	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.186	SO ₂ Me	Cl	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.187	NO ₂	SO ₂ Me	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	

Nr.	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.188	NO ₂	SO ₂ Et	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	
1.189	NO ₂	Cl	2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxan-5-yl	

B. Formulierungsbeispiele

1. Stäubemittel

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

2. Dispergierbares Pulver

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stifmühle mahlt.

3. Dispersionskonzentrat

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 6 Gew.-Teile Alkylphenolpolyglykoether (@Triton X 207), 3 Gew.-Teile Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teile paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

4. Emulgierbares Konzentrat

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

5. Wasserdispergierbares Granulat

Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

75 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel(I),

10	"	ligninsulfonsaures Calcium,
5	"	Natriumlaurylsulfat,
3	"	Polyvinylalkohol und
7	"	Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I),

5	"	2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2	"	oleoymethyltaurinsaures Natrium,
1	"	Polyvinylalkohol,
17	"	Calciumcarbonat und
50	"	Wasser

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

C. Biologische Beispiele

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Papptöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden dann als wässrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in in verschiedenen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Aufbaus Schäden erfolgt nach dem Auflaufen der

Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Verbindungen bonitiert. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf.

2. Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen im Nachaufbau

Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen werden in Papptöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Zwei bis drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstudium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in verschiedenen Dosierungen auf die Oberfläche der grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Verbindungen bonitiert. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. So zeigen beispielweise die erfindungsgemäßen Verbindungen der Nr. 1.6 und 1.108 bei einer Dosierung von 320 g/ha eine mindestens 80%-ige Wirkung gegen die Schadpflanze *Stellaria media* auf.

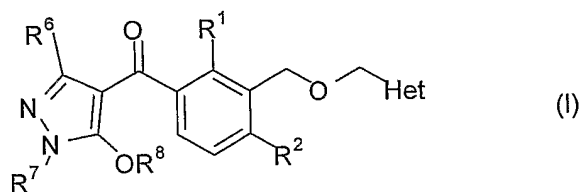
3. Kulturpflanzenverträglichkeit

In weiteren Versuchen im Gewächshaus werden Samen von Gerste und mono- und dikotyler Schadpflanzen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte Blätter entwickelt haben. Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) erfolgt dann wie oben unter Punkt 2 beschrieben. Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und Standzeit im Gewächshaus wird mittels optischer Bonitur festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende

Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, insbesondere Weizen, Mais und Reis, aufweisen.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze



worin die Reste und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^1, R^2 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Mercapto, Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Halogenalkenyl, (C₂-C₆)-Alkinyl, (C₃-C₆)-Halogenalkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, OR⁴, OCOR⁴, OSO₂R⁴, S(O)_nR⁴, SO₂OR⁴, SO₂N(R⁴)₂, NR⁴SO₂R⁴, NR⁴COR⁴, (C₁-C₆)-Alkyl-S(O)_nR⁴, (C₁-C₆)-Alkyl-OR⁴, (C₁-C₆)-Alkyl-OCOR⁴, (C₁-C₆)-Alkyl-OSO₂R⁴, (C₁-C₆)-Alkyl-SO₂OR⁴, (C₁-C₆)-Alkyl-SO₂N(R⁴)₂ oder (C₁-C₆)-Alkyl-NR⁴COR⁴;

R^3 bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl oder (C₂-C₆)-Alkinyl;

R^4 bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-(C₁-C₆)-alkyl, wobei die sechs letztgenannten Reste durch s Reste der Gruppe Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Nitro, Rhodano, OR³, SR³, N(R³)₂, NOR³, OCOR³, SCOR³, NR³COR³, CO₂R³, COSR³, CON(R³)₂, (C₁-C₄)-Alkyliminoxy, (C₁-C₄)-Alkoxyamino, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₆)-alkoxycarbonyl und (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl substituiert sind;

R^6, R^7 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkyl oder (C₃-C₆)-Cyclopropyl;

R^8 bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkyl, (C₁-C₆)-Alkylcarbonyl, (C₁-C₆)-Halogenalkylcarbonyl, (C₁-C₆)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₆)-Halogenalkylsulfonyl, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonylmethyl, Phenyloxycarbonyl oder Phenylsulfonyl, wobei der Phenylkern der vier

letztgenannten Reste durch s Reste aus der Gruppe Halogen Nitro, Cyano, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy und (C₁-C₆)-Halogenalkoxy substituiert ist;

Het bedeutet eine vollständig gesättigte heterocyclische Gruppe, deren Ringatome aus 2 Sauerstoff- und 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen bestehen, und Het durch n Reste R⁵ substituiert ist;

n bedeutet 0, 1 oder 2;

s bedeutet 0, 1, 2 oder 3;

R⁵ bedeutet Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Nitro, Halogen, Formyl, (C₁-C₆)-Alkylamino, (C₁-C₆)-Dialkylamino, (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyloxy, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkyl, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Halogenalkylthio, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Halogenalkoxy, oder R⁵ bildet zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem es gebunden ist, eine Carbonylgruppe, oder zwei R⁵ bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 3- bis 6-gliedrigen Spiroring.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin

R¹, R² bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Halogenalkenyl, (C₂-C₆)-Alkinyl, (C₂-C₆)-Halogenalkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, -OR⁴, S(O)_nR⁴, SO₂OR⁴, SO₂N(R⁴)₂, NR⁴SO₂R⁴ oder (C₁-C₆)-Alkyl-S(O)_nR⁴;

R⁴ bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, wobei die sechs letztgenannten Reste durch s Reste der Gruppe Cyano, Nitro, R³, OR³, SR³ oder N(R³)₂ substituiert sind.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin

R^3 bedeutet Wasserstoff oder Methyl;

R^5 bedeutet Cyano, Nitro, Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyloxy, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_4) -Halogenalkylthio, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_6) -Halogenalkoxy, oder R^5 bildet zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem es gebunden ist, eine Carbonylgruppe, oder zwei R^5 bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind einen 5-6 gliedrigen Spiroring.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin

R^5 bedeutet Methyl, Methoxy, Ethyl, Hexyl oder Chlormethyl,

oder R^5 bildet zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem es gebunden ist, eine Carbonylgruppe,

oder zwei R^5 bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind einen 5-6 gliedrigen Spiroring;

R^6 , R^7 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, oder Cyclopropyl;

R^8 bedeutet Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkyl-sulfonyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl-sulfonyl, Phenyl-carbonyl, Phenyl-carbonylmethyl, Phenyl-oxycarbonyl oder Phenyl-sulfonyl, wobei der Phenylkern der vier letztgenannten Reste durch s Reste aus der Gruppe Halogen Nitro, Cyano, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy und (C_1-C_4) -Halogenalkoxy substituiert ist.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin
R¹ bedeutet Chlor, Brom, Iod, Nitro, Methyl oder Thiomethyl;
R² bedeutet Chlor, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl;
R⁶, R⁷ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, oder Cyclopropyl;
R⁸ bedeutet Wasserstoff,
6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5
7. Herbizide Mittel nach Anspruch 6 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.
8. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 6 oder 7 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschten Pflanzenwachstums appliziert.
9. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von herbiziden Mitteln nach Anspruch 6 oder 7 zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/006019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/56 C07D231/02 C07D498/10 C07D405/12		
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 A01N C07D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/063187 A (BAYER CROPSCIENCE GMBH; VAN ALMSICK, ANDREAS; WILLMS, LOTHAR; AULER, T) 29 July 2004 (2004-07-29) cited in the application the whole document	1-11
X	WO 99/10328 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ENGEL, STEFAN; RHEINHEIMER, JOACHIM; BAUMANN,) 4 March 1999 (1999-03-04) cited in the application table 1	1-11
X	WO 01/32636 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH) 10 May 2001 (2001-05-10) the whole document	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 12 September 2005		Date of mailing of the international search report 19/09/2005
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 Bertrand, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/006019

Patent document cited in search report	A	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2004063187	A	29-07-2004	DE	10301110 A1	22-07-2004
			AU	2003293859 A1	10-08-2004
			WO	2004063187 A1	29-07-2004
			US	2004167029 A1	26-08-2004
WO 9910328	A	04-03-1999	AU	9068598 A	16-03-1999
			CA	2298461 A1	04-03-1999
			WO	9910328 A1	04-03-1999
			EP	1001939 A1	24-05-2000
			JP	2001514172 T	11-09-2001
			US	6207618 B1	27-03-2001
			ZA	9807058 A	07-02-2000
WO 0132636	A	10-05-2001	DE	19953136 A1	10-05-2001
			AU	1274901 A	14-05-2001
			BR	0015338 A	23-07-2002
			CA	2397361 A1	10-05-2001
			WO	0132636 A1	10-05-2001
			EP	1235816 A1	04-09-2002
			JP	2003513081 T	08-04-2003
			US	6448201 B1	10-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/56 C07D231/02 C07D498/10 C07D405/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N C07D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

P, X	WO 2004/063187 A (BAYER CROPSCIENCE GMBH; VAN ALMSICK, ANDREAS; WILLMS, LOTHAR; AULER, T) 29. Juli 2004 (2004-07-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
------	--	------

X	WO 99/10328 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ENGEL, STEFAN; RHEINHEIMER, JOACHIM; BAUMANN,) 4. März 1999 (1999-03-04) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1	1-11
---	---	------

X	WO 01/32636 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH) 10. Mai 2001 (2001-05-10) das ganze Dokument	1-11
---	--	------

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

12. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/09/2005

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

Bertrand, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004063187	A	29-07-2004	DE 10301110 A1	22-07-2004
			AU 2003293859 A1	10-08-2004
			WO 2004063187 A1	29-07-2004
			US 2004167029 A1	26-08-2004
WO 9910328	A	04-03-1999	AU 9068598 A	16-03-1999
			CA 2298461 A1	04-03-1999
			WO 9910328 A1	04-03-1999
			EP 1001939 A1	24-05-2000
			JP 2001514172 T	11-09-2001
			US 6207618 B1	27-03-2001
			ZA 9807058 A	07-02-2000
WO 0132636	A	10-05-2001	DE 19953136 A1	10-05-2001
			AU 1274901 A	14-05-2001
			BR 0015338 A	23-07-2002
			CA 2397361 A1	10-05-2001
			WO 0132636 A1	10-05-2001
			EP 1235816 A1	04-09-2002
			JP 2003513081 T	08-04-2003
			US 6448201 B1	10-09-2002