

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 1601 72

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/90

A 01 N 43/50

A 01 N 43/40

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2305 057
(31) 155909;155910
155867;155908
155865;262704

(22) 02.06.81
(32) 02.06.80;02.06.80
02.06.80;02.06.80
02.06.80;09.04.81

(44) 11.05.83
(33) US;US
US;US
US;US

(71) siehe (73)
(72) LOS, MARINUS;US;
(73) AMERICAN CYANAMID CO, WAYNE;US;
(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

(54) HERBIZIDE U. DEREN VERWENDUNG

(57) Es werden neue 2-(2-imidazolin-2-yl)-pyridin und -chinolin-Verbindungen enthaltenden herbizide Zusammensetzungen und ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten, einjährigen, mehrjährigen oder perennierenden Pflanzen unter Verwendung dieser Verbindungen beschrieben.

14 549 55

-1-

230506 7

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft neue 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridin und -chinolin-Verbindungen enthaltende herbizide Mittel und die Verwendung dieser Mittel.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es handelt sich um neue Verbindungen, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurden.

Ziel der Erfindung:

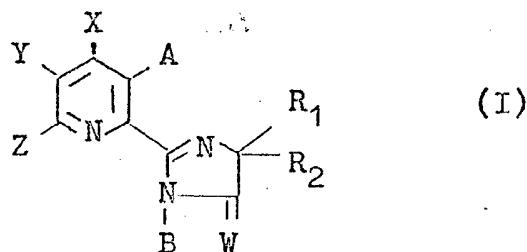
Ziel der Erfindung war die Entwicklung von neuen, selektiv wirkenden Herbiziden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Insbesondere betrifft die Erfindung 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridin- und -chinolin-Verbindungen der folgenden Formel:

230506 7

- 2 -



In dieser Formel stehen

R_1 für C_{1-4} -Alkyl;

R_2 für C_{1-4} -Alkyl oder C_{3-6} -Cycloalