

(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
24. September 2020 (24.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/187627 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 209/96 (2006.01) C07C 57/30 (2006.01)
A01N 43/38 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/056205

(22) Internationales Anmeldedatum:
09. März 2020 (09.03.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19163150.6 15. März 2019 (15.03.2019) EP

(71) Anmelder: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 1, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **BOJACK, Guido**; Hofäckerstr. 23, 65207 Wies-
baden-Naurod (DE). **ANGERMANN, Alfred**; Humboldt-
str. 5, 65830 Kriftel (DE). **BUSCATO ARSEQUELL, Es-
tella**; Europa-Allee 138, 60486 Frankfurt am Main (DE).
REMBIAK, Andreas; Hirschpfad 11, 65812 Bad Soden
(DE). **LEHR, Stefan**; Sulzbacher Str. 115, 65835 Lie-
derbach (DE). **GATZWEILER, Elmar**; Am Nauheimer
Bach 22, 61231 Bad Nauheim (DE). **MACHETTIRA, Anu
Bheemaiah**; Niedernhausener strasse 47, 60326 Frank-
furt am Main (DE). **ASMUS, Elisabeth**; Kirchenstraße
25, 63768 Hösbach (DE). **SCHMUTZLER, Dirk**; Haupt-
mannweg 2, 65795 Hattersheim (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789
Monheim am Rhein NRW (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: NOVEL 3-(2-BROM-4-ALKYNYL-6-ALKOXYPHENYL)-3-PYRROLIN-2-ONES AND THEIR USE AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: NEUE 3-(2-BROM-4-ALKYNYL-6-ALKOXYPHENYL)-3-PYRROLIN-2-ONE UND DEREN VERWENDUNG
ALS HERBIZIDE

(57) Abstract: The present invention relates to new herbicidally active 3-phenylpyrrolin-2-ones according to general formula (I) or
agrochemically acceptable salts thereof, and the use thereof for controlling weeds and weed grasses in plant crops.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue herbizid wirksame 3-Pyrrolin-2-one gemäß der allgemeinen Formel
(I) oder agrochemisch akzeptable Salze davon, sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

WO 2020/187627 A1

Neue 3-(2-Brom-4-alkinyl-6-alkoxyphenyl)-3-pyrrolin-2-one und deren Verwendung als Herbizide

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue herbizid wirksame 3-Pyrrolin-2-one gemäß der allgemeinen Formel (I) oder agrochemisch akzeptable Salze davon, sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Die Verbindungsklasse der 3-Arylpyrrolidin-2,4-dione sowie deren Herstellung und Verwendung als Herbizide sind aus dem Stand der Technik wohl bekannt.

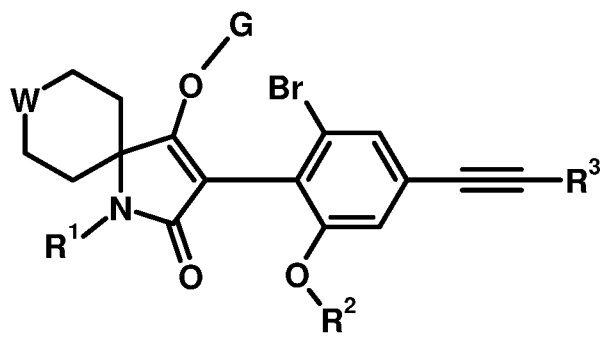
- 10 Darüber hinaus sind aber auch zum Beispiel bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599, EP-A-415 211 und JP-A-12-053 670) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077) mit herbizider, insektizider oder fungizider Wirkung beschrieben.

- 15 Alkinyl-substituierte-3-Phenylpyrrolidin-2,4-dione mit herbizider Wirkung sind ferner aus WO 96/82395, WO 98/05638, WO 01/74770, WO 15/032702 oder WO 15/040114 bekannt.

Die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen ist von zahlreichen Parametern abhängig, beispielsweise von der verwendeten Aufwandmenge, der Zubereitungsform (Formulierung), den jeweils zu bekämpfenden Schadpflanzen, dem Schadpflanzenspektrum, den Klima- und Bodenverhältnissen sowie der Dauer der Wirkung bzw. der Abbaugeschwindigkeit des Herbizids.

- 20 Zahlreiche Herbizide aus der Gruppe der 3-Arylpyrrolidin-2,4-dione erfordern, um eine ausreichende herbizide Wirkung zu entfalten, hohe Aufwandmengen und/oder haben nur ein schmales Unkrautspektrum, was deren Anwendung ökonomisch unattraktiv macht. Es besteht daher der Bedarf an alternativen Herbiziden, die verbesserte Eigenschaften aufweisen sowie ökonomisch attraktiv und gleichzeitig effizient sind.
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist folglich die Bereitstellung von neuen Verbindungen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher 3-(2-Brom-4-alkinyl-6-alkoxyphenyl)-3-pyrrolin-2-one der allgemeinen Formel (I),



und deren agrochemisch verträgliche Salze, in welcher

W Sauerstoff, die Gruppe S(O)_n oder eine Gruppe CR⁴R⁵ bedeutet;

R¹ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkynyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder (C₁-C₆)-Halogenalkoxy bedeutet;

R² (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₁-C₆)-Halogenalkyl bedeutet;

R³ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder Halogen bedeutet;

R⁴ (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₆)-Alkenyloxy oder (C₂-C₆)-Halogenalkenyloxy bedeutet;

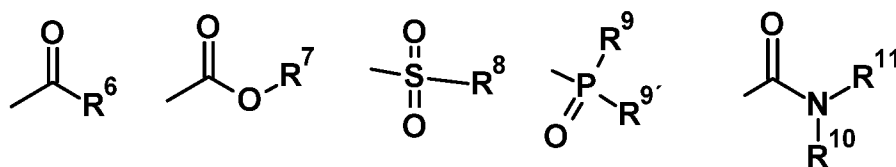
R⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder

R⁴ und R⁵ bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ketogruppe oder einen spirocyclischen (C₃-C₇)-Cycloalkyl- oder (C₅-C₇)-Cycloalkenyl-Ring, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Ringkohlenstoffe durch Sauerstoffatome ersetzt sein können und der gegebenenfalls ein- bis zweifach und unabhängig voneinander mit (C₁-C₂)-Alkyl oder (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert sein kann;

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet; wobei

L einer der folgenden Reste



ist, worin

R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₂-C₄)-Alkyl bedeutet;

R⁷ (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;

- R⁸ ein unsubstituiertes Phenyl oder ein einfach oder mehrfach mit Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl bedeutet;
- R⁹, R^{9'} unabhängig voneinander Methoxy oder Ethoxy bedeuten;
- 5 R¹⁰, R¹¹ jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Phenyl bedeuten oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6-, oder 7-gliedrigen Heterozyklus mit einem Sauerstoff- oder Schwefelatom bilden,
- E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-
10 Kation oder ein Ammoniumion bedeutet, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen (C₁-C₁₀)-Alkyl oder (C₃-C₇)-Cycloalkyl ersetzt sein können, wobei diese unabhängig voneinander jeweils ein- oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy substituiert oder durch ein- oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein können; ein
15 cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion bedeutet, beispielsweise jeweils Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[1.1.2]octane (DABCO) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU); ein heteroaromatisches Ammoniumkation
20 bedeutet, beispielsweise jeweils protoniertes Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, Collidin, Pyrrol, Imidazol, Chinolin, Chinoxalin, 1,2-Dimethylimidazol, 1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat oder weiterhin auch für ein Trimethylsulfoniumion stehen kann.
- Alkyl bedeutet gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit der jeweils
25 angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen, z.B. (C₁-C₆)-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 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, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-
30 1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl.

Halogenalkyl bedeutet geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl,

Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl und 1,1,1-Trifluorprop-2-yl.

- 5 Alkenyl bedeutet ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit der jeweils angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

- Alkynyl bedeutet geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit der jeweils angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl (oder Propargyl), 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

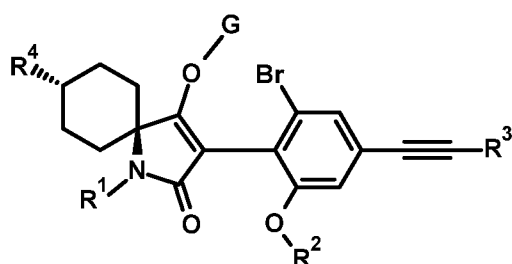
Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem mit vorzugsweise 3-8 Ring-C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Im Falle von gegebenenfalls

substituiertem Cycloalkyl werden cyclische Systeme mit Substituenten umfasst, wobei auch Substituenten mit einer Doppelbindung am Cycloalkylrest, z. B. eine Alkylidengruppe wie Methyliden, umfasst sind.

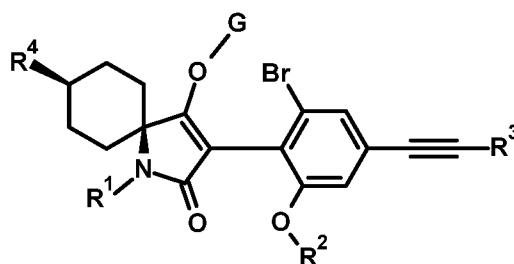
Alkoxy bedeutet gesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkoxyreste mit der jeweils angegebenen

- 5 Anzahl von Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methyl-propoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2,2-Di-methylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 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, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy. Durch Halogen substituiertes Alkoxy bedeutet geradkettige oder verzweigte Alkoxyreste mit der jeweils angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können,
- 10 z.B. C₁-C₂-Halogenalkoxy wie Chlormethoxy, Brommethoxy, Dichlormethoxy, Trichlormethoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlorfluormethoxy, Dichlor-fluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Chlorethoxy, 1-Bromethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-1,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, Pentafluor-ethoxy und 1,1,1-Trifluorprop-2-oxy.

- 20 Die Verbindungen der Formel (I) können, in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, beispielsweise auch in cis- oder trans-Form, welche etwa für den Fall, daß W für die Gruppe CR⁴R⁵ und R⁵ für Wasserstoff steht, folgendermaßen definiert sind:



trans-Form



cis-Form

- 25 Die gegebenenfalls bei der Synthese anfallenden Isomerengemische können mit den üblichen technischen Methoden getrennt werden.

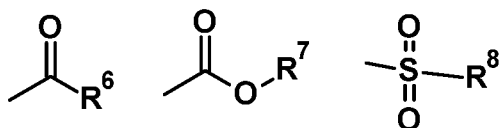
Sowohl die reinen Isomeren als auch die Tautomeren- und Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im

Folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als auch gegebenenfalls Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren und tautomeren Verbindungen gemeint sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im Folgenden erläutert:

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welchen

- W Sauerstoff, die Gruppe $S(O)_n$ oder eine Gruppe CR^4R^5 bedeutet;
- 10 R^1 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, (C_2-C_4) -Alkynyl, (C_1-C_4) -Alkoxy oder (C_1-C_4) -Halogenalkoxy bedeutet;
- R^2 (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Halogenalkyl bedeutet;
- R^3 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl oder Halogen bedeutet;
- 15 R^4 (C_1-C_4) -Alkyl, (C_3-C_4) -Cycloalkyl, (C_3-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy- (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_2-C_4) -Alkenyloxy oder (C_2-C_4) -Halogenalkenyloxy bedeutet;
- R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder
- 20 R^4 und R^5 bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ketogruppe oder einen spirocyclischen (C_3-C_7) -Cycloalkyl- oder (C_5-C_7) -Cycloalkenyl-Ring, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Ringkohlenstoffe durch Sauerstoffatome ersetzt sein können und der gegebenenfalls ein- bis zweifach und unabhängig voneinander mit (C_1-C_2) -Alkyl oder (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert sein kann;
- n 0, 1 oder 2 bedeutet;
- 25 G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet, wobei
- L einer der folgenden Reste



ist, worin

- R^6 (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_3) -Alkoxy- (C_2-C_4) -Alkyl bedeutet;
- 30 R^7 (C_1-C_4) -Alkyl bedeutet;

R⁸ ein unsubstituiertes Phenyl oder ein einfach oder mehrfach mit Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl bedeutet;

5 E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion bedeutet, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen (C₁-C₁₀)-Alkyl oder (C₃-C₇)-Cycloalkyl ersetzt sein können, wobei diese unabhängig voneinander jeweils ein- oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy substituiert oder
10 durch ein- oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein können.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welchen

W Sauerstoff oder eine Gruppe CR⁴R⁵ bedeutet;

R¹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Cyclopropyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl bedeutet;

15 R² (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl bedeutet;

R³ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, Cyclopropyl oder Halogen bedeutet;

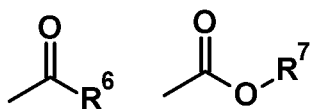
R⁴ (C₁-C₂)-Alkyl, Cyclopropyl, (C₃-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₂)-Alkoxy (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₂)-Alkoxy, (C₂-C₄)-Alkenyloxy oder (C₂-C₄)-Halogenalkenyloxy bedeutet;

20 R⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder

R⁴ und R⁵ bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ketogruppe oder einen spirocyclischen (C₅-C₇)-Cycloalkyl- oder (C₅-C₇)-Cycloalkenyl-Ring, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Ringkohlenstoffe durch Sauerstoffatome ersetzt sein können und der gegebenenfalls ein- bis zweifach und unabhängig voneinander mit Methyl oder
25 Methoxy substituiert sein kann;

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet, wobei

L einer der folgenden Reste



ist, worin

30 R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₂-C₄)-Alkyl bedeutet;

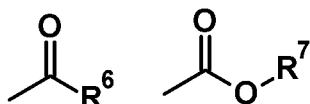
R⁷ (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls oder ein Magnesium-Halogen-

Kation bedeutet.

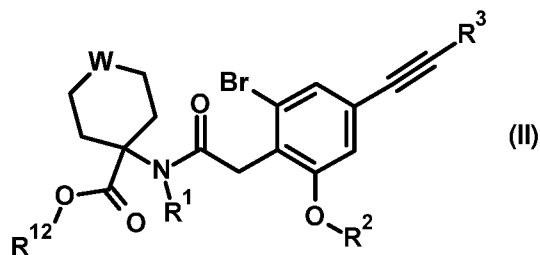
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welchen

- W Sauerstoff oder eine Gruppe CR^4R^5 bedeutet;
 R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet;
 5 R^2 Methyl oder Ethyl bedeutet;
 R^3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor oder Brom bedeutet;
 R^4 Methyl, Ethyl, n-Propoxy, i-Propoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy oder Allyloxy bedeutet;
 R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder
 10 R^4 und R^5 bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Dioxolanring;
 G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet, wobei
 L einer der folgenden Reste

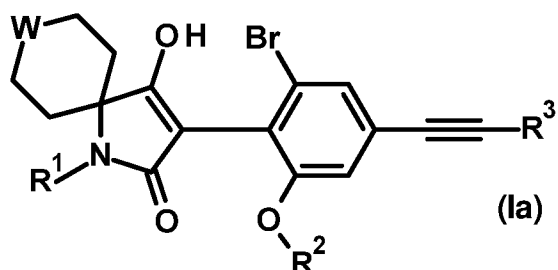


- 15 ist, worin
 R^6 Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl bedeutet;
 R^7 Methyl oder Ethyl bedeutet;
 E ein Natriumion oder ein Kaliumion bedeutet.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist im Prinzip
 20 bekannt bzw. kann in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren erfolgen, beispielsweise indem man
 a) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



- in welcher R^1 , R^2 , R^3 und W die oben angegebene Bedeutung haben, und R^{12} für Alkyl, bevorzugt für Methyl oder Ethyl steht, gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder
 25 Verdünnungsmittels, mit einer geeigneten Base unter formaler Abspaltung der Gruppe $R^{12}OH$ cyclisiert, oder
 b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ia),

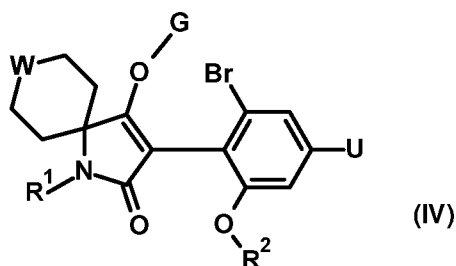


in der R^1 , R^2 , R^3 und W die oben angegebenen Bedeutungen haben, beispielsweise mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (III),

Hal-L (III)

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

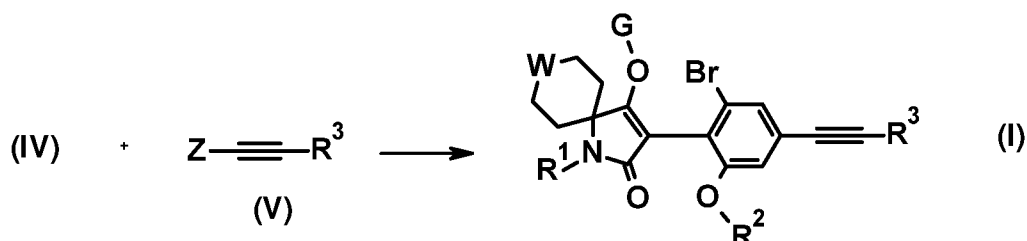
(c) indem man Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),



- 10 in der R^1 , R^2 , W und G die oben angegebenen Bedeutungen haben, und U für eine geeignete Abgangsgruppe steht, mit einem geeigneten Alkynyl-Reagenz der allgemeinen Formel (V),

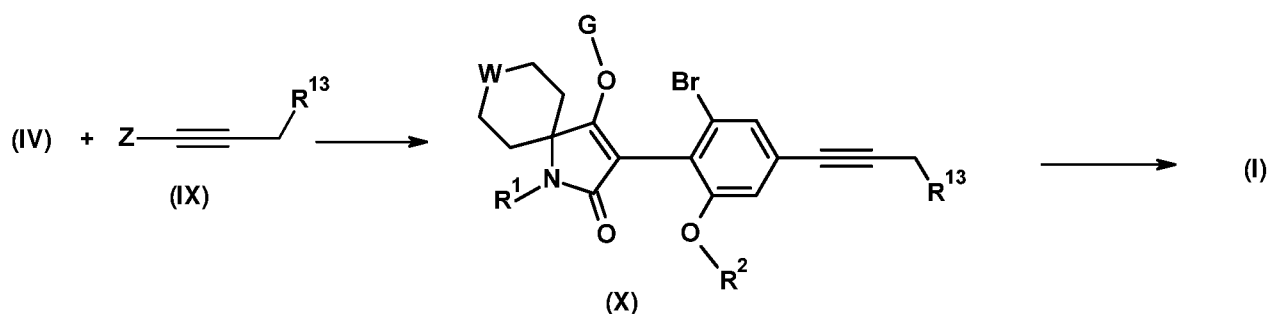


- in der Z für Wasserstoff oder eine geeignete Abgangsgruppe steht und R^3 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart geeigneter Katalysatoren und einer geeigneten Base, umsetzt. Als Abgangsgruppe Z kommen beispielsweise Halogenatome wie Chlor, Brom oder Iod, Alkylsulfonestergruppen wie beispielsweise Triflat, Mesylat oder Nonaflat, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Zinkchlorid, ein Trialkylzinnrest, Carboxyl sowie Borsäure-Reste wie $-B(OH)_2$ oder $-B(OAlkyl)_2$ in Betracht. Als Katalysatoren sind insbesondere Pd^0 Komplexe sehr gut geeignet, wobei in vielen Fällen auch der Zusatz von $Cu^{(I)}$ -Salzen sehr vorteilhaft sein kann. Auch Liganden
- 20 wie etwa 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan können verwendet werden.



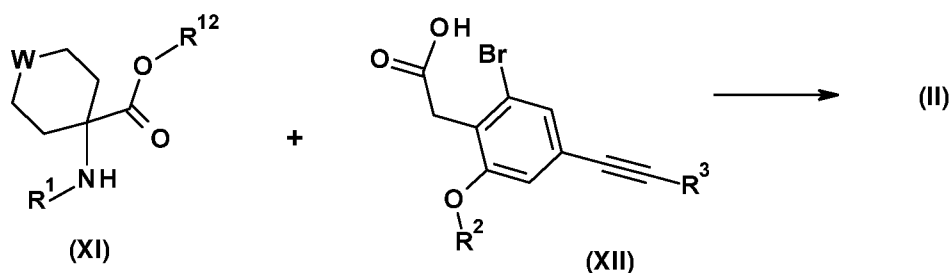
Die beschriebene Methodik ist Stand der Technik und im Übrigen auch unter dem Stichwort "Palladium-katalysierte Kreuzkupplung", "Sonogashira-, Negishi-, Suzuki-, Stille- oder Kumada-Kupplung" einschlägig literaturbekannt.

- 5 Eine weitere Alternative für Verbindungen der Formel (I), für die R³=Me bedeutet, besteht darin, eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV) mit einem Alkynyl-Reagenz der allgemeinen Formel (IX), worin R¹³ beispielsweise für einen (C₁-C₄)-Trialkylsilylrest steht und Z die oben angegebene Bedeutung besitzt, in analoger Anwendung der oben beschriebenen Kupplungs-Methodik zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (X) umzusetzen. Die Gruppe R¹³ kann anschließend unter
- 10 geeigneten Bedingungen abgespalten werden und man erhält erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I).



Diese Technik ist beispielsweise im Journal of Medicinal Chemistry 2007, 50 (7), 1627-1634 beschrieben.

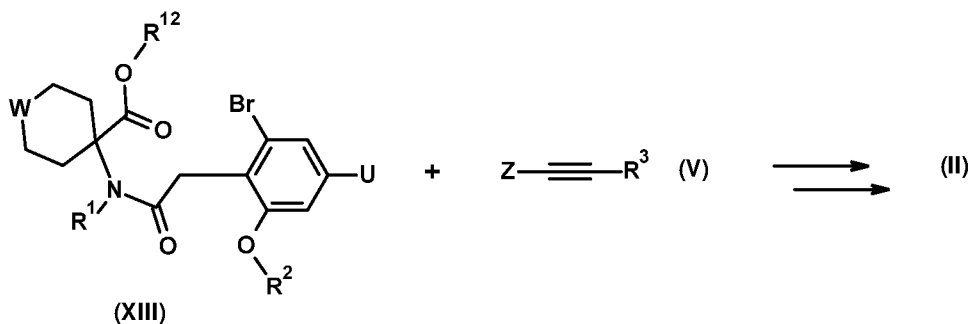
- 15 Die benötigten Vorstufen der allgemeinen Formel (II)



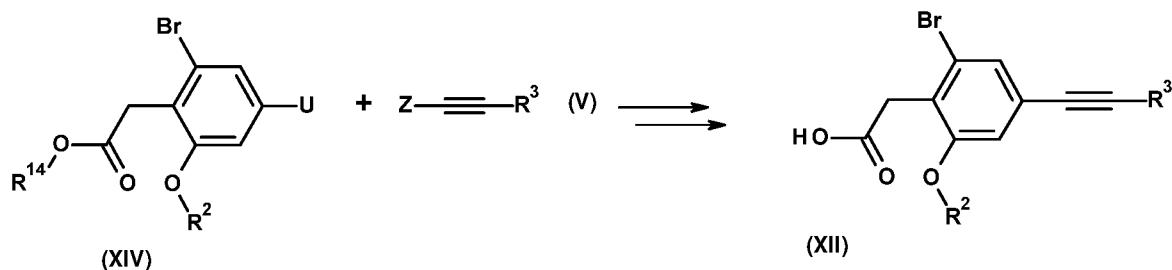
- können in Analogie zu bekannten Verfahren, beispielsweise durch Umsetzung eines Aminosäureesters der allgemeinen Formel (XI) mit einer Phenyllessigsäure der allgemeinen Formel (XII), wobei R¹, R², R³, W und R¹³ die oben beschriebene Bedeutung haben, gegebenenfalls durch
- 20 Zusatz eines wasserentziehenden Mittels und gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels, hergestellt werden.

Die Herstellung von Aminosäureestern der allgemeinen Formel (XI) ist z.B. in WO 04/024688 oder WO 08/067873 beschrieben.

Eine weitere Variante zur Herstellung von Vorstufen der allgemeinen Formel (II) besteht unter anderem auch darin, dass man eine Verbindung mit der allgemeinen Formel (XIII), in der R^1 , R^2 , R^{12} und U die oben angegebene Bedeutung haben, nach der bereits beschriebenen Kreuzkupplungs-Methodik mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (V), in der Z und R^3 die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt:

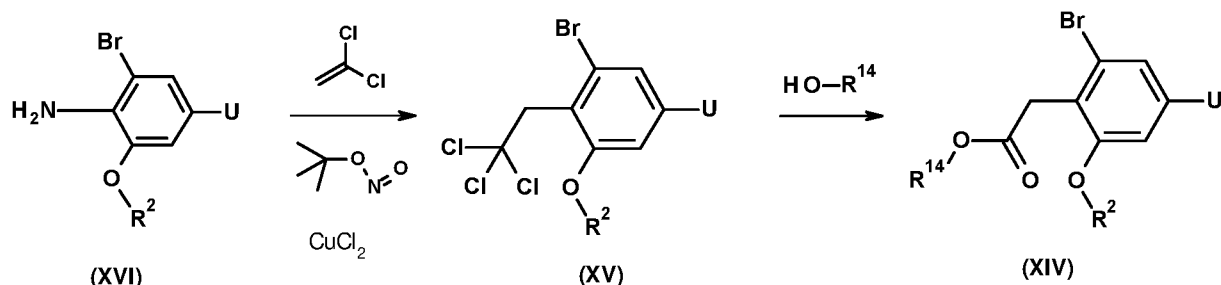


Die benötigten Vorstufen der allgemeinen Formel (XII) können beispielsweise erhalten werden, indem man eine Verbindung mit der allgemeinen Formel (XIV), in der R^2 und U die oben angegebene Bedeutung haben und R^{14} für Alkyl, bevorzugt für Methyl- oder Ethyl steht, nach der bereits beschriebenen Kreuzkupplungs-Methodik mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (V), in der Z und R^3 die oben angegebene Bedeutung hat, zur Reaktion bringt und die resultierenden Carbonsäureester nach Standardmethoden spaltet:



Die benötigten Vorstufen der allgemeinen Formel (XIV) können zum Beispiel erhalten werden, indem man nach literaturbekannten Verfahren eine Acetateinheit in Verbindungen der allgemeinen Formel (XVI), in der R^2 und U die oben angegebene Bedeutung haben, einführt.

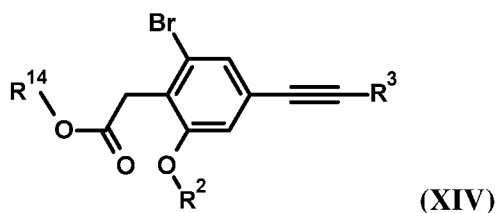
Dies kann beispielsweise analog zu den in WO 05/44796 oder in WO 10/115780 beschriebenen Verfahren durch Meerwein-Arylierung eines Anilins der allgemeinen Formel (XVI) mit Vinylidenchlorid gefolgt von einer Hydrolyse der Zwischenverbindung (XV) mit Alkoholat geschehen:



Daneben sind auch weitere alternative Herstellungsverfahren bekannt, die in WO 15/032702 beschrieben sind.

Vorstufen der allgemeinen Formel (XVI) wiederum können durch gängige Standardmethoden wie
 5 Bromierung und/oder Alkylierung aus kommerziell erhältlichen Aminonitrophenolen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind desweiteren Verbindungen der Formel (XIV), worin die Reste folgende Bedeutungen aufweisen:



- 10 R^2 ist Methyl, Ethyl;
 R^3 ist Chlor, Brom, Difluormethyl, Trifluormethyl;
 R^{14} ist H, Methyl.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) (und/oder deren Salze), im folgenden zusammen als „erfindungsgemäße Verbindungen“ bezeichnet, weisen eine ausgezeichnete herbizide
 15 Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler annueller Schadpflanzen auf.

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

Verbindungen kontrolliert werden können, ohne dass durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

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

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

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Nutzkulturen Selektivitäten aufweisen und können auch als nichtselektive Herbizide eingesetzt werden.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten in der Agrarindustrie verwendeten Wirkstoff, 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. Weitere besondere Eigenschaften liegen in einer Toleranz oder Resistenz gegen abiotische Stressoren z.B. Hitze, Kälte, Trockenheit, Salz und ultraviolette Strahlung.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen,

Die Verbindungen der Formel (I) können als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht wurden.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z.B. EP 0221044, EP 0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z.B. WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A), transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z.B. EP 0242236 A, EP 0242246 A) oder Glyphosate (WO 92/000377 A) oder der Sulfonylharnstoffe (EP 0257993 A, US 5,013,659) oder gegen Kombinationen oder Mischungen dieser Herbizide durch „gene stacking“ resistent sind, wie transgenen Kulturpflanzen z. B. Mais oder Soja mit dem Handelsnamen oder der Bezeichnung OptimumTM GATTM (Glyphosate ALS Tolerant).

- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP 0142924 A, EP 0193259 A).

- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/013972 A).

- gentechnisch veränderte Kulturpflanzen mit neuen Inhalts- oder Sekundärstoffen z.B. neuen Phytoalexinen, die eine erhöhte Krankheitsresistenz verursachen (EP 0309862 A, EP 0464461 A)

- gentechnisch veränderte Pflanzen mit reduzierter Photorespiration, die höhere Erträge und höhere Stresstoleranz aufweisen (EP 0305398 A)

- transgene Kulturpflanzen, die pharmazeutisch oder diagnostisch wichtige Proteine produzieren

(„molecular pharming“)

- transgene Kulturpflanzen, die sich durch höhere Erträge oder bessere Qualität auszeichnen
- transgene Kulturpflanzen die sich durch eine Kombinationen z.B. der o. g. neuen Eigenschaften auszeichnen („gene stacking“)

- 5 Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. I. Potrykus und G. Spangenberg (eds.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

- 10 Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe von Standardverfahren können z.B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden, siehe z.B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996
- 15

- 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
- 20 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
- 25 Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierten Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

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

Plant J. 1 (1991), 95-106). Die Expression der Nukleinsäuremoleküle kann auch in den Organellen der Pflanzenzellen stattfinden.

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h., sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen. So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

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

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

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und

pflanzenwachstumsregulierende Mittel, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche
5 Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate
10 (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

15 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
20 Publ. Corp., Ridgewood N.J., Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964, Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxid-addukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen Wirkstoffen, wie
25 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 Verbindungen in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe, die auf einer Inhibition von beispielsweise Acetolactat-Synthase, Acetyl-CoA-Carboxylase, Cellulose-Synthase, Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-
30 Synthase, Glutamin-Synthetase, p-Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase, Phytoendesaturase, Photosystem I, Photosystem II oder Protoporphyrinogen-Oxidase beruhen, einsetzbar, wie sie z.B. aus Weed Research 26 (1986) 441-445 oder "The Pesticide Manual", 16th edition, The British Crop Protection Council und the Royal Soc. of Chemistry, 2006 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Nachfolgend werden beispielhaft bekannte Herbizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren genannt, die mit den

erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, wobei diese Wirkstoffe entweder mit ihrem "common name" in der englischsprachigen Variante gemäß International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen bzw. mit der Codenummer bezeichnet sind. Dabei sind stets sämtliche Anwendungsformen wie beispielsweise Säuren, Salze, Ester sowie auch alle isomeren

5 Formen wie Stereoisomere und optische Isomere umfaßt, auch wenn diese nicht explizit erwähnt sind.

Beispiele für solche herbiziden Mischungspartner sind:

Acetochlor, acifluorfen, acifluorfen-sodium, aclonifen, alachlor, allidochlor, alloxydim, alloxydim-sodium, ametryn, amicarbazone, amidochlor, amidosulfuron, 4-amino-3-chloro-5-fluoro-6-(7-fluoro-1H-indol-6-yl)pyridine-2-carboxylic acid, aminocyclopyrachlor, aminocyclopyrachlor-potassium,

10 aminocyclopyrachlor-methyl, aminopyralid, amitrole, ammoniumsulfamate, anilofos, asulam, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, beflubutamid, benazolin, benazolin-ethyl, benfluralin, benfuresate, bensulfuron, bensulfuron-methyl, bensulide, bentazone, benzobicyclon, benzofenap, bicyclopyron, bifenox, bilanafos, bilanafos-sodium, bispyribac, bispyribac-sodium, bixlozone, bromacil, bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, bromoxynil-butyrate, -potassium, -heptanoate und -octanoate, busoxinone, butachlor,

15 butafenacil, butamifos, butenachlor, butralin, butroxydim, butylate, cafenstrole, carbetamide, carfentrazone, carfentrazone-ethyl, chloramben, chlorbromuron, 1-{2-Chlor-3-[(3-cyclopropyl-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)carbonyl]-6-(trifluormethyl)phenyl}piperidin-2-on, 4-{2-Chlor-3-[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-4-(methylsulfonyl)benzoyl}-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-yl-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxylat, chlorfenac, chlorfenac-sodium, chlorfenprop, chlorflurenol,

20 chlorflurenol-methyl, chloridazon, chlorimuron, chlorimuron-ethyl, 2-[2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-3-(morpholin-4-ylmethyl)benzoyl]-3-hydroxycyclohex-2-en-1-on, 4-{2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-3-[(2,2,2-trifluorethoxy)methyl]benzoyl}-1-ethyl-1H-pyrazol-5-yl-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxylat, chlorophthalim, chlorotoluron, chlorthal-dimethyl, chlorsulfuron, 3-[5-Chlor-4-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]-4-hydroxy-1-methylimidazolidin-2-on, cinidon, cinidon-ethyl, cinmethylin, cinosulfuron, clacyfos,

25 clethodim, clodinafop, clodinafop-propargyl, clomazone, clomeprop, clocyralid, cloransulam, cloransulam-methyl, cumyluron, cyanamide, cyanazine, cycloate, cyclopyranil, cyclopyrimorate, cyclosulfamuron, cycloxydim, cyhalofop, cyhalofop-butyl, cyprazine, 2,4-D, 2,4-D-butotyl, -butyl, -dimethylammonium, -diolamin, -ethyl, 2-ethylhexyl, -isobutyl, -isooctyl, -isopropylammonium, -potassium, -triisopropanolammonium und -trolamine, 2,4-DB, 2,4-DB-butyl, -dimethylammonium,

30 isooctyl, -potassium und -sodium, daimuron (dymron), dalapon, dazomet, n-decanol, desmedipham, detosyl-pyrazolate (DTP), dicamba, dichlobenil, dichlorprop, dichlorprop-P, diclofop, diclofop-methyl, diclofop-P-methyl, diclosulam, difenzoquat, diflufenican, diflufenzopyr, diflufenzopyr-sodium, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dimethenamid-P, 3-(2,6-Dimethylphenyl)-6-[(2-hydroxy-6-oxocyclohex-1-en-1-yl)carbonyl]-1-methylchinazolin-2,4(1H,3H)-

35 dion, 1,3-Dimethyl-4-[2-(methylsulfonyl)-4-(trifluormethyl)benzoyl]-1H-pyrazol-5-yl-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxylat, dimetrasulfuron, dinitramine, dinoterb, diphenamid, diquat, diquat-dibromid,

dithiopyr, diuron, DMPA, DNOC, endothal, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron, ethametsulfuron-methyl, ethiozin, ethofumesate, ethoxyfen, ethoxyfen-ethyl, ethoxysulfuron, etobenzanid, Ethyl-[(3-{2-chlor-4-fluor-5-[3-methyl-2,6-dioxo-4-(trifluormethyl)-3,6-dihydropyrimidin-1(2H)-yl]phenoxy}pyridin-2-yl)oxy]acetat, F-9960, F-5231, i.e. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid, F-7967, i.e. 3-[7-Chlor-5-fluor-2-(trifluormethyl)-1H-benzimidazol-4-yl]-1-methyl-6-(trifluormethyl)pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop-P-ethyl, fenoxasulfone, fenquinotrine, fentrazamide, flamprop, flamprop-M-isopropyl, flamprop-M-methyl, flazasulfuron, florasulam, florpyrauxifen, florpyrauxifen-benzyl, fluazifop, fluazifop-P, fluazifop-butyl, fluazifop-P-butyl, flucarbazone, flucarbazone-sodium, flucetosulfuron, fluchloralin, flufenacet, flufenpyr, flufenpyr-ethyl, flumetsulam, flumiclorac, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, flurenol, flurenol-butyl, -dimethylammonium und -methyl, fluoroglycofen, fluoroglycofen-ethyl, flupropanate, flupyrsulfuron, flupyrsulfuron-methyl-sodium, fluridone, flurochloridone, fluroxypyr, fluroxypyr-meptyl, flurtamone, fluthiacet, fluthiacet-methyl, fomesafen, fomesafen-sodium, foramsulfuron, fosamine, glufosinate, glufosinate-ammonium, glufosinate-P-sodium, glufosinate-P-ammonium, glufosinate-P-sodium, glyphosate, glyphosate-ammonium, -isopropylammonium, -diammonium, -dimethylammonium, -potassium, -sodium und -trimesium, H-9201, i.e. O-(2,4-Dimethyl-6-nitrophenyl)-O-ethyl-isopropylphosphoramidothioat, halauxifen, halauxifen-methyl, halosafen, halosulfuron, halosulfuron-methyl, haloxyfop, haloxyfop-P, haloxyfop-ethoxyethyl, haloxyfop-P-ethoxyethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-P-methyl, hexazinone, HW-02, i.e. 1-(Dimethoxyphosphoryl)-ethyl-(2,4-dichlorphenoxy)acetat, 4-Hydroxy-1-methoxy-5-methyl-3-[4-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]imidazolidin-2-on, 4-Hydroxy-1-methyl-3-[4-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]imidazolidin-2-on, (5-Hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)(3,3,4-trimethyl-1,1-dioxido-2,3-dihydro-1-benzothiophen-5-yl)methanon, 6-[(2-Hydroxy-6-oxocyclohex-1-en-1-yl)carbonyl]-1,5-dimethyl-3-(2-methylphenyl)chinazolin-2,4(1H,3H)-dion, imazamethabenz, Imazamethabenz-methyl, imazamox, imazamox-ammonium, imazapic, imazapic-ammonium, imazapyr, imazapyr-isopropylammonium, imazaquin, imazaquin-ammonium, imazethapyr, imazethapyr-immonium, imazosulfuron, indanofan, indaziflam, iodosulfuron, iodosulfuron-methyl-sodium, ioxynil, ioxynil-octanoate, -potassium und sodium, ipfencarbazone, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, karbutilate, KUH-043, i.e. 3-([5-(Difluormethyl)-1-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-yl]methyl)sulfonyl)-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol, ketospiradox, lactofen, lenacil, linuron, MCPA, MCPA-butotyl, -dimethylammonium, -2-ethylhexyl, -isopropylammonium, -potassium und -sodium, MCPB, MCPB-methyl, -ethyl und -sodium, mecoprop, mecoprop-sodium, und -butotyl, mecoprop-P, mecoprop-P-butotyl, -dimethylammonium, -2-ethylhexyl und -potassium, mefenacet, mefluidide, mesosulfuron, mesosulfuron-methyl, mesotrione, methabenzthiazuron, metam, metamifop, metamitron, metazachlor, metazosulfuron, methabenzthiazuron, methiopyrsulfuron, methiozolin, 2-([2-[(2-Methoxyethoxy)methyl]-6-(trifluormethyl)pyridin-3-yl]carbonyl)cyclohexan-1,3-dion, methyl isothiocyanate, 1-Methyl-4-[(3,3,4-trimethyl-1,1-dioxido-2,3-dihydro-1-benzothiophen-5-yl)carbonyl]-

1H-pyrazol-5-ylpropan-1-sulfonat, metobromuron, metolachlor, S-metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, metsulfuron-methyl, molinat, monolinuron, monosulfuron, monosulfuron-ester, MT-5950, i.e. N-[3-chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid, NGGC-011, napropamide, NC-310, i.e. 4-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxypyrazol, neburon, nicosulfuron, nonanoic acid
 5 (Pelargonsäure), norflurazon, oleic acid (fatty acids), orbencarb, orthosulfamuron, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxaziclomefon, oxotrione (lancotrione), oxyfluorfen, paraquat, paraquat dichloride, pebulate, pendimethalin, penoxsulam, pentachlorophenol, pentoxazone, pethoxamid, petroleum oils, phenmedipham, picloram, picolinafen, pinoxaden, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, primisulfuron-methyl, prodiamine, profoxydim, prometon, prometryn, propachlor, propanil,
 10 propaquizafop, propazine, propham, propisochlor, propoxycarbazone, propoxycarbazone-sodium, propyrisulfuron, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraclonil, pyraflufen, pyraflufen-ethyl, pyrasulfotole, pyrazolynate (pyrazolate), pyrazosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyribambenz, pyribambenz-isopropyl, pyribambenz-propyl, pyribenzoxim, pyributicarb, pyridafol, pyridate, pyriftalid, pyriminobac, pyriminobac-methyl, pyrimisulfan, pyriothiobac, pyriothiobac-sodium,
 15 pyroxasulfone, pyroxsulam, quinclorac, quinmerac, quincloamine, quizalofop, quizalofop-ethyl, quizalofop-P, quizalofop-P-ethyl, quizalofop-P-tefuryl, QYM-201, QYR-301, rimsulfuron, saflufenacil, sethoxydim, siduron, simazine, simetryn, sulcotrion, sulfentrazone, sulfometuron, sulfometuron-methyl, sulfosulfuron, , SYN-523, SYP-249, i.e. 1-Ethoxy-3-methyl-1-oxobut-3-en-2-yl-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy]-2-nitrobenzoat, SYP-300, i.e. 1-[7-Fluor-3-oxo-4-(prop-2-in-1-yl)-3,4-dihydro-
 20 2H-1,4-benzoxazin-6-yl]-3-propyl-2-thioxoimidazolidin-4,5-dion, 2,3,6-TBA, TCA (Trifluoressigsäure), TCA-sodium, tebuthiuron, tefuryltrione, tembotrione, tepraloxymid, terbacil, terbucarb, terbumeton, terbuthylazin, terbutryn, tetflupyrolimet, thenylchlor, thiazopyr, thiencarbazone, thiencarbazone-methyl, thifensulfuron, thifensulfuron-methyl, thiobencarb, tiafenacil, tolpyralate, topramezone, tralkoxydim, triafamone, tri-allate, triasulfuron, triaziflam, tribenuron, tribenuron-methyl, triclopyr, trietazine,
 25 trifloxysulfuron, trifloxysulfuron-sodium, trifludimoxazin, trifluralin, triflusulfuron, triflusulfuron-methyl, tritosulfuron, urea sulfate, vernolate, ZJ-0862, i.e. 3,4-Dichlor-N-{2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy]benzyl}anilin.

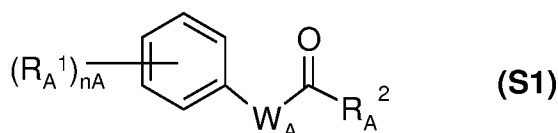
Beispiele für Pflanzenwachstumsregulatoren als mögliche Mischungspartner sind:

Acibenzolar, acibenzolar-S-methyl, 5-Aminolävulinsäure, ancymidol, 6-benzylaminopurine, Brassinolid,
 30 Catechin, chlormequat chloride, cloprop, cyclanilide, 3-(Cycloprop-1-enyl)propionsäure, daminozide, dazomet, n-decanol, dikegulac, dikegulac-sodium, endothal, endothal-dipotassium, -disodium, und mono(N,N-dimethylalkylammonium), ethephon, flumetralin, flurenol, flurenol-butyl, flurprimidol, forchlorfenuron, gibberellic acid, inabenfide, indol-3-acetic acid (IAA), 4-indol-3-ylbutyric acid, isoprothiolane, probenazole, Jasmonsäure, Jasmonsäuremethylester, maleic hydrazide, mepiquat chloride,
 35 1-methylcyclopropene, 2-(1-naphthyl)acetamide, 1-naphthylacetic acid, 2-naphthylacetic acid, 2-naphthylacetic acid, nitrophenolate-mixture, 4-Oxo-4[(2-phenylethyl)amino]buttersäure, paclobutrazol, N-phenylphthalamic

acid, prohexadione, prohexadione-calcium, prohydrojasnone, Salicylsäure, Strigolacton, tecnazene, thidiazuron, triacontanol, trinexapac, trinexapac-ethyl, tsitodef, uniconazole, uniconazole-P.

Safener, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und ggf. in Kombinationen mit weiteren Wirkstoffen wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden wie oben aufgelistet, eingesetzt werden können, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

S1) Verbindungen der Formel (S1),



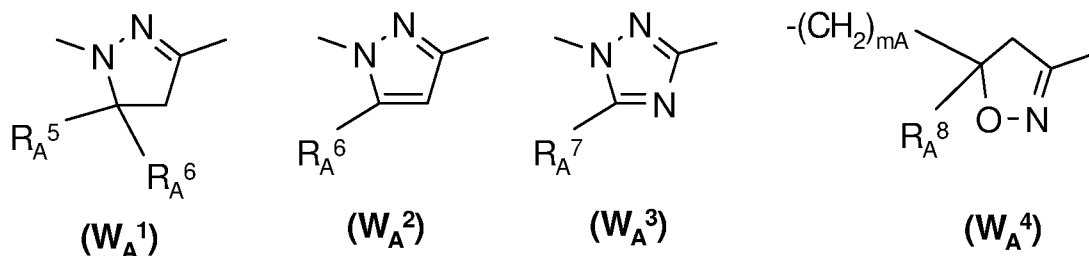
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

n_A ist eine natürliche Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3;

R_A^1 ist Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Nitro oder (C₁-C₄)Haloalkyl;

W_A ist ein unsubstituierter oder substituierter divalenter heterocyclischer Rest aus der Gruppe der teilungesättigten oder aromatischen Fünfring-Heterocyclen mit 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N und O, wobei mindestens ein N-Atom und höchstens ein O-Atom im Ring enthalten ist,

vorzugsweise ein Rest aus der Gruppe (W_A^1) bis (W_A^4),



m_A ist 0 oder 1;

R_A^2 ist OR_A^3 , SR_A^3 oder $NR_A^3R_A^4$ oder ein gesättigter oder ungesättigter 3- bis 7-gliedriger Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen, vorzugsweise aus der Gruppe O und S, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (S1) verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise ein Rest der Formel OR_A^3 , NHR_A^4 oder $N(CH_3)_2$, insbesondere der Formel OR_A^3 ;

R_A^3 ist Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest,

vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen;

R_A^4 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl, (C₁-C₆)Alkoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

R_A^5 ist H, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy(C₁-C₈)Alkyl, Cyano oder COOR_A⁹,
worin R_A^9 Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)alkyl,
5 (C₁-C₆)Hydroxyalkyl, (C₃-C₁₂)Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄)-alkyl-silyl ist;

R_A^6 , R_A^7 , R_A^8 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Haloalkyl, (C₃-C₁₂)Cycloalkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

vorzugsweise:

a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (S1^a), vorzugsweise
10 Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäure,
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1)
("Mefenpyr-diethyl"), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO-A-91/07874 beschrieben
sind;

b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure (S1^b), vorzugsweise Verbindungen wie
15 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2),
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3),
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethyl-ester (S1-4) und verwandte
Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind;

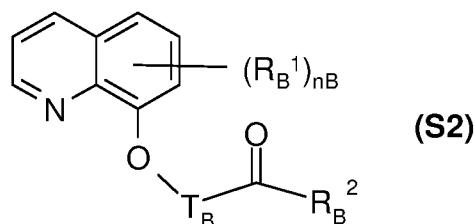
c) Derivate der 1,5-Diphenylpyrazol-3-carbonsäure (S1^c), vorzugsweise Verbindungen wie
20 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5),
1-(2-Chlorphenyl)-5-phenylpyrazol-3-carbonsäuremethylester (S1-6) und verwandte Verbindungen
wie sie beispielsweise in der EP-A-268554 beschrieben sind;

d) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (S1^d), vorzugsweise Verbindungen wie
Fenchlorazol(-ethylester), d.h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbon-
25 säureethylester (S1-7), und verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-174 562 und EP-A-346 620
beschrieben sind;

e) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure oder der 5,5-
Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure (S1^e), vorzugsweise Verbindungen wie
5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-
30 carbonsäureethylester (S1-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO-A-91/08202 beschrieben

sind, bzw. 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure (S1-10) oder 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11) ("Isoxadifen-ethyl") oder -n-propylester (S1-12) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-13), wie sie in der Patentanmeldung WO-A-95/07897 beschrieben sind.

5 S2) Chinolinderivate der Formel (S2),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R_B^1 ist Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Nitro oder (C₁-C₄)Haloalkyl;

n_B ist eine natürliche Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3;

R_B^2 ist OR_B^3 , SR_B^3 oder $NR_B^3R_B^4$ oder ein gesättigter

10 oder ungesättigter 3- bis 7-gliedriger Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen, vorzugsweise aus der Gruppe O und S, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (S2) verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise ein Rest der Formel OR_B^3 , NHR_B^4 oder $N(CH_3)_2$, insbesondere der Formel OR_B^3 ;

15 R_B^3 ist Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen;

R_B^4 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl, (C₁-C₆)Alkoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

T_B ist eine (C₁ oder C₂)-Alkandiyolkette, die unsubstituiert oder mit einem oder zwei (C₁-C₄)Alkylresten oder mit [(C₁-C₃)-Alkoxy]-carbonyl substituiert ist;

20 vorzugsweise:

a) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure (S2^a), vorzugsweise

(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1-methylhexyl)ester ("Cloquintocet-mexyl") (S2-1),

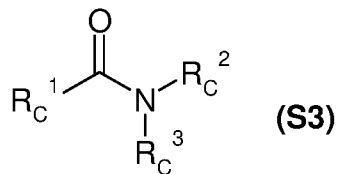
(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)ester (S2-2),

(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyloxy-butylester (S2-3),

25 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (S2-4),

- (5-Chlor-8-chinolinoxyl)essigsäureethylester (S2-5),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)essigsäuremethylester (S2-6),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)essigsäureallylester (S2-7),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxyl)-1-ethylester (S2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxyl)essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind, sowie (5-Chlor-8-chinolinoxyl)essigsäure (S2-10), deren Hydrate und Salze, beispielsweise deren Lithium-, Natrium-, Kalium-, Kalzium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen-, Ammonium-, quartäre Ammonium-, Sulfonium-, oder Phosphoniumsalze wie sie in der WO-A-2002/34048 beschrieben sind;
- 10 b) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxyl)malonsäure (S2^b), vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxyl)malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)malonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.

- 15 S3) Verbindungen der Formel (S3)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

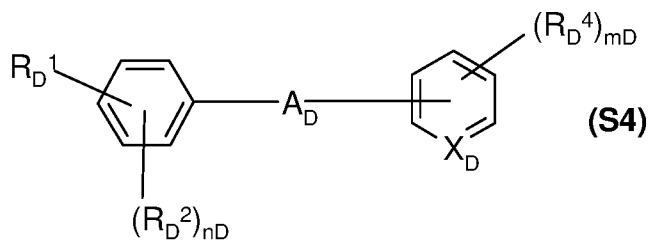
- R_C^1 ist (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₂-C₄)Alkenyl, (C₂-C₄)Haloalkenyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, vorzugsweise Dichlormethyl;
- 20 R_C^2 , R_C^3 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl, (C₂-C₄)Alkenyl, (C₂-C₄)Alkinyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₂-C₄)Haloalkenyl, (C₁-C₄)Alkylcarbamoyl-(C₁-C₄)alkyl, (C₂-C₄)Alkenylcarbamoyl-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)alkyl, Dioxolanyl-(C₁-C₄)alkyl, Thiazolyl, Furyl, Furylalkyl, Thienyl, Piperidyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, oder R_C^2 und R_C^3 bilden zusammen einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Ring,
- 25 vorzugsweise einen Oxazolidin-, Thiazolidin-, Piperidin-, Morpholin-, Hexahydropyrimidin- oder Benzoxazinring;

vorzugsweise:

Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Voraufaufsafener (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z. B.

- "Dichlormid" (N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid) (S3-1),
 "R-29148" (3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidin) der Firma Stauffer (S3-2),
 "R-28725" (3-Dichloracetyl-2,2,-dimethyl-1,3-oxazolidin) der Firma Stauffer (S3-3),
 "Benoxacor" (4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin) (S3-4),
 5 "PPG-1292" (N-Allyl-N-[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]-dichloracetamid) der Firma PPG Industries (S3-5),
 "DKA-24" (N-Allyl-N-[(allylaminocarbonyl)methyl]-dichloracetamid) der Firma Sagro-Chem (S3-6),
 "AD-67" oder "MON 4660" (3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan) der Firma Nitrokemia
 10 bzw. Monsanto (S3-7),
 "TI-35" (1-Dichloracetyl-azepan) der Firma TRI-Chemical RT (S3-8),
 "Diclonon" (Dicyclonon) oder "BAS145138" oder "LAB145138" (S3-9)
 ((RS)-1-Dichloracetyl-3,3,8a-trimethylperhydropyrrolo[1,2-a]pyrimidin-6-on) der Firma BASF,
 "Furilazol" oder "MON 13900" ((RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidin) (S3-10);
 15 sowie dessen (R)-Isomer (S3-11).

S4) N-Acylsulfonamide der Formel (S4) und ihre Salze,



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- A_D ist $SO_2-NR_D^3-CO$ oder $CO-NR_D^3-SO_2$
- 20 X_D ist CH oder N;
- R_D^1 ist $CO-NR_D^5R_D^6$ oder $NHCO-R_D^7$;
- R_D^2 ist Halogen, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Haloalkoxy, Nitro, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl oder (C₁-C₄)Alkylcarbonyl;
- R_D^3 ist Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl, (C₂-C₄)Alkenyl oder (C₂-C₄)Alkinyl;
- 25 R_D^4 ist Halogen, Nitro, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Haloalkoxy, (C₃-C₆)Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Cyano, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl oder (C₁-C₄)Alkylcarbonyl;

- R_D^5 ist Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, (C_5-C_6) Cycloalkenyl, Phenyl oder 3- bis 6-gliedriges Heterocyclyl enthaltend v_D Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, wobei die sieben letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_6) Alkoxy, (C_1-C_6) Haloalkoxy, (C_1-C_2) Alkylsulfinyl, (C_1-C_2) Alkylsulfonyl, (C_3-C_6) Cycloalkyl, (C_1-C_4) Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4) Alkyl-carbonyl und Phenyl und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) Alkyl und (C_1-C_4) Haloalkyl substituiert sind;

R_D^6 ist Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl oder (C_2-C_6) Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste durch v_D Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy und (C_1-C_4) Alkylthio substituiert sind, oder

- 10 R_D^5 und R_D^6 gemeinsam mit dem dem sie tragenden Stickstoffatom einen Pyrrolidinyl- oder Piperidinyl-Rest bilden;

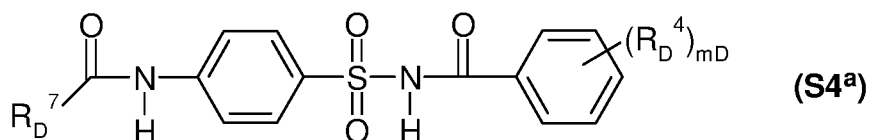
R_D^7 ist Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkylamino, Di- (C_1-C_4) alkylamino, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkyl, wobei die 2 letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_6) Haloalkoxy und (C_1-C_4) Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) Alkyl und (C_1-C_4) Haloalkyl substituiert sind;

n_D ist 0, 1 oder 2;

m_D ist 1 oder 2;

v_D ist 0, 1, 2 oder 3;

- davon bevorzugt sind Verbindungen vom Typ der N-Acylsulfonamide, z.B. der nachfolgenden Formel (S4^a), die z. B. bekannt sind aus WO-A-97/45016



worin

- R_D^7 (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkyl, wobei die 2 letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_6) Haloalkoxy und (C_1-C_4) Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) Alkyl und (C_1-C_4) Haloalkyl substituiert sind;

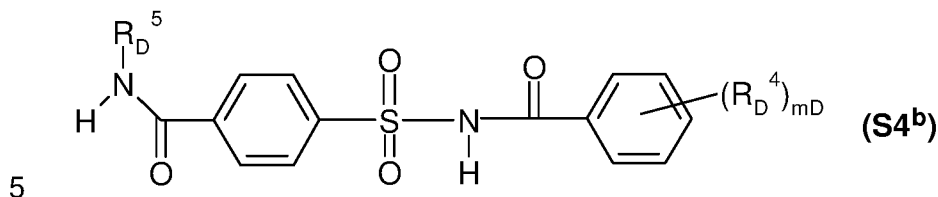
R_D^4 Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, CF_3 ;

m_D 1 oder 2;

v_D ist 0, 1, 2 oder 3 bedeutet;

sowie

Acylsulfamoylbenzoesäureamide, z.B. der nachfolgenden Formel (S4^b), die z.B. bekannt sind aus WO-A-99/16744,



z.B. solche worin

R_D^5 = Cyclopropyl und $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ ist ("Cyprosulfamide", S4-1),

R_D^5 = Cyclopropyl und $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$ ist (S4-2),

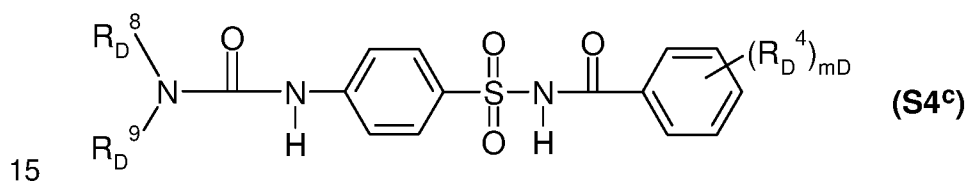
R_D^5 = Ethyl und $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ ist (S4-3),

10 R_D^5 = Isopropyl und $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$ ist (S4-4) und

R_D^5 = Isopropyl und $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ ist (S4-5).

sowie

Verbindungen vom Typ der N-Acylsulfamoylphenylharnstoffe der Formel (S4^c), die z.B. bekannt sind aus der EP-A-365484,



worin

R_D^8 und R_D^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_8)$ Alkyl, $(C_3\text{-}C_8)$ Cycloalkyl, $(C_3\text{-}C_6)$ Alkenyl, $(C_3\text{-}C_6)$ Alkynyl,

R_D^4 Halogen, $(C_1\text{-}C_4)$ Alkyl, $(C_1\text{-}C_4)$ Alkoxy, CF_3

20 m_D 1 oder 2 bedeutet;

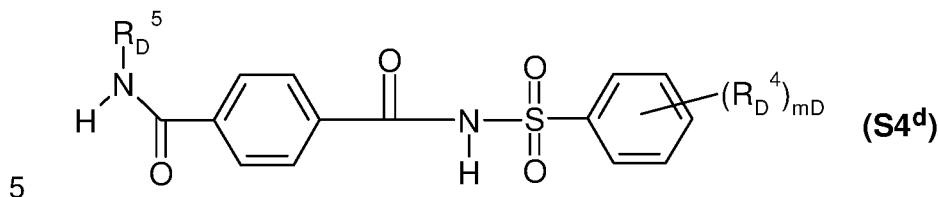
beispielsweise

1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,

1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3,3-dimethylharnstoff,
1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,

sowie

N-Phenylsulfonylterephthalamide der Formel (S4^d), die z.B. bekannt sind aus CN 101838227,



z.B. solche worin

R_D⁴ Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, CF₃;

m_D 1 oder 2;

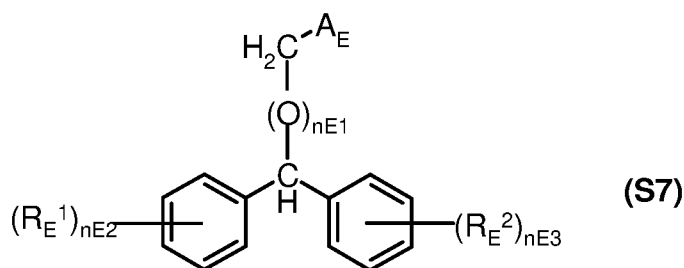
10 R_D⁵ Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkinyl, (C₅-C₆)Cycloalkenyl bedeutet.

S5) Wirkstoffe aus der Klasse der Hydroxyaromaten und der aromatisch-aliphatischen Carbonsäurederivate (S5), z.B.

3,4,5-Triacetoxybenzoesäureethylester, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 4-Hydroxysalicylsäure, 4-Fluorsalicylsäure, 2-Hydroxyzimtsäure, 2,4-Dichlorzimtsäure, wie sie in der WO-A-2004/084631, WO-A-2005/015994, WO-A-2005/016001 beschrieben sind.

20 S6) Wirkstoffe aus der Klasse der 1,2-Dihydrochinoxalin-2-one (S6), z.B. 1-Methyl-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-on, 1-Methyl-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-thion, 1-(2-Aminoethyl)-3-(2-thienyl)-1,2-dihydro-chinoxalin-2-on-hydrochlorid, 1-(2-Methylsulfonylaminoethyl)-3-(2-thienyl)-1,2-dihydro-chinoxalin-2-on, wie sie in der WO-A-2005/112630 beschrieben sind.

S7) Verbindungen der Formel (S7), wie sie in der WO-A-1998/38856 beschrieben sind



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R_E^1, R_E^2 sind unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkylamino, Di-(C₁-C₄)Alkylamino, Nitro;

5 A_E ist COOR_E³ oder COSR_E⁴

R_E^3, R_E^4 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₄)Alkinyl, Cyanoalkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, Phenyl, Nitrophenyl, Benzyl, Halobenzyl, Pyridinylalkyl und Alkylammonium,

n_E^1 ist 0 oder 1

10 n_E^2, n_E^3 sind unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

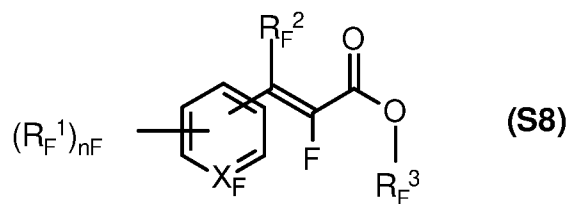
vorzugsweise:

Diphenylmethoxyessigsäure,

Diphenylmethoxyessigsäureethylester,

Diphenylmethoxyessigsäuremethylester (CAS-Reg.Nr. 41858-19-9) (S7-1).

15 S8) Verbindungen der Formel (S8), wie sie in der WO-A-98/27049 beschrieben sind



worin

X_F CH oder N,

n_F für den Fall, dass $X_F=N$ ist, eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

20 für den Fall, dass $X_F=CH$ ist, eine ganze Zahl von 0 bis 5 ,

R_F^1 Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, Nitro, (C₁-

C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl, ggf. substituiertes. Phenyl, ggf. substituiertes Phenoxy,

R_F² Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl

5 R_F³ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₂-C₄)Alkenyl, (C₂-C₄)Alkynyl, oder Aryl, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und Alkoxy substituiert ist; bedeuten, oder deren Salze,

vorzugsweise Verbindungen worin

X_F CH,

10 n_F eine ganze Zahl von 0 bis 2 ,

R_F¹ Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy,

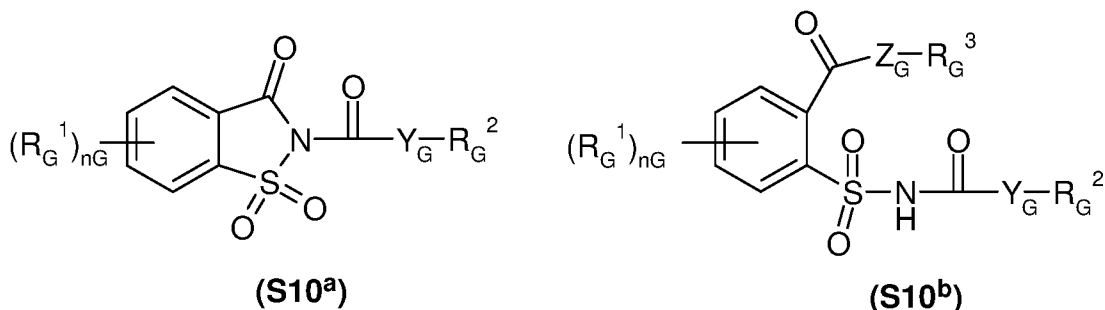
R_F² Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl,

15 R_F³ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₂-C₄)Alkenyl, (C₂-C₄)Alkynyl, oder Aryl, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und Alkoxy substituiert ist, bedeuten, oder deren Salze.

20 S9) Wirkstoffe aus der Klasse der 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone (S9), z.B. 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-ethyl-3-(5-tetrazolylcarbonyl)-2-chinolon (CAS-Reg.Nr. 219479-18-2), 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-methyl-3-(5-tetrazolyl-carbonyl)-2-chinolon (CAS-Reg.Nr. 95855-00-8), wie sie in der WO-A-1999/000020 beschrieben sind.

S10) Verbindungen der Formeln (S10^a) oder (S10^b)

wie sie in der WO-A-2007/023719 und WO-A-2007/023764 beschrieben sind



worin

R_G^1 Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, Methoxy, Nitro, Cyano, CF₃, OCF₃

Y_G, Z_G unabhängig voneinander O oder S,

n_G eine ganze Zahl von 0 bis 4,

5 R_G^2 (C₁-C₁₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, Aryl; Benzyl, Halogenbenzyl,

R_G^3 Wasserstoff oder (C₁-C₆)Alkyl bedeutet.

S11) Wirkstoffe vom Typ der Oxyimino-Verbindungen (S11), die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z. B.

10 "Oxabetrinil" ((Z)-1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril) (S11-1), das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist,

"Fluxofenim" (1-(4-Chlorphenyl)-2,2,2-trifluor-1-ethanon-O-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-oxim) (S11-2), das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, und

"Cyometrinil" oder "CGA-43089" ((Z)-Cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitril) (S11-3), das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist.

15 S12) Wirkstoffe aus der Klasse der Isothiochromanone (S12), wie z.B. Methyl-[(3-oxo-1H-2-benzothiopyran-4(3H)-yliden)methoxy]acetat (CAS-Reg.Nr. 205121-04-6) (S12-1) und verwandte Verbindungen aus WO-A-1998/13361.

S13) Eine oder mehrere Verbindungen aus Gruppe (S13):

20 "Naphthalic anhydrid" (1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid) (S13-1), das als Saatbeiz-Safener für Mais gegen Schäden von Thiocarbamatherbiziden bekannt ist,

"Fencloirim" (4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin) (S13-2), das als Safener für Pretilachlor in gesätem Reis bekannt ist,

"Flurazole" (Benzyl-2-chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxylat) (S13-3), das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Alachlor und Metolachlor bekannt ist,

25 "CL 304415" (CAS-Reg.Nr. 31541-57-8)
(4-Carboxy-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-4-essigsäure) (S13-4) der Firma American Cyanamid, das als Safener für Mais gegen Schäden von Imidazolinonen bekannt ist,

"MG 191" (CAS-Reg.Nr. 96420-72-3) (2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan) (S13-5) der Firma Nitrokemia, das als Safener für Mais bekannt ist,

"MG 838" (CAS-Reg.Nr. 133993-74-5) (2-propenyl 1-oxa-4-azaspiro[4.5]decan-4-carbodithioat) (S13-6) der Firma Nitrokemia,

5 "Disulfoton" (O,O-Diethyl S-2-ethylthioethyl phosphordithioat) (S13-7),

"Dietholate" (O,O-Diethyl-O-phenylphosphorothioat) (S13-8),

"Mephenate" (4-Chlorphenyl-methylcarbamate) (S13-9).

S14) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schädnpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z. B.

10 "Dimepiperate" oder "MY 93" (S-1-Methyl-1-phenylethyl-piperidin-1-carbothioat), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,

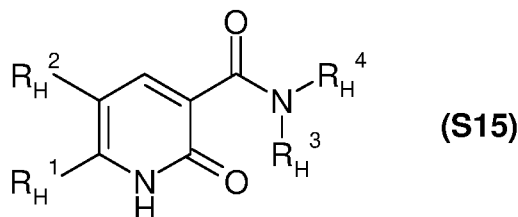
"Daimuron" oder "SK 23" (1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,

15 "Cumyluron" = "JC 940" (3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

"Methoxyphenon" oder "NK 049" (3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

"CSB" (1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)benzol) von Kumiai, (CAS-Reg.Nr. 54091-06-4), das als Safener gegen Schäden einiger Herbizide in Reis bekannt ist.

20 S15) Verbindungen der Formel (S15) oder deren Tautomere wie sie in der WO-A-2008/131861 und WO-A-2008/131860 beschrieben sind, worin



R_H^1 einen (C_1-C_6) Haloalkylrest bedeutet und

R_H^2 Wasserstoff oder Halogen bedeutet und

R_H^3, R_H^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_{16}) Alkyl, (C_2-C_{16}) Alkenyl oder

(C₂-C₁₆)Alkynyl,

wobei jeder der letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Cyano, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Alkylamino, Di[(C₁-C₄)alkyl]-amino, [(C₁-C₄)Alkoxy]-carbonyl, [(C₁-C₄)Haloalkoxy]-carbonyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, und Heterocyclyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, substituiert ist,

oder (C₃-C₆)Cycloalkyl, (C₄-C₆)Cycloalkenyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, das an einer Seite des Rings mit einem 4 bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen Ring kondensiert ist, oder (C₄-C₆)Cycloalkenyl, das an einer Seite des Rings mit einem 4 bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen Ring kondensiert ist,

wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Cyano, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Alkylamino, Di[(C₁-C₄)alkyl]-amino, [(C₁-C₄)Alkoxy]-carbonyl, [(C₁-C₄)Haloalkoxy]-carbonyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, und Heterocyclyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, substituiert ist,

bedeutet oder

R_H³ (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₂-C₄)Alkenyloxy, (C₂-C₆)Alkinyloxy oder (C₂-C₄)Haloalkoxy bedeutet und

R_H⁴ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet oder

R_H³ und R_H⁴ zusammen mit dem direkt gebundenen N-Atom einen vier- bis achtgliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom auch weitere Heteroringatome, vorzugsweise bis zu zwei weitere Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy und (C₁-C₄)Alkylthio substituiert ist, bedeutet.

S16) Wirkstoffe, die vorrangig als Herbizide eingesetzt werden, jedoch auch Safenerwirkung auf Kulturpflanzen aufweisen, z.B.

(2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure (2,4-D),

(4-Chlorphenoxy)essigsäure,

(R,S)-2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure (Mecoprop),

4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure (2,4-DB),

- (4-Chlor-o-tolyloxy)essigsäure (MCPA),
 4-(4-Chlor-o-tolyloxy)buttersäure,
 4-(4-Chlorphenoxy)buttersäure,
 3,6-Dichlor-2-methoxybenzoesäure (Dicamba),
 5 1-(Ethoxycarbonyl)ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor-ethyl).

Besonders bevorzugte Safener sind Mefenpyr-diethyl, Cyprosulfamid, Isoxadifen-ethyl, Cloquintocet-mexyl, Dichlormid und Metcamifen.

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

- Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden
 20 Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepoly-glykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylen-
 25 oxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfett-säureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylensorbitan-fettsäureester.

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
 30 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
5 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
10 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.,
15 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.

20 Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0.1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 95 Gew.-%, erfindungsgemäße Verbindungen. In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoff-konzentration 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
25 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 wasser-dispergierbaren 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.-%,
30 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.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige 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) und deren Salze. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 bis 5 kg/ha, weiter bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 1,5 kg/ha, insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 kg/ha g/ha. Dies gilt sowohl für die Anwendung im Voraufbau oder im Nachaufbau.

Trägerstoff bedeutet eine natürliche oder synthetische, organische oder anorganische Substanz, mit welchen die Wirkstoffe zur besseren Anwendbarkeit, v.a. zum Aufbringen auf Pflanzen oder Pflanzenteile oder Saatgut, gemischt oder verbunden sind. Der Trägerstoff, welcher fest oder flüssig sein kann, ist im Allgemeinen inert und sollte in der Landwirtschaft verwendbar sein.

Als feste oder flüssige Trägerstoffe kommen infrage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und natürliche oder synthetische Silikate, Harze, Wachse, feste Düngemittel, Wasser, Alkohole, besonders Butanol, organische Solventien, Mineral- und Pflanzenöle sowie Derivate hiervon. Mischungen solcher Trägerstoffe können ebenfalls verwendet werden. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel.

Als verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Trägerstoffe kommen solche Flüssigkeiten infrage,

welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabikum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Dichlormethan, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie z.B. oberflächenaktive Stoffe. Als oberflächenaktive Stoffe kommen Emulgier- und/oder Schaum erzeugende Mittel, Dispergiermittel oder Benetzungsmittel mit ionischen oder nicht-ionischen Eigenschaften oder Mischungen dieser oberflächenaktiven Stoffe infrage. Beispiele hierfür sind Salze von Polyacrylsäure, Salze von Lignosulphonsäure, Salze von Phenolsulphonsäure oder Naphthalinsulphonsäure, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder mit Fettsäuren oder mit Fettaminen, substituierten Phenolen (vorzugsweise Alkylphenole oder Arylphenole), Salze von Sulphobernsteinsäureestern, Taurinderivate (vorzugsweise Alkyltaurate), Phosphorsäureester von polyethoxilierten Alkoholen oder Phenole, Fettsäureester von Polyolen, und Derivate der Verbindungen enthaltend Sulphate, Sulphonate und Phosphate, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate, Eiweißhydrolysate, Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose. Die Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz ist notwendig, wenn einer der Wirkstoff und/oder einer der inerten Trägerstoffe nicht in Wasser löslich ist und wenn die Anwendung in Wasser erfolgt. Der Anteil an oberflächenaktiven Stoffen liegt zwischen 5 und 40 Gewichtsprozent des erfindungsgemäßen Mittels. Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Gegebenenfalls können auch andere zusätzliche Komponenten enthalten sein, z.B. schützende

- Kolloide, Bindemittel, Klebstoffe, Verdicker, thixotrope Stoffe, Penetrationsförderer, Stabilisatoren, Sequestermittel, Komplexbildner. Im Allgemeinen können die Wirkstoffe mit jedem festen oder flüssigen Additiv, welches für Formulierungszwecke gewöhnlich verwendet wird, kombiniert werden. Im Allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel und Formulierungen zwischen 0,05 und 99 Gew.-%, 0,01 und 98 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 90 % Wirkstoff, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können als solche oder in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie Aerosole, Kapselsuspensionen, Kaltnebelkonzentrate, Heißnebelkonzentrate, verkapselte Granulate, Feingranulate, fließfähige Konzentrate für die Behandlung von Saatgut, gebrauchsfertige Lösungen, verstäubbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, Öl-in-Wasser-Emulsionen, Wasser-in-Öl-Emulsionen, Makrogranulate, Mikrogranulate, Öl dispergierbare Pulver, Öl mischbare fließfähige Konzentrate, Öl mischbare Flüssigkeiten, Schäume, Pasten, Pestizid ummanteltes Saatgut, Suspensionskonzentrate, Suspensions-Emulsionskonzentrate, lösliche Konzentrate, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, wasserlösliche Granulate oder Tabletten, wasserlösliche Pulver für Saatgut-behandlung, benetzbare Pulver, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen eingesetzt werden.
- Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem üblichen Streckmittel, Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Netzmittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten, Entschäumer, Konservierungsmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Kleber, Gibberelline sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die erfindungsgemäßen Mittel umfassen nicht nur Formulierungen, welche bereits anwendungsfertig sind und mit einer geeigneten Apparatur auf die Pflanze oder das Saatgut ausgebracht werden können, sondern auch kommerzielle Konzentrate, welche vor Gebrauch mit Wasser verdünnt werden müssen.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren (handelsüblichen) Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen (bekannten) Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren, Herbiziden, Düngemitteln, Safener bzw. Semiochemicals vorliegen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Mitteln erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, (Ver-)Spritzen, (Ver-)Sprühen, Berieseln, Verdampfen, Zerstäuben, Vernebeln, (Ver-)Streuen, Verschäumen, Bestreichen, Verstreichen, Gießen (drenchen), Tröpfchenbewässerung und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch Trockenbeizen, Nassbeizen, Schlammbeizen, Inkrustieren, ein- oder mehrschichtiges Umhüllen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren.

Wie auch weiter unten beschrieben, ist die Behandlung von transgenem Saatgut mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen bzw. Mitteln von besonderer Bedeutung. Dies betrifft das Saatgut von Pflanzen, die wenigstens ein heterologes Gen enthalten, das die Expression eines Polypeptids oder Proteins mit insektiziden Eigenschaften ermöglicht. Das heterologe Gen in transgenem Saatgut kann z.B. aus Mikroorganismen der Arten *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* oder *Gliocladium* stammen. Bevorzugt stammt dieses heterologe Gen aus *Bacillus* sp., wobei das Genprodukt eine Wirkung gegen den Maiszünsler (European corn borer) und/oder Western Corn Rootworm besitzt. Besonders bevorzugt stammt das heterologe Gen aus *Bacillus thuringiensis*.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Mittel alleine oder in einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufgebracht. Vorzugsweise wird das Saatgut in einem Zustand behandelt, in dem so stabil ist, dass keine Schäden bei der Behandlung auftreten. Im Allgemeinen kann die Behandlung des Saatguts zu jedem Zeitpunkt zwischen der Ernte und der Aussaat erfolgen. Üblicherweise wird Saatgut verwendet, das von der Pflanze getrennt und von Kolben, Schalen, Stängeln, Hülle, Wolle oder Fruchtfleisch befreit wurde. So kann zum Beispiel Saatgut verwendet werden, das geerntet, gereinigt und bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von unter 15 Gew.-% getrocknet wurde. Alternativ kann auch Saatgut verwendet werden, das nach dem Trocknen z.B. mit Wasser behandelt und dann erneut getrocknet wurde.

Im Allgemeinen muss bei der Behandlung des Saatguts darauf geachtet werden, dass die Menge des auf das Saatgut aufgebrachten erfindungsgemäßen Mittels und/oder weiterer Zusatzstoffe so gewählt wird, dass die Keimung des Saatguts nicht beeinträchtigt bzw. die daraus hervorgehende Pflanze nicht geschädigt wird. Dies ist vor allem bei Wirkstoffen zu beachten, die in bestimmten Aufwandmengen phytotoxische Effekte zeigen können.

Die erfindungsgemäßen Mittel können unmittelbar aufgebracht werden, also ohne weitere Komponenten zu enthalten und ohne verdünnt worden zu sein. In der Regel ist es vorzuziehen, die

Mittel in Form einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufzubringen. Geeignete Formulierungen und Verfahren für die Saatgutbehandlung sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in den folgenden Dokumenten beschrieben: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430, US 5,876,739, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Beizmittel-Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Slurries oder andere Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, indem man die Wirkstoffe mit üblichen Zusatzstoffen vermischt, wie zum Beispiel übliche Streckmittel sowie Lösungs- oder
10 Verdünnungsmittel, Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Entschäumer, Konservierungsmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Kleber, Gibberelline und auch Wasser.

- Als Farbstoffe, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke üblichen Farbstoffe in Betracht. Dabei sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farbstoffe verwendbar. Als Beispiele
15 genannt seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112 und C.I. Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe.

- Als Netzmittel, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen, die Benetzung fördernden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkyl-naphthalin-Sulfonate, wie Diiso-
20 propyl- oder Diisobutyl-naphthalin-Sulfonate.

- Als Dispergiermittel und/oder Emulgatoren, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen nichtionischen, anionischen und kationischen Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind nichtionische oder anionische Dispergiermittel oder Gemische von
25 nichtionischen oder anionischen Dispergiermitteln. Als geeignete nichtionische Dispergiermittel sind insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid Blockpolymere, Alkylphenolpolyglykolether sowie Tri-strylphenolpolyglykolether und deren phosphatierte oder sulfatierte Derivate zu nennen. Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Ligninsulfonate, Polyacrylsäuresalze und Aryl-sulfonat-Formaldehydcondensate.

- 30 Als Entschäumer können in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen schaumhemmenden Stoffe enthalten sein. Vorzugsweise verwendbar sind Silikonentschäumer und Magnesiumstearat.

Als Konservierungsmittel können in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe vorhanden sein. Beispielfhaft genannt seien Dichlorophen und Benzylalkoholhemiformal.

5 Als sekundäre Verdickungsmittel, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Cellulosederivate, Acrylsäure-derivate, Xanthan, modifizierte Tone und hochdisperse Kieselsäure.

10 Als Kleber, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen in Beizmitteln einsetzbaren Bindemittel in Frage. Vorzugsweise genannt seien Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen können entweder direkt oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser zur Behandlung von Saatgut der verschiedensten Art, auch von Saatgut transgener Pflanzen, eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch zusätzliche synergistische Effekte auftreten.

15 Zur Behandlung von Saatgut mit den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen oder den daraus durch Zugabe von Wasser hergestellten Zubereitungen kommen alle üblicherweise für die Beizung einsetzbaren Mischgeräte in Betracht. Im einzelnen geht man bei der Beizung so vor, dass man das Saatgut in einen Mischer gibt, die jeweils gewünschte Menge an Beizmittel-Formulierungen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser hinzufügt und bis zur
20 gleichmäßigen Verteilung der Formulierung auf dem Saatgut mischt. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsvorgang an.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblüttoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes. Sie
25 können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Als Pflanzen, welche erfindungsgemäß behandelt werden können, seien folgende Hauptanbaupflanzen erwähnt: Mais, Sojabohne, Baumwolle, Brassica Ölsaaten wie Brassica napus (z.B. Canola), Brassica rapa, B. juncea (z.B. (Acker-)Senf) und Brassica carinata, Reis, Weizen
30 Zuckerrübe, Zuckerrübe, Hafer, Roggen, Gerste, Hirse, Triticale, Flachs, Wein und verschiedene Früchte und Gemüse von verschiedenen botanischen Taxa wie z.B. Rosaceae sp. (beispielsweise Kernfrüchte wie Apfel und Birne, aber auch Steinfrüchte wie Aprikosen, Kirschen, Mandeln und

Pfirsiche und Beerenfrüchte wie Erdbeeren), Ribesioideae sp., Juglandaceae sp., Betulaceae sp., Anacardiaceae sp., Fagaceae sp., Moraceae sp., Oleaceae sp., Actinidaceae sp., Lauraceae sp., Musaceae sp. (beispielsweise Bananenbäume und -plantagen), Rubiaceae sp. (beispielsweise Kaffee), Theaceae sp., Sterculiaceae sp., Rutaceae sp. (beispielsweise Zitronen, Orangen und Grapefruit);

5 Solanaceae sp. (beispielsweise Tomaten, Kartoffeln, Pfeffer, Auberginen), Liliaceae sp., Compositae sp. (beispielsweise Salat, Artischocke und Chicoree – einschließlich Wurzelchicoree, Endivie oder gemeinen Chicoree), Umbelliferae sp. (beispielsweise Karotte, Petersilie, Stangensellerie und Knollensellerie), Cucurbitaceae sp. (beispielsweise Gurke – einschließlich Gewürzgurke, Kürbis, Wassermelone, Flaschenkürbis und Melonen), Alliaceae sp. (beispielsweise Lauch und Zwiebel),

10 Cruciferae sp. (beispielsweise Weißkohl, Rotkohl, Brokkoli, Blumenkohl, Rosenkohl, Pak Choi, Kohlrabi, Radieschen, Meerrettich, Kresse und Chinakohl), Leguminosae sp. (beispielsweise Erdnüsse, Erbsen, und Bohnen – wie z.B. Stangenbohne und Ackerbohne), Chenopodiaceae sp. (beispielsweise Mangold, Futterrübe, Spinat, Rote Rübe), Malvaceae (beispielsweise Okra), Asparagaceae (beispielsweise Spargel); Nutzpflanzen und Zierpflanzen in Garten und Wald; sowie

15 jeweils genetisch modifizierte Arten dieser Pflanzen.

Wie oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene

20 Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit

25 neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren kann für die Behandlung von genetisch modifizierten Organismen (GMOs), z. B. Pflanzen oder Samen, verwendet werden. Genetisch modifizierte

30 Pflanzen (oder transgene Pflanzen) sind Pflanzen, bei denen ein heterologes Gen stabil in das Genom integriert worden ist. Der Begriff "heterologes Gen" bedeutet im wesentlichen ein Gen, das außerhalb der Pflanze bereitgestellt oder assembliert wird und das bei Einführung in das Zellkerngenom, das Chloroplastengenom oder das Mitochondriengenom der transformierten Pflanze dadurch neue oder verbesserte agronomische oder sonstige Eigenschaften verleiht, dass es ein interessierendes Protein

35 oder Polypeptid exprimiert oder dass es ein anderes Gen, das in der Pflanze vorliegt bzw. andere

Gene, die in der Pflanze vorliegen, herunterreguliert oder abschaltet (zum Beispiel mittels Antisense-Technologie, Cosuppressionstechnologie oder RNAi-Technologie [RNA Interference]). Ein heterologes Gen, das im Genom vorliegt, wird ebenfalls als Transgen bezeichnet. Ein Transgen, das durch sein spezifisches Vorliegen im Pflanzengenom definiert ist, wird als Transformations- bzw. transgenes Event
5 bezeichnet.

In Abhängigkeit von den Pflanzenarten oder Pflanzensorten, ihrem Standort und ihren Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) kann die erfindungsgemäße Behandlung auch zu überadditiven ("synergistischen") Effekten führen. So sind zum Beispiel die

10 folgenden Effekte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen: verringerte Aufwandmengen und/oder erweitertes Wirkungsspektrum und/oder erhöhte Wirksamkeit der Wirkstoffe und Zusammensetzungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegenüber Trockenheit oder Wasser- oder Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung,
15 Ernteerleichterung, Reifebeschleunigung, höhere Erträge, größere Früchte, größere Pflanzenhöhe, intensiver grüne Farbe des Blatts, frühere Blüte, höhere Qualität und/oder höherer Nährwert der Ernteprodukte, höhere Zuckerkonzentration in den Früchten, bessere Lagerfähigkeit und/oder Verarbeitbarkeit der Ernteprodukte.

Zu Pflanzen und Pflanzensorten, die vorzugsweise erfindungsgemäß behandelt werden, zählen alle
20 Pflanzen, die über Erbgut verfügen, das diesen Pflanzen besonders vorteilhafte, nützliche Merkmale verleiht (egal, ob dies durch Züchtung und/oder Biotechnologie erzielt wurde).

Beispiele für Nematoden-resistente Pflanzen sind z.B. folgenden US Patentanmeldungen beschrieben: 11/765,491, 11/765,494, 10/926,819, 10/782,020, 12/032,479, 10/783,417, 10/782,096, 11/657,964, 12/192,904, 11/396,808, 12/166,253, 12/166,239, 12/166,124, 12/166,209, 11/762,886,
25 12/364,335, 11/763,947, 12/252,453, 12/209,354, 12/491,396 und 12/497,221.

Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Hybridpflanzen, die bereits die Eigenschaften der Heterosis bzw. des Hybrideffekts exprimieren, was im Allgemeinen zu höherem Ertrag, höherer Wüchsigkeit, besserer Gesundheit und besserer Resistenz gegen biotische und abiotische Stressfaktoren führt. Solche Pflanzen werden typischerweise dadurch erzeugt, dass man
30 eine ingezüchtete pollensterile Elternlinie (den weiblichen Kreuzungspartner) mit einer anderen ingezüchteten pollenfertilen Elternlinie (dem männlichen Kreuzungspartner) kreuzt. Das Hybridsaatgut wird typischerweise von den pollensterilen Pflanzen geerntet und an Vermehrter verkauft. Pollensterile Pflanzen können manchmal (z. B. beim Mais) durch Entfahnen (d.h.

mechanischem Entfernen der männlichen Geschlechtsorgane bzw. der männlichen Blüten), produziert werden; es ist jedoch üblicher, dass die Pollensterilität auf genetischen Determinanten im Pflanzengenom beruht. In diesem Fall, insbesondere dann, wenn es sich bei dem gewünschten Produkt, da man von den Hybridpflanzen ernten will, um die Samen handelt, ist es üblicherweise günstig, sicherzustellen, dass die Pollenfertilität in Hybridpflanzen, die die für die Pollensterilität verantwortlichen genetischen Determinanten enthalten, völlig restoriert wird. Dies kann erreicht werden, indem sichergestellt wird, dass die männlichen Kreuzungspartner entsprechende Fertilitätsrestorerogene besitzen, die in der Lage sind, die Pollenfertilität in Hybridpflanzen, die die genetischen Determinanten, die für die Pollensterilität verantwortlich sind, enthalten, zu restorieren.

Genetische Determinanten für Pollensterilität können im Cytoplasma lokalisiert sein. Beispiele für cytoplasmatische Pollensterilität (CMS) wurden zum Beispiel für Brassica-Arten beschrieben. Genetische Determinanten für Pollensterilität können jedoch auch im Zellkerngenom lokalisiert sein. Pollensterile Pflanzen können auch mit Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie Gentechnik, erhalten werden. Ein besonders günstiges Mittel zur Erzeugung von pollensterilen Pflanzen ist in WO 89/10396 beschrieben, wobei zum Beispiel eine Ribonuklease wie eine Barnase selektiv in den Tapetumzellen in den Staubblättern exprimiert wird. Die Fertilität kann dann durch Expression eines Ribonukleasehemmers wie Barstar in den Tapetumzellen restoriert werden.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die mit Methoden der Pflanzenbiotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten werden), die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind herbizidtolerante Pflanzen, d. h. Pflanzen, die gegenüber einem oder mehreren vorgegebenen Herbiziden tolerant gemacht worden sind. Solche Pflanzen können entweder durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Herbizidtoleranz verleiht, erhalten werden.

Herbizidtolerante Pflanzen sind zum Beispiel glyphosatetolerante Pflanzen, d. h. Pflanzen, die gegenüber dem Herbizid Glyphosate oder dessen Salzen tolerant gemacht worden sind. Pflanzen können mit verschiedenen Methoden tolerant gegenüber Glyphosate gemacht werden. So können zum Beispiel glyphosatetolerante Pflanzen durch Transformation der Pflanze mit einem Gen, das für das Enzym 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphatsynthase (EPSPS) kodiert, erhalten werden. Beispiele für solche EPSPS-Gene sind das AroA-Gen (Mutante CT7) des Bakterium *Salmonella typhimurium* (Comai et al., 1983, Science 221, 370-371), das CP4-Gen des Bakteriums *Agrobacterium* sp. (Barry et al., 1992, Curr. Topics Plant Physiol. 7, 139-145), die Gene, die für eine EPSPS aus der Petunie (Shah et al., 1986, Science 233, 478-481), für eine EPSPS aus der Tomate (Gasser et al., 1988, J. Biol. Chem. 263, 4280-4289) oder für eine EPSPS aus Eleusine (WO 01/66704) kodieren. Es kann sich auch um eine mutierte EPSPS handeln. Glyphosate-tolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, dass man ein Gen exprimiert, das für ein Glyphosate-Oxidoreduktase-Enzym kodiert. Glyphosate-tolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, dass man ein Gen

exprimiert, das für ein Glyphosate-acetyltransferase-Enzym kodiert. Glyphosatetolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, dass man Pflanzen, die natürlich vorkommende Mutationen der oben erwähnten Gene enthalten, selektiert. Pflanzen, die EPSPS Gene, welche Glyphosate-Toleranz verleihen, exprimieren, sind beschrieben. Pflanzen, welche andere Gene, die Glyphosate-Toleranz verleihen, z.B. Decarboxylase-Gene, sind beschrieben.

Sonstige herbizidresistente Pflanzen sind zum Beispiel Pflanzen, die gegenüber Herbiziden, die das Enzym Glutaminsynthase hemmen, wie Bialaphos, Phosphinotricin oder Glufosinate, tolerant gemacht worden sind. Solche Pflanzen können dadurch erhalten werden, dass man ein Enzym exprimiert, das das Herbizid oder eine Mutante des Enzyms Glutaminsynthase, das gegenüber Hemmung resistent ist, entgiftet. Solch ein wirksames entgiftendes Enzym ist zum Beispiel ein Enzym, das für ein Phosphinotricin-acetyltransferase kodiert (wie zum Beispiel das bar- oder pat-Protein aus Streptomyces-Arten). Pflanzen, die eine exogene Phosphinotricin-acetyltransferase exprimieren, sind beschrieben.

Weitere herbizidtolerante Pflanzen sind auch Pflanzen, die gegenüber den Herbiziden, die das Enzym Hydroxyphenylpyruvatdioxygenase (HPPD) hemmen, tolerant gemacht worden sind. Bei den Hydroxyphenylpyruvatdioxygenasen handelt es sich um Enzyme, die die Reaktion, in der para-Hydroxyphenylpyruvat (HPP) zu Homogentisat umgesetzt wird, katalysieren. Pflanzen, die gegenüber HPPD-Hemmern tolerant sind, können mit einem Gen, das für ein natürlich vorkommendes resistentes HPPD-Enzym kodiert, oder einem Gen, das für ein mutiertes oder chimäres HPPD-Enzym kodiert, transformiert werden, wie in WO 96/38567, WO 99/24585, WO 99/24586, WO 2009/144079, WO 2002/046387 oder US 6,768,044 beschrieben. Eine Toleranz gegenüber HPPD-Hemmern kann auch dadurch erzielt werden, dass man Pflanzen mit Genen transformiert, die für gewisse Enzyme kodieren, die die Bildung von Homogentisat trotz Hemmung des nativen HPPD-Enzyms durch den HPPD-Hemmer ermöglichen. Solche Pflanzen sind in WO 99/34008 und WO 02/36787 beschrieben. Die Toleranz von Pflanzen gegenüber HPPD-Hemmern kann auch dadurch verbessert werden, dass man Pflanzen zusätzlich zu einem Gen, das für ein HPPD-tolerantes Enzym kodiert, mit einem Gen transformiert, das für ein Prephenatdehydrogenase-Enzym kodiert, wie in WO 2004/024928 beschrieben ist. Außerdem können Pflanzen noch toleranter gegen HPPD-Hemmern gemacht werden, indem man ein Gen in ihr Genom einfügt, welches für ein Enzym kodiert, das HPPD-Hemmer metabolisiert oder abbaut, wie z.B. CYP450 Enzyme (siehe WO 2007/103567 und WO 2008/150473).

Weitere herbizidresistente Pflanzen sind Pflanzen, die gegenüber Acetolactatsynthase (ALS)-Hemmern tolerant gemacht worden sind. Zu bekannten ALS-Hemmern zählen zum Beispiel Sulfonylharnstoff, Imidazolinon, Triazolopyrimidine, Pyrimidinyloxy(thio)benzoate und/oder

Sulfonylaminocarbonyltriazolinon-Herbizide. Es ist bekannt, dass verschiedene Mutationen im Enzym ALS (auch als Acetohydroxysäure-Synthase, AHAS, bekannt) eine Toleranz gegenüber unterschiedlichen Herbiziden bzw. Gruppen von Herbiziden verleihen wie z.B. in Tranel und Wright (Weed Science 2002, 50, 700-712) beschrieben ist. Die Herstellung von sulfonylharnstofftoleranten Pflanzen und imidazolinontoleranten Pflanzen ist beschrieben. Weitere sulfonylharnstoff- und imidazolinontolerante Pflanzen sind auch beschrieben.

Weitere Pflanzen, die gegenüber Imidazolinonen und/oder Sulfonylharnstoffen tolerant sind, können durch induzierte Mutagenese, Selektion in Zellkulturen in Gegenwart des Herbizids oder durch Mutationszüchtung erhalten werden (vgl. z.B. für Sojabohne US 5,084,082, für Reis WO 97/41218, für Zuckerrübe US 5,773,702 und WO 99/057965, für Salat US 5,198,599 oder für Sonnenblume WO 01/065922).

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind gegenüber abiotischen Stressfaktoren tolerant. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Stressresistenz verleiht, erhalten werden. Zu besonders nützlichen Pflanzen mit Stresstoleranz zählen folgende:

- a. Pflanzen, die ein Transgen enthalten, das die Expression und/oder Aktivität des Gens für die Poly(ADP-ribose)polymerase (PARP) in den Pflanzenzellen oder Pflanzen zu reduzieren vermag.
- b. Pflanzen, die ein stresstoleranzförderndes Transgen enthalten, das die Expression und/oder Aktivität der für PARG kodierenden Gene der Pflanzen oder Pflanzenzellen zu reduzieren vermag;
- c. Pflanzen, die ein stresstoleranzförderndes Transgen enthalten, das für ein in Pflanzen funktionelles Enzym des Nicotinamidadenindinukleotid-Salvage-Biosynthesewegs kodiert, darunter Nicotinamidase, Nicotinatphosphoribosyltransferase, Nicotinsäuremononukleotidadenyltransferase, Nicotinamidadenindinukleotidsynthetase oder Nicotinamidphosphoribosyltransferase.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, weisen eine veränderte Menge, Qualität und/oder Lagerfähigkeit des Ernteprodukts und/oder veränderte Eigenschaften von bestimmten Bestandteilen des Ernteprodukts auf, wie zum Beispiel:

- 1) Transgene Pflanzen, die eine modifizierte Stärke synthetisieren, die bezüglich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Amylosegehalts oder des Amylose/Amylopektin-Verhältnisses, des Verzweigungsgrads, der durchschnittlichen Kettenlänge, der Verteilung der

Seitenketten, des Viskositätsverhaltens, der Gelfestigkeit, der Stärkekorngröße und/oder Stärkekornmorphologie im Vergleich mit der synthetisierten Stärke in Wildtyppflanzenzellen oder -pflanzen verändert ist, so dass sich diese modifizierte Stärke besser für bestimmte Anwendungen eignet.

2) Transgene Pflanzen, die Nichtstärkekohlenhydratpolymere synthetisieren, oder
5 Nichtstärkekohlenhydratpolymere, deren Eigenschaften im Vergleich zu Wildtyppflanzen ohne genetische Modifikation verändert sind. Beispiele sind Pflanzen, die Polyfructose, insbesondere des Inulin- und Levantyps, produzieren, Pflanzen, die alpha-1,4-Glucane produzieren, Pflanzen, die alpha-1,6-verzweigte alpha-1,4-Glucane produzieren und Pflanzen, die Alternan produzieren.

3) Transgene Pflanzen, die Hyaluronan produzieren.

10 4) Transgene Pflanzen oder Hybridpflanzen wie Zwiebeln mit bestimmten Eigenschaften wie „hohem Anteil an löslichen Feststoffen“ (‘high soluble solids content’), geringe Schärfe (‘low pungency’, LP) und/oder lange Lagerfähigkeit (‘long storage’, LS).

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind

15 Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit veränderten Fasereigenschaften. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Fasereigenschaften verleiht, erhalten werden; dazu zählen:

a) Pflanzen wie Baumwollpflanzen, die eine veränderte Form von Cellulosesynthasegenen enthalten,

20 b) Pflanzen wie Baumwollpflanzen, die eine veränderte Form von rsw2- oder rsw3-homologen Nukleinsäuren enthalten, wie Baumwollpflanzen mit einer erhöhten Expression der Saccharosephosphat-synthase;

c) Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit einer erhöhten Expression der Saccharosesynthase;

25 d) Pflanzen wie Baumwollpflanzen bei denen der Zeitpunkt der Durchlaßsteuerung der Plasmodesmen an der Basis der Faserzelle verändert ist, z. B. durch Herunterregulieren der faserselektiven β -1,3-Glucanase;

e) Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit Fasern mit veränderter Reaktivität, z. B. durch Expression des N-Acetylglucosamintransferasegens, darunter auch nodC, und von Chitinsynthasegenen.

30 Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind

Pflanzen wie Raps oder verwandte Brassica-Pflanzen mit veränderten Eigenschaften der Ölzusammensetzung. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Öleigenschaften verleiht, erhalten werden; dazu zählen:

- 5 a) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem hohen Ölsäuregehalt produziere;
- b) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem niedrigen Linolensäuregehalt produzieren.
- c) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem niedrigen gesättigten Fettsäuregehalt produzieren.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten werden können), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind

- 10 Pflanzen wie Kartoffeln, welche Virus-resistent sind z.B. gegen den Kartoffelvirus Y (Event SY230 und SY233 von Tecnoplant, Argentinien), oder welche resistent gegen Krankheiten wie die Kraut- und Knollenfäule (potato late blight) (z.B. RB Gen), oder welche eine verminderte kälteinduzierte Süße zeigen (welche die Gene Nt-Inh, II-INV tragen) oder welche den Zwerg-Phänotyp zeigen (Gen A-20 Oxidase).

- 15 Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen wie Raps oder verwandte Brassica-Pflanzen mit veränderten Eigenschaften im Samenausfall (seed shattering). Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Eigenschaften verleihen, und umfassen
- 20 Pflanzen wie Raps mit verzögertem oder vermindertem Samenausfall.

Besonders nützliche transgene Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen mit Transformationsevents oder Kombinationen von Transformationsevent, welche in den USA beim Animal and Plant Health Inspection Service (APHIS) of the United States Department of Agriculture (USDA) Gegenstand von erteilten oder anhängigen Petitionen für den nicht-regulierten Status sind. Die Information hierzu ist jederzeit beim APHIS (4700 River Road Riverdale, MD 20737, USA) erhältlich, z.B. über die Internetseite http://www.aphis.usda.gov/brs/not_reg.html. Am Anmeldetag dieser Anmeldung waren beim APHIS die Petitionen mit folgenden Informationen entweder erteilt oder anhängig:

- Petition: Identifikationsnummer der Petition. Die Technische Beschreibung des
- 30 Transformationsevents kann im einzelnen Petitionsdokument erhältlich von APHIS auf der Website über die Petitionsnummer gefunden werden. Diese Beschreibungen sind hiermit per Referenz offenbart.

- Erweiterung einer Petition: Referenz zu einer früheren Petition, für die eine Erweiterung oder Verlängerung beantragt wird.
 - Institution: Name der die Petition einreichenden Person.
 - Regulierter Artikel: die betroffenen Pflanzenspecies.
- 5 – Transgener Phänotyp: die Eigenschaft („Trait“), die der Pflanze durch das Transformationsevent verliehen wird.
- Transformationsevent oder -linie: der Name des oder der Events (manchmal auch als Linie(n) bezeichnet), für die der nicht-regulierte Status beantragt ist.
 - APHIS Dokumente: verschiedene Dokumente, die von APHIS bzgl. der Petition
- 10 veröffentlicht worden oder von APHIS auf Anfrage erhalten werden können.

Besonders nützliche transgene Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen mit einem oder mehreren Genen, die für ein oder mehrere Toxine kodieren, sind die transgenen Pflanzen, die unter den folgenden Handelsbezeichnungen angeboten werden: YIELD GARD® (zum Beispiel Mais, Baumwolle, Sojabohnen), KnockOut® (zum Beispiel Mais), BiteGard® (zum Beispiel Mais), BT-Xtra® (zum Beispiel Mais), StarLink® (zum Beispiel Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle), Nucotn 33B® (Baumwolle), NatureGard® (zum Beispiel Mais), Protecta® und NewLeaf® (Kartoffel). Herbizidtolerante Pflanzen, die zu erwähnen sind, sind zum Beispiel Maissorten, Baumwollsorten und Sojabohnensorten, die unter den folgenden Handelsbezeichnungen angeboten werden: Roundup Ready® (Glyphosatetoleranz, zum Beispiel Mais, Baumwolle, Sojabohne), Liberty Link® (Phosphinotricintoleranz, zum Beispiel Raps), IMI® (Imidazolinontoleranz) und SCS® (Sylfonylharnstofftoleranz), zum Beispiel Mais. Zu den herbizidresistenten Pflanzen (traditionell auf Herbizidtoleranz gezüchtete Pflanzen), die zu erwähnen sind, zählen die unter der Bezeichnung Clearfield® angebotenen Sorten (zum Beispiel Mais).

Die nachstehenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

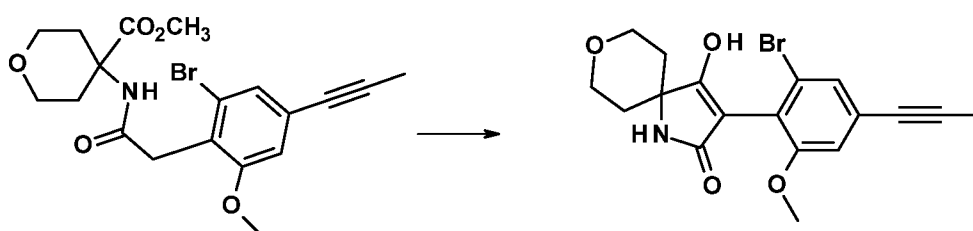
A. Chemische Beispiele

Bei der Auswertung von NMR-Signalen werden folgende Abkürzungen verwendet:

s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett), m
5 (Multiplett), mc (Multiplett centered). Das verwendete Lösungsmittel wird jeweils in der Tabelle mit
angegeben.

Beispiel 1.1.01:

3-[2-Brom-6-methoxy-4-(prop-1-in-1-yl)phenyl]-4-hydroxy-8-oxa-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-on



10

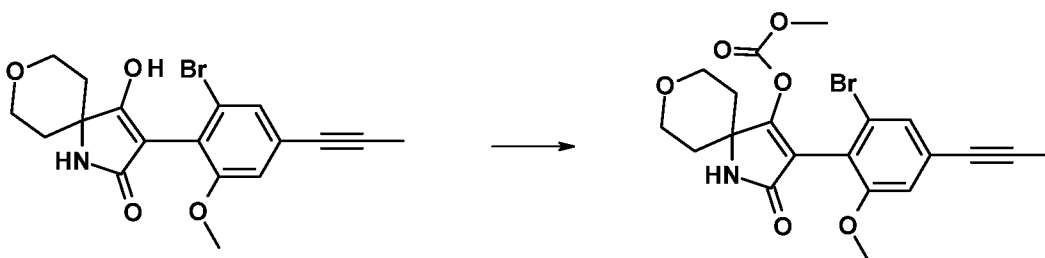
Zu 1.95 g (4.59 mmol) Methyl-4-{2-[2-brom-6-methoxy-4-(prop-1-in-1-yl)phenyl]acetamido} tetrahydro-2H-pyran-4-carboxylat in 40 ml DMF wurden innerhalb von 30 min bei

Raumtemperatur eine Lösung von 1.16 g (10 mmol) Kalium-t-butylat in 70 ml DMF langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde

15 anschließend vorsichtig auf eine Eis-/Wassermischung gegeben und mit 2N Salzsäure auf pH 4 angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und durch Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigester) gereinigt. Man erhielt 0.96 g (51 %) der gewünschten Titelverbindung.

Beispiel 1.1.02:

20 3-[2-Brom-6-methoxy-4-(prop-1-in-1-yl)phenyl]-2-oxo-8-oxa-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylmethyl-carbonat

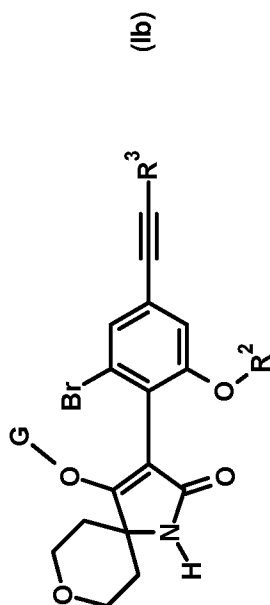


123.0 mg (0.31 mmol) 3-[2-Brom-6-methoxy-4-(prop-1-in-1-yl) phenyl]-4-hydroxy-8-oxa-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-on (Beispielverbindung 1.1.01) wurden mit 2 ml Triethylamin in 10 ml

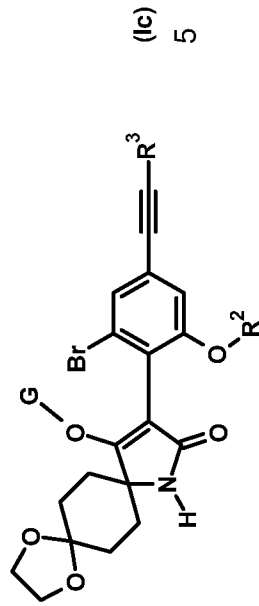
25 Dichlormethan vorgelegt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend tropfte man 33 mg

- (0.32 mmol) Chlorameisensäuremethylester in 3 ml Dichlormethan langsam zu und ließ anschließend über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Danach wurde in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2 x 10 ml Wasser gewaschen, getrocknet (Magnesiumsulfat) und das Lösemittel abdestilliert. Nach Chromatographie an Kieselgel
- 5 (Essigsäuremethylester/Hexan) erhielt man 102 mg (69%) der Titelverbindung.

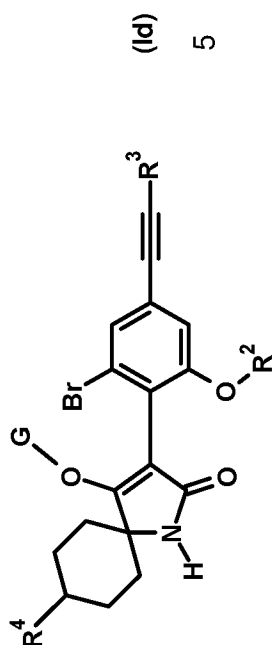
In Analogie zu den obigen Beispielen sowie gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen des Typs **(Ib)-(Id)**:



Beispiel Nr.	R ²	R ³	G	¹ H-NMR (400 MHz, δ in ppm)
1.1.01	Me	Me	H	d6-DMSO: δ = 1.29 (mc, 2H), 2.04 (mc, 2H), 2.06 (s, 3H), 3.65-3.72 (s, 3H und mc, 2H), 3.82 (mc, 2H), 6.98 und 7.20 (je s, je 1H),
1.1.02	Me	Me	-C(O)OMe	CDCl ₃ : δ = 1.60 (mc, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.23 (mc, 2H), 3.60 (mc, 2H), 3.66 und 3.78 (je s, je 3H), 6.88 und 7.28 je s, je 1H)
1.1.03	Me	Me	-C(O)OEt	CDCl ₃ : δ = 1.18 (t, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.22 (mc, 2H), 3.59 (mc, 2H), 3.76 (s, 3H), 4.03-4.19 (m, 4H), 6.88 und 7.25 (je s, je 1H)
1.1.04	Me	Me	- C(O)CHMe ₂	CDCl ₃ : δ = 1.11 (d, 6H), 1.55-1.62 (m, 2H), 2.03 (s, 3H), 2.63 (hept., 1H), 3.60 (mc, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.05 (mc, 2H), 6.88 und 7.22 (je s, je 1H)



Beispiel-Nr.	R ²	R ³	G	¹ H-NMR (400 MHz, δ in ppm)
1.2.01	Me	Me	-C(O)OEt	CDCl ₃ : δ = 1.16 (t, 3H), 1.72 (mc, 4H), 1.90 (mc, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.23 (mc, 2H), 2.23 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 4.00 (mc, 4H), 4.05 (q, 2H), 6.87 und 7.25 (je s, je 1H)
1.2.02	Me	Me	-C(O)CHMe ₂	CDCl ₃ : δ = 1.08 und 1.10 (je d, Σ 6H), 1.65-1.80 (m, 4H), 1.85-1.97 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.03-2.23 (m, 2H), 2.65 (hept, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.99 (mc, 4H), 6.87 und 7.23 (je s, je 3H)
1.2.03	Me	Me	H	d6-DMSO: δ = 1.40 (mc, 2H), 1.70 (mc, 2H), 1.85 (mc, 2H), 1.85 (mc, 2H), 2.00-2.10 (m, 5H), 3.65-3.70 (m, 3H), 3.90 (s, 4H), 6.95 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 8.10 (s, br, 1H), 10.85 (s, 1H)

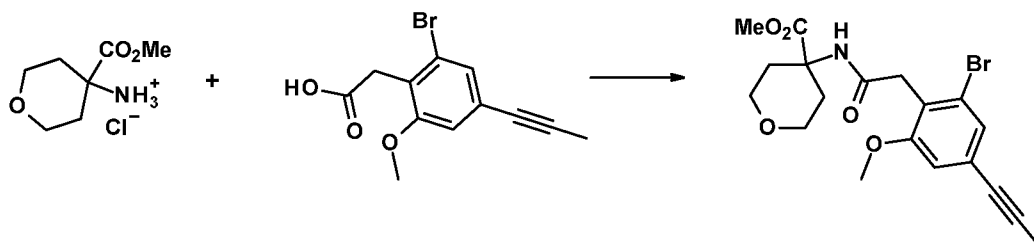


Beispiel Nr.	R ²	R ³	R ⁴	G	¹ H-NMR (400 MHz, δ in ppm)
1.3.01	Me	Me	-OCH ₂ CH=CH ₂	H	d6-DMSO: δ = 1.47-1.61 (m, 4H), 1.83 und 1.96 (je mc, je 2H), 2.07 (s, 3H), 3.29 (mc, 1H), 3.69 (s, 3H), 4.01 (mc, 2H), 5.12 und 5.25 (je d, je 1H), 5.83-5.95 (m, 1H), 6.97 und 7.19 (je s, je 1H)
1.3.02	Me	Me	-OCH ₂ CH=CH ₂	-C(O)OMe	CDCl ₃ : δ = 1.93 (mc, 2H), 2.02 (s, 3H), 2.19 (mc, 2H), 3.28 (mc, 1H), 3.62 und 3.70 (je s, je 3H), 4.04 (mc, 2H), 5.19 und 5.29 (je d, je 1H), 5.87-5.98 (m, 1H), 6.89 und 7.25 (je s, je 1H)
1.3.03	Me	Me	-OCH ₂ CH=CH ₂	-C(O)OEt	CDCl ₃ : δ = 1.17 (t, 3H), 1.39 (mc, 2H), 1.74-1.83 (m, 2H), 1.92 (mc, 2H), 2.02 (s, 3H), 3.39 (mc, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.05 (q, 2H), 5.19 und 5.28 (je d, je 1H), 5.88-5.98 (m, 1H), 6.87 und 7.25 (je s, je 1H)

Beispiel Nr.	R ²	R ³	R ⁴	G	¹ H-NMR (400 MHz, δ in ppm)
1.3.04	Me	Me	-OCH ₂ CH=CH ₂	-C(O)CHMe ₂	CDCl ₃ : δ = 1.07 und 1.09 (je d, Σ 6H), 1.42 (mc, 2H), 2.02 (s, 3H), 2.19 (mc, 2H), 2.61 (hept, 1H), 3.37 (mc, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.05 (mc, 2H), 5.19 und 5.29 (je d, je 1H), 5.88-5.98 (m, 1H), 6.87 und 7.21 (je s, je 1H)
1.3.05	Me	Me	-OCH ₂ CH ₂ OMe	H	d6-DMSO: δ = 1.38-1.60 (m, 4H), 2.04 (s, 3H), 3.23 (mc, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.42 und 3.54 (je mc, je 2H), 3.68 (s, 3H), 6.98 und 7.20 (je s, je 1H)
1.3.06	Me	Me	-OCH ₂ CH ₂ OMe	-C(O)OMe	CDCl ₃ : δ = 1.78 und 1.92 (je mc, je 2H), 2.02 (s, 3H), 2.19 (mc, 2H), 3.38 (mc, 1H), 3.40 (s, 3H), 3.55 (mc, 3H), 3.65 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 6.87 und 7.29 (je s, je 3H)
1.3.07	Me	Me	-OCH ₂ CH ₂ OMe	-C(O)OEt	CDCl ₃ : δ = 1.15 (t, 3H), 1.41 (mc, 2H), 1.79 und 1.92 (je mc, je 2H), 2.03 (s, 3H), 2.20 (mc, 2H), 3.38 (mc, 1H), 3.40 (s, 3H), 3.55 und 3.65 (je mc, je 3H), 3.68 (s, 3H), 4.05 (t, 2H), 6.88 und 7.29 (je s, je 1H)
1.3.08	Me	Me	-OCH ₂ CH ₂ OMe	-C(O)Me	CDCl ₃ : δ = 2.05 und 2.10 (je s, je 3H), 2.18 (mc, 2H), 3.37 (mc, 1H), 3.40 (s, 3H), 3.55 und 3.65 (je mc, je 2H), 3.79 (s, 3H), 6.88 und 7.29 (je s, je 1H)
1.3.09	Me	Me	-O ⁱ Pr	H	d6-DMSO: δ = 1.08 (d, 6H), 1.35-1.60 (m, 4H), 1.85 (mc, 4H), 2.06 (s, 3H), 3.30 (mc, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.71 (hept, 1H), 6.98 und 7.20 (je s, je 1H)
1.3.11	Me	Me	-O ⁱ Pr	-C(O)OMe	CDCl ₃ : δ = 1.18 (d, 6H), 1.40, 1.78 und 1.91 (je mc, je 2H), 2.03 (s, 3H), 2.10 (mc, 2H), 3.38 (mc, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.72 (hept, 1H), 3.78 (s, 3H), 6.88 und 7.28 (je s, je 1H)

Beispiel Nr.	R ²	R ³	R ⁴	G	¹ H-NMR (400 MHz, δ in ppm)
1.3.12	Me	Me	-O ⁱ Pr	-C(O)OEt	CDCl ₃ : δ = 1.15 (t, 3H), 1.78 und 1.94 (je mc, je 2H), 2.05 (s, 3H), 3.38 (mc, 1H), 3.74 (hept, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.04 (q, 2H), 6.87 und 7.28 (je s, je 1H)

Herstellung von Ausgangsmaterialien

Methyl-4-{2-[2-brom-6-methoxy-4-(prop-1-in-1-yl)phenyl]acetamido}tetrahydro-2H-pyran-4-carboxylat

5

2.00 g (7.05 mmol) [2-Brom-6-methoxy-4-(prop-1-in-1-yl)phenyl]essigsäure wurden in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit einem Tropfen DMF versetzt. Man gab 1,79 g (14.1 mmol) Oxalylchlorid hinzu und erhitze bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluss zum Sieden. Anschließend engte man die Reaktionslösung ein, versetzte noch zweimal mit je 30 ml Dichlormethan und engte erneut bis zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in 20 ml Dichlormethan gelöst und langsam zu einer Lösung von 1.38 g (7.05 mmol) Methyl-4-aminotetrahydro-2H-pyran-4-carboxylat-Hydrochlorid (CAS Registry Nummer 199330-66-0) sowie 4 ml Triethylamin in 20 ml Dichlormethan innerhalb von 20 Min. zugetropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde mit 30 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, Ethylacetat/n-Heptan) erhielt man 205 g (63%) der gewünschten Vorstufe.

10

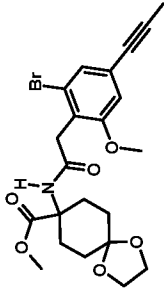
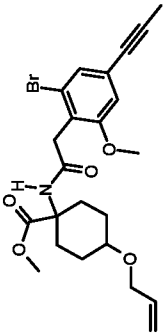
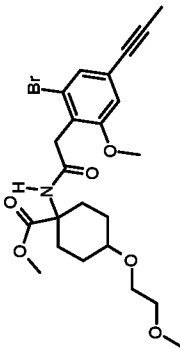
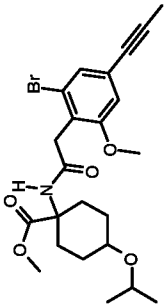
15

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.82-1.90 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 2.09-2.17 (m, 2H), 3.43 (mc, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.72-3.79 (m, 2H), 3.80 (s, 2H), 3.86 (s, 3H), 6.90 und 7.29 (je s, je 1H)

20

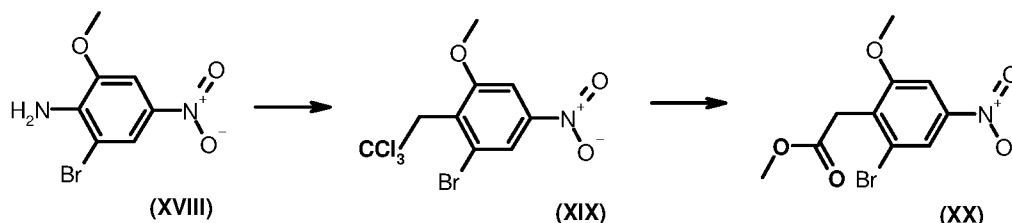
25

In Analogie zu diesem Beispiel sowie gemäß der allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen:

Verbindung	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
	δ = 1.35 (mc, 1H), 1.50 (mc, 1H), 1.65 (mc, 1H), 1.85 (mc, 1H), 1.95 (mc, 2H), 2.00-2.20 (m, 5H), 3.15 (d, 2H), 3.65 (s, 3H), 3.75 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.90 (s, 2H), 5.60 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)
	δ = 1.40 (mc, 2H), 1.70-1.82 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.09-2.18 (m, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.91 (mc, 2H), 5.14 und 5.28 (2 x d, je 1H), 5.90 (mc, 1H), 6.88 (s, 1H); 7.25 (s, 1H)
	δ = 2.06 (s, 3H), 2.06-2.10 (m, 2H), 3.28 (mc, 1H), 3.37 (s, 3H), 3.52 und 3.60 (je mc, je 2H), 3.78 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 6.87 und 7.27 (je s, je 1H)
	δ = 1.12 (d, 6H), 1.70-1.96 (m, 4H), 2.06 (s, 3H), 2.10 (mc, 2H), 3.31 (mc, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.68 (hept, 1H), 3.78 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 6.88 und 7.25 (je s, je 1H)

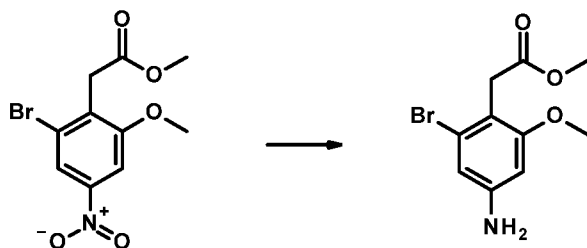
Herstellung von (2-Brom-4-ethinyl-6-methoxyphenyl)essigsäure

Schritt 1: Methyl-(2-brom-6-methoxy-4-nitrophenyl)acetat



- 1.547 g (15.0 mmol) tert-Butylnitrit und 1.842 g (13.7 mmol) Kupfer(II)-chlorid wurden in 7.8 ml Acetonitril suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dann wurden 16.48 g (170 mmol) Vinylidenchlorid langsam zugetropft und auf Raumtemperatur kommen gelassen. Anschließend wurden 2.470 g (10 mmol) 2-Brom-6-methoxy-4-nitroanilin (CAS Registry Nummer 16618-66-9), gelöst in 10 ml Acetonitril und 25 mL Aceton, langsam zugetropft. Es wurde bei Raumtemperatur nachgerührt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Unter Eiskühlung wurde langsam auf 2 ml 10%ige wäßrige Salzsäure gegeben, mit Ethylacetat extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 3.636 g eines Rohprodukts (1-Brom-3-methoxy-5-nitro-2-(2,2,2-trichlorethyl)benzol), welches noch Kupfersalze enthielt und direkt in der folgenden Reaktion eingesetzt wurde.
- 3.636 g (10.0 mmol) dieses Zwischenproduktes wurden in 10 ml Methanol gelöst und langsam mit 10 ml (54.4 mol) 30%iger methanolischer Natriummethanolat-Lösung versetzt, wobei eine Wärmeentwicklung auftrat. Anschließend wurde 12 h lang unter Rückfluß erhitzt. Man versetzte vorsichtig mit 1.1 ml konzentrierter Schwefelsäure, erhitze 1 h unter Rückfluß und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet (Magnesiumsulfat) und nach Abdestillieren des Lösungsmittel an Kieselgel mit Hexan/Essigester chromatographiert. Ausbeute 1.45 g (48%) gelbes Öl.
- ¹H-NMR (400 MHz, δ in ppm, CDCl₃): δ = 3.70 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.96 (s, 2H), 7.70 (s, 1H), 8.10 (s, 1H)

Schritt 2: Methyl-(4-amino-2-brom-6-methoxyphenyl)acetat



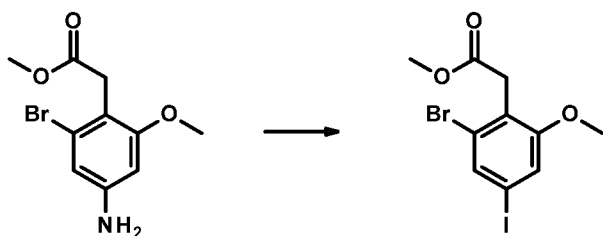
25

1.45 g (4.76 mmol) Methyl-(2-brom-6-methoxy-4-nitrophenyl)acetat wurden in 11 ml Tetrahydro-

furan gelöst und eine Lösung von 2.040 g (38.1 mmol) Ammoniumchlorid in 5.3 ml Wasser sowie 2.494 g (38.1 mmol) Zink zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Man filtrierte, verdünnte das Filtrat mit Wasser und extrahierte mit Ethylacetat, wobei der pH-Wert größer als 7 eingestellt wurde. Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferten 1.30g (99%) der gewünschten Verbindung als orangefarbenes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, δ in ppm, CDCl_3): δ = 3.70 (s, 3H), 3.75 (s, 5H), 6.15 (s, 1H), 6.55 (s, 1H)

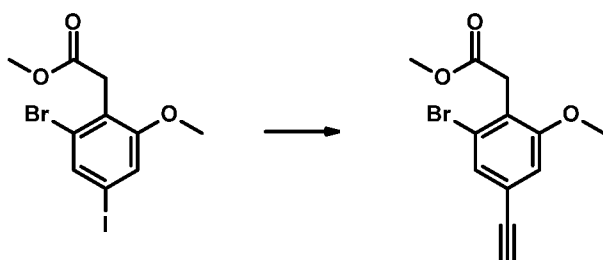
Schritt 3: Methyl-(2-brom-4-iod-6-methoxyphenyl)acetat



Eine Suspension von 1.300 g (4.74 mmol) Methyl-(4-amino-2-brom-6-methoxyphenyl)acetat und 2.706 g (14.2 mmol) p-Toluolsulfonsäure in 19 ml Acetonitril wurde auf 10-15°C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 0.654 g (9.48 mmol) Natriumnitrit und 1.968 g (11.08 mmol) Kaliumiodid in 1.8 ml Wasser versetzt. Nach 10 min wurde auf Raumtemperatur erwärmt und bei 20°C weitere 30 min gerührt. Es wurden 15 ml Wasser zugegeben, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH 8 eingestellt und anschließend noch gesättigte Natriumthiosulfatlösung zugegeben. Nach Extraktion mit Ethylacetat, Trocknen (Natriumsulfat) und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Ethylacetat/Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.005 g (55%) der Iodverbindung als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, δ in ppm, CDCl_3): δ = 3.70 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 7.10 (s, 1H), 7.55 (s, 1H)

Schritt 4: Methyl-(2-brom-4-ethinyl-6-methoxyphenyl)acetat

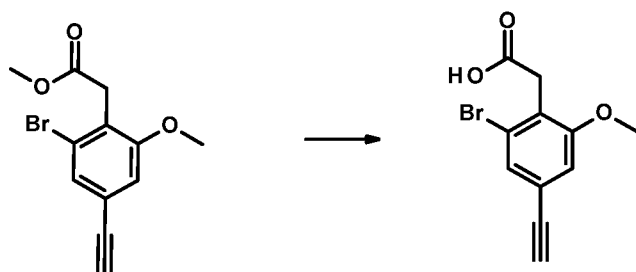


Zu einer Suspension von 2.18 g (5.66 mmol) Methyl-(2-brom-4-iod-6-methoxyphenyl)acetat, 10.77 mg (0.06 mmol) Kupfer(I)-iodid und 39.80 mg (0.057 mmol) Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride in 12 ml Triethylamin wurden 8 ml Dimethylformamid gegeben. Die Lösung wurde mit Argon entgast und mit 610 mg (6.22 mmol) Trimethylsilylacetylen versetzt. Nach erfolgter

Umsetzung des Iodids (LCMS-Kontrolle) wurde mit Wasser und Dichlormethan versetzt und die Phasen getrennt. Nach Trocknen und Einengen wurde ein bräunlicher Rückstand erhalten, der chromatographisch gereinigt wurde. Das so erhaltene gereinigte Trimethylsilylderivat wurde in 10 ml Methanol gelöst, mit 1.56 g (11.31 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und 2 h nachgerührt. Die Lösung wurde mit Wasser und Ethylacetat versetzt, abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen (Natriumsulfat), Abdestillieren des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstand an Kieselgel (Ethylacetat/Hexan) lieferte 883 mg (55%) des gewünschten Produkts.

¹H-NMR (400 MHz, δ in ppm, CDCl₃): δ = 3.10 (s, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 6.90 (s, 1H), 7.35 (s, 1H)

Schritt 5: (2-Brom-4-ethinyl-6-methoxyphenyl)essigsäure

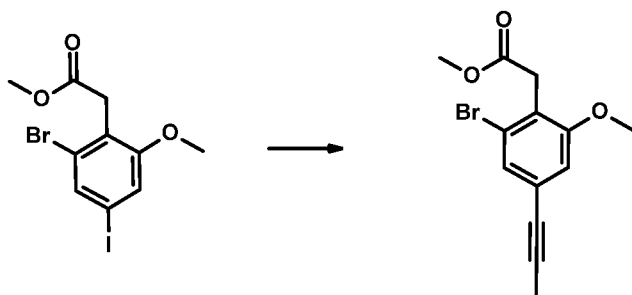


Zu einer Lösung von 0.88 g (3.12 mmol) Methyl-(2-brom-4-ethinyl-6-methoxyphenyl)acetat in 5 ml Methanol und 2 ml Wasser wurden bei Raumtemperatur 0.19 g (7.80 mmol) Lithiumhydroxid gegeben, und die Reaktionsmischung 48 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend weitere 0.19 g (7.80 mmol) Lithiumhydroxid zugegeben und weitere 48 h weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt und mit 10 ml Wasser versetzt, mit 2N Salzsäure auf pH=1 angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert. Waschen mit Wasser, Trocknen (Magnesiumsulfat) und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte 0.82 g (97%) des gewünschten Produkts.

¹H-NMR (400 MHz, δ in ppm, d₆-DMSO): δ = 3.70 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.30 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)

Herstellung von (2-Brom-4-(prop-1-in-1-yl)-6-methoxyphenyl)essigsäure

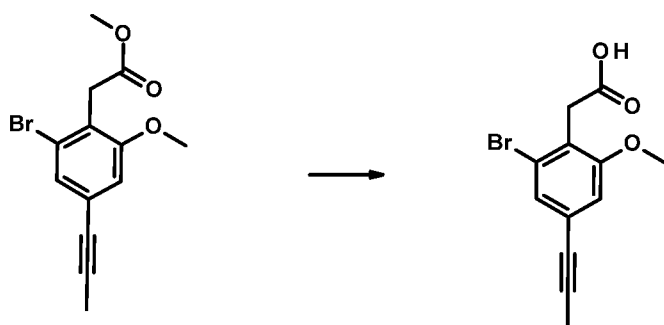
Schritt 1: Methyl-[2-brom-6-methoxy-4-(prop-1-in-1-yl)phenyl]acetat



Zu einer Lösung von 3.50 g (25.7 mmol) trockenem Zinkchlorid und 1.09 g (25.7 mmol) trockenem
 5 Lithiumchlorid in 300 ml entgastem Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C
 unter Rühren tropfenweise 1.5 ml (0.75 mmol) einer 0.5 M Lösung von 1-Propinylmagnesium-
 bromid in Tetrahydrofuran getropft. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1.5 h auf
 Raumtemperatur erwärmt (Lösung 1). 2.8 mg (0.01 mmol) Palladium(II)acetat und 10.6 mg (0.02
 mmol) 1,4-Bis(diphenylphosphino)-butan in 3 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden unter
 10 Stickstoffatmosphäre 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt (Lösung 2). 0.2 g (0.5 mmol) Methyl-
 (2-brom-6-methoxy-4-iodphenyl)acetat wurden in 2 ml trockenem Tetrahydrofuran unter
 Stickstoffatmosphäre gelöst und 30 min bei Raumtemperatur gerührt (Lösung 3). Zu Lösung 1 wurde
 jeweils bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise Lösung 2 und anschließend Lösung 3
 hinzugefügt und diese Mischung 3.5 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur
 15 wurde vorsichtig mit Wasser und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mit Ethylacetat
 extrahiert, die organische Phase getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel abdestilliert.
 Chromatographie an Kieselgel (Essigsäureethylester/Hexan) lieferte 98 mg der gewünschten
 Verbindung (Ausbeute 63 %).

¹H-NMR (400 MHz, δ in ppm, CDCl₃): δ = 1.37 (t, 3H), 2.03 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 4.00
 20 (q, 2H), 6.82 und 7.23 (je s, je 1H)

Schritt 2: (2-Brom-4-(prop-1-in-1-yl)-6-methoxyphenyl)essigsäure



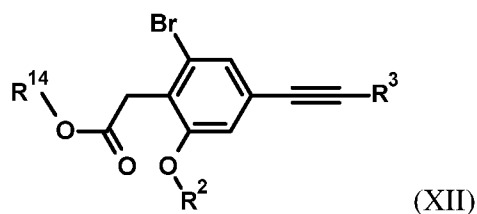
2.10 g (7.06 mmol) Methyl-(2-brom-4-(prop-1-in-1-yl)-6-methoxyphenyl)acetat und 0.86 g

(35.2 mmol) Lithiumhydroxid in 20 ml Methanol und 5 ml Wasser wurden 4 Tage am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde eingengt, mit 30 ml Wasser versetzt, mit 2N Salzsäure auf pH=2 angesäuert und mehrfach mit Ethylacetat extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte 1.88g der gewünschten

5 Phenylelessigsäure.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.05 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.90 (s, 2H), 6.80 (s, 1H), 7.25 (s, 1H)

Analog wurden folgende Verbindungen hergestellt:



R^2	R^3	R^{14}	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, δ in ppm)
Ethyl	Methyl	Methyl	CDCl_3 : δ = 1.37 (t, 3H), 2.03 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 4.00 (q, 2H), 6.81 und 7.25 (je s, je 1H)
Ethyl	Methyl	H	DMSO-d_6 : δ = 1.30 (t, 3H), 2.05 (s, 3H), 3.65 (s, 2H), 4.05 (q, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.20 (s, 1H)

10

B. Formulierungsbeispiele

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

15 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze, 64 Gew. Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew. Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz und Dispergiermittel mischt und in einer Stüftmühle mahlt.

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

25 d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew. Teilen einer Verbindung der Formel

(I) und/oder deren Salze, 75 Gew. Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew. Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man

75 Gew. Teile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze,

5 10 Gew. Teile ligninsulfonsaures Calcium,

5 Gew. Teile Natriumlaurylsulfat,

3 Gew. Teile Polyvinylalkohol und

7 Gew. Teile Kaolin

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

10 als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gew. Teile einer Verbindung der Formel (I) und/oder deren Salze,

5 Gew. Teile 2,2' Dinaphthylmethan 6,6' disulfonsaures Natrium,

2 Gew. Teile oleoymethyltaurinsaures Natrium,

15 1 Gew. Teil Polyvinylalkohol,

17 Gew. Teile Calciumcarbonat und

50 Gew. Teile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt

und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und

20 trocknet.

C. Biologische Beispiele

1. Herbizide Wirkung bzw. Kulturpflanzenverträglichkeit im Voraufbau

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) oder als Emulsionskonzentrate (EC) formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden dann als wässrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha unter Zusatz von 0,2% Netzmittel auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Testpflanzen gehalten. Die visuelle Bonitur der Schäden an den

30 Versuchspflanzen erfolgt nach einer Versuchszeit von 3 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100% Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 %

Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Unerwünschte Pflanzen / Weeds:

ALOMY: *Alopecurus myosuroides* SETVI: *Setaria viridis*

AMARE: *Amaranthus retroflexus* AVEFA: *Avena fatua*

5 CYPES: *Cyperus esculentus* ECHCG: *Echinochloa crus-galli*

LOLRI: *Lolium rigidum* STEME: *Stellaria media*

VERPE: *Veronica persica* VIOTR: *Viola tricolor*

POLCO: *Polygonum convolvulus* ABUTH: *Abutilon theophrasti*

HORMU: *Hordeum murinum* DIGSA: *Digitaria sanguinalis*

10 1. Voraufbauwirksamkeit

Wie die Ergebnisse aus der Tabelle 1 zeigen, weisen erfindungsgemäße Verbindungen eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf.

Beispielsweise zeigen die Verbindungen bei einer Aufwandmenge von 80 g/ha jeweils eine 90-100%-ige Wirkung gegen *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium rigidum* und *Setaria viridis*. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb

15 im Voraufbauverfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

Tabelle 1: Voraufbauwirkung bei 80 g/ha

Beispiel-nummer	Dosierung [g/ha]	ALOMY	AVEFA	DIGSA	ECHCG	LOLRI	SETVI
1.2.03	80	100	100	100	100	100	100
1.3.09	80	100	100	100	90	100	100
1.3.07	80	100	100	100	100	100	100
1.3.03	80	100	90	100	100	100	100
1.3.06	80	100	100	100	100	100	100
1.3.01	80	100	100	100	90	100	100
1.3.02	80	100	90	100	100	100	100
1.3.04	80	90	90	100	100	100	100
1.3.05	80	100	90	100	100	100	100
1.3.12	80	100	80	100	100	100	100
1.3.11	80	100	90	100	100	100	100

1.2.01	80	90	100	100	100	100	100
1.1.02	80	90	80	100	80	100	100
1.1.01	80	90	100	100	100	100	100
1.3.08	80	100	90	100	100	100	100

2. Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2 bis 3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) oder als Emulsionskonzentrate (EC) formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden dann als wässrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha unter Zusatz von 0,2% Netzmittel auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100% Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Unerwünschte Pflanzen / Weeds:

ALOMY:	<i>Alopecurus myosuroides</i>	SETVI:	<i>Setaria viridis</i>
AMARE:	<i>Amaranthus retroflexus</i>	AVEFA:	<i>Avena fatua</i>
CYPES:	<i>Cyperus esculentus</i>	ECHCG:	<i>Echinochloa crus-galli</i>
LOLRI:	<i>Lolium rigidum</i>	STEME:	<i>Stellaria media</i>
VERPE:	<i>Veronica persica</i>	VIOTR:	<i>Viola tricolor</i>
POLCO:	<i>Polygonum convolvulus</i>	ABUTH:	<i>Abutilon theophrasti</i>
HORMU:	<i>Hordeum murinum</i>	DIGSA:	<i>Digitaria sanguinalis</i>

Wie die Ergebnisse aus den Tabellen 2 bis 4 zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine gute herbizide Nachauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und

Unkräutern auf.

Tabelle 2: Nachauflaufwirkung gegen ALOMY, ECHCG, LOLRI und SETVI

Beispiel-Nummer	Dosierung [g/ha]	ALOMY	ECHCG	LOLRI	SETVI
1.3.04	80	90	100	100	100
1.3.01	80	100	100	100	100
1.2.03	80	90	100	100	100
1.1.01	80	100	100	100	100
1.2.01	80	100	100	100	100
1.1.02	80	100	100	100	100
1.3.03	80	100	100	100	100
1.3.02	80	100	90	80	100
1.1.03	80	80	100	100	100

Tabelle 3: Nachauflaufwirkung gegen DIGSA

Beispiel-nummer	Dosierung [g/ha]	DIGSA
1.3.04	80	100
1.3.01	80	100
1.2.03	80	100
1.1.01	80	100
1.1.02	80	100
1.3.03	80	100
1.3.02	80	100
1.1.03	80	100
1.1.04	80	100

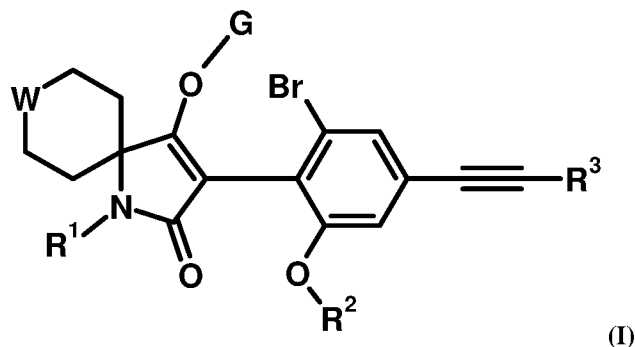
Tabelle 4: Nachauflaufwirkung gegen HORMU

Beispiel- nummer	Dosierung [g/ha]	HORMU
1.3.04	80	100
1.3.01	80	100
1.2.03	80	100
1.1.01	80	100
1.2.01	80	100

Beispielsweise zeigen die Verbindungen in Tabelle 2-4 bei einer Aufwandmenge von 80 g/ha jeweils eine 80 - 100%-ige Wirkung gegen *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis*,
5 *Lolium multiflorum*, *Digitaria sanguinalis* und *Hordeum murinum*. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb im Nachauflaufverfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

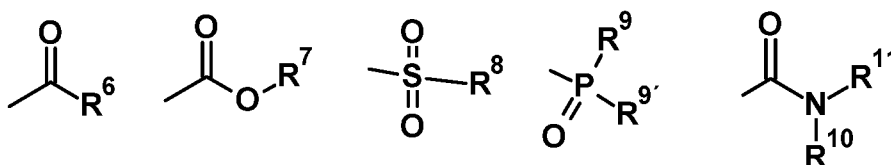
Patentansprüche

1. Spirocyclopentylpyrrolin-2-one der allgemeinen Formel (I),



(I)

- W Sauerstoff, die Gruppe $S(O)_n$ oder eine Gruppe CR^4R^5 bedeutet;
- 5 R^1 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_6) -Halogenalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_1-C_6) -Alkoxy oder (C_1-C_6) -Halogenalkoxy bedeutet;
- R^2 (C_1-C_6) -Alkyl oder (C_1-C_6) -Halogenalkyl bedeutet;
- R^3 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl oder Halogen bedeutet;
- 10 R^4 (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_3-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy- (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy oder (C_2-C_6) -Halogenalkenyloxy bedeutet;
- R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder
- 15 R^4 und R^5 bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ketogruppe oder einen spirocyclischen (C_3-C_7) -Cycloalkyl- oder (C_5-C_7) -Cycloalkenyl-Ring, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Ringkohlenstoffe durch Sauerstoffatome ersetzt sein können und der gegebenenfalls ein- bis zweifach und unabhängig voneinander mit (C_1-C_2) -Alkyl oder (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert sein kann;
- 20 n 0, 1 oder 2 bedeutet;
- G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet; wobei
- L einer der folgenden Reste



ist, worin

- 25 R^6 (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_3) -Alkoxy- (C_2-C_4) -Alkyl bedeutet;

- R⁷ (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;
- R⁸ ein unsubstituiertes Phenyl oder ein einfach oder mehrfach mit Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl bedeutet;
- 5 R⁹, R^{9'} unabhängig voneinander Methoxy oder Ethoxy bedeuten;
- R¹⁰, R¹¹ jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Phenyl bedeuten oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, oder gemeinsam einen gesättigten 5-, 6-, oder 7-gliedrigen Heterozyklus mit einem Sauerstoff- oder Schwefelatom bilden,
- 10 E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion bedeutet, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen (C₁-C₁₀)-Alkyl oder (C₃-C₇)-Cycloalkyl ersetzt sein können, wobei diese unabhängig voneinander jeweils ein- oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy substituiert oder
- 15 durch ein- oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein können; ein cyclisches sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder heteroaliphatisches Ammoniumion bedeutet, beispielsweise jeweils Morpholinium, Thiomorpholinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, oder jeweils protoniertes 1,4-Diazabicyclo[1.1.2]octane (DABCO) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]undec-7-en (DBU); ein heteroaromatisches Ammoniumkation
- 20 bedeutet, beispielsweise jeweils protoniertes Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, Collidin, Pyrrol, Imidazol, Chinolin, Chinoxalin, 1,2-Dimethylimidazol, 1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat oder weiterhin auch für ein Trimethylsulfoniumion stehen kann.
- 25 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin die Reste folgende Bedeutungen aufweisen:
- W Sauerstoff, die Gruppe S(O)_n oder eine Gruppe CR⁴R⁵ bedeutet;
- 30 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Halogenalkoxy bedeutet;
- R² (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl bedeutet;
- R³ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder Halogen bedeutet;
- R⁴ (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-Alkoxy,

(C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-Alkoxy, (C₂-C₄)-Alkenyloxy oder (C₂-C₄)-Halogenalkenyloxy bedeutet;

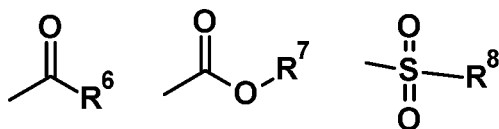
R⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder

5 R⁴ und R⁵ bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ketogruppe oder einen spirocyclischen (C₃-C₇)-Cycloalkyl- oder (C₅-C₇)-Cycloalkenyl-Ring, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Ringkohlenstoffe durch Sauerstoffatome ersetzt sein können und der gegebenenfalls ein- bis zweifach und unabhängig voneinander mit (C₁-C₂)-Alkyl oder (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert sein kann;

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

10 G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet, wobei

L einer der folgenden Reste



ist, worin

R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₂-C₄)-Alkyl bedeutet;

15 R⁷ (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;

R⁸ ein unsubstituiertes Phenyl oder ein einfach oder mehrfach mit Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl bedeutet;

20 E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls, ein Magnesium-Halogen-Kation oder ein Ammoniumion bedeutet, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene Reste aus den Gruppen (C₁-C₁₀)-Alkyl oder (C₃-C₇)-Cycloalkyl ersetzt sein können, wobei diese unabhängig voneinander jeweils ein- oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy substituiert oder
25 durch ein- oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein können.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Reste folgende Bedeutungen aufweisen:

W Sauerstoff oder eine Gruppe CR⁴R⁵ bedeutet;

30 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Cyclopropyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl bedeutet;

R² (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl bedeutet;

R^3 Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, Cyclopropyl oder Halogen bedeutet;
 R^4 (C₁-C₂)-Alkyl, Cyclopropyl, (C₃-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₂)-Alkoxy (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₂)-Alkoxy, (C₂-C₄)-Alkenyloxy oder (C₂-C₄)-Halogenalkenyloxy bedeutet;

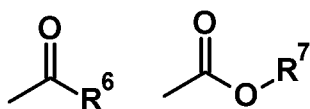
5 R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder

R^4 und R^5 bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ketogruppe oder einen spirocyclischen (C₅-C₇)-Cycloalkyl- oder (C₅-C₇)-Cycloalkenyl-Ring, bei dem gegebenenfalls ein oder zwei Ringkohlenstoffe durch Sauerstoffatome ersetzt sein können und der gegebenenfalls ein- bis zweifach und unabhängig voneinander mit Methyl oder

10 Methoxy substituiert sein kann;

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet, wobei

L einer der folgenden Reste



ist, worin

15 R^6 (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₂-C₄)-Alkyl bedeutet;

R^7 (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;

E ein Alkalimetallion, ein Ionenäquivalent eines Erdalkalimetalls, ein Ionenäquivalent Aluminium, ein Ionenäquivalent eines Übergangsmetalls oder ein Magnesium-Halogen-Kation bedeutet.

20 4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 3, worin die Reste folgende Bedeutungen aufweisen:

W Sauerstoff oder eine Gruppe CR^4R^5 bedeutet;

R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet;

R^2 Methyl oder Ethyl bedeutet;

25 R^3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor oder Brom bedeutet;

R^4 Methyl, Ethyl, n-Propoxy, i-Propoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy oder Allyloxy bedeutet;

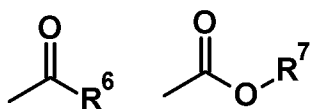
R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet; oder

R^4 und R^5 bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen

30 Dioxolanring;

G Wasserstoff, eine abspaltbare Gruppe L oder ein Kation E bedeutet, wobei

L einer der folgenden Reste



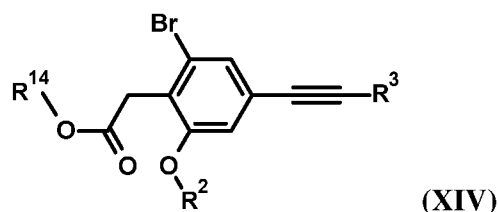
ist, worin

R^6 Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl bedeutet;

R^7 Methyl oder Ethyl bedeutet;

5 E ein Natriumion oder ein Kaliumion bedeutet.

5. Verbindungen der Formel (XIV), worin die Reste folgende Bedeutungen aufweisen:

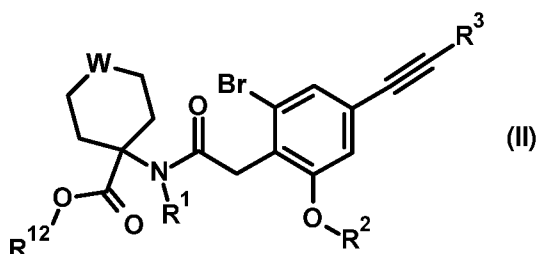


R^2 ist Methyl, Ethyl;

R^3 ist Chlor, Brom, Difluormethyl, Trifluormethyl;

10 R^{14} ist H, Methyl.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, indem eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



15 in welcher R^1 , R^2 , R^3 und W die oben angegebene Bedeutung haben, und R^{12} für Alkyl, bevorzugt für Methyl oder Ethyl steht, gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, mit einer geeigneten Base unter formaler Abspaltung der Gruppe $R^{12}OH$ cyclisiert wird.

7. Agrochemisches Mittel, enthaltend a) mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definiert, und b) im Pflanzenschutz übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

20

8. Agrochemisches Mittel, enthaltend

a) mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definiert,

b) einen oder mehrere von Komponente a) verschiedene agrochemische Wirkstoffe, und optional

c) im Pflanzenschutz übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- 5 9. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen oder zur Wachstumsregulierung von Pflanzen, wobei eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definiert, auf die Pflanzen, das Saatgut oder die Fläche, auf der die Pflanzen wachsen, appliziert wird.
- 10 10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definiert, als Herbizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren.
11. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die Verbindungen der Formel (I) oder ein agrochemisch akzeptables Salz davon zur Bekämpfung von Schadpflanzen oder zur Wachstumsregulierung in Pflanzenkulturen eingesetzt werden.
- 15 12. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die Kulturpflanzen transgene oder nicht transgene Kulturpflanzen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/056205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C07D 209/96*(2006.01)i; *A01N 43/38*(2006.01)i; *C07C 57/30*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; A01N; C07C

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010261608 A1 (FISCHER REINER [DE] ET AL) 14 October 2010 (2010-10-14)	1-4,6-12
Y	abstract; claims; pages 36-37, paragraph [0655]: compounds I-a-37, I-a-40, I-a-46, I-a-59, I-a-62.	1-4,6-12
A		5
Y	WO 2015032702 A1 (SYNGENTA LTD [GB]) 12 March 2015 (2015-03-12)	1-4,6-12
A	cited in the application title; abstract; claims; pages 132-133: compounds A122, A128.	5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2020

Date of mailing of the international search report

02 April 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Weisbrod, Thomas

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/056205

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2010261608	A1	14 October 2010	AU	2009321813	A1	23 June 2011
				CA	2745006	A1	10 June 2010
				CL	2011001275	A1	30 September 2011
				CN	102239145	A	09 November 2011
				CO	6361850	A2	20 January 2012
				CR	20110295	A	29 September 2011
				CU	20110124	A7	31 January 2012
				DO	P2011000162	A	30 June 2011
				EC	SP11011092	A	30 June 2011
				EP	2373619	A1	12 October 2011
				ES	2523345	T3	25 November 2014
				HN	2011001445	A	10 December 2012
				JP	5684718	B2	18 March 2015
				JP	2012510482	A	10 May 2012
				KR	20110095912	A	25 August 2011
				MA	32835	B1	01 November 2011
				SG	171827	A1	28 July 2011
				TN	2011000284	A1	17 December 2012
				US	2010261608	A1	14 October 2010
				WO	2010063378	A1	10 June 2010
WO	2015032702	A1	12 March 2015	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D209/96 A01N43/38 C07C57/30
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D A01N C07C

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.
X	US 2010/261608 A1 (FISCHER REINER [DE] ET AL) 14. Oktober 2010 (2010-10-14)	1-4,6-12
Y	Zusammenfassung; Ansprüche; Seiten 36-37,	1-4,6-12
A	Absatz [0655]: Verbindungen I-a-37, I-a-40, I-a-46, I-a-59, I-a-62.	5

Y	WO 2015/032702 A1 (SYNGENTA LTD [GB]) 12. März 2015 (2015-03-12)	1-4,6-12
	in der Anmeldung erwähnt	
A	Titel; Zusammenfassung; Ansprüche; Seitern 132-133: Verbindungen A122, A128.	5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. März 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/04/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Weisbrod, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/056205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010261608	A1	14-10-2010	AU 2009321813 A1 23-06-2011
			CA 2745006 A1 10-06-2010
			CL 2011001275 A1 30-09-2011
			CN 102239145 A 09-11-2011
			CO 6361850 A2 20-01-2012
			CR 20110295 A 29-09-2011
			CU 20110124 A7 31-01-2012
			DO P2011000162 A 30-06-2011
			EC SP11011092 A 30-06-2011
			EP 2373619 A1 12-10-2011
			ES 2523345 T3 25-11-2014
			HN 2011001445 A 10-12-2012
			JP 5684718 B2 18-03-2015
			JP 2012510482 A 10-05-2012
			KR 20110095912 A 25-08-2011
			MA 32835 B1 01-11-2011
			SG 171827 A1 28-07-2011
			TN 2011000284 A1 17-12-2012
			US 2010261608 A1 14-10-2010
			WO 2010063378 A1 10-06-2010

WO 2015032702	A1	12-03-2015	KEINE
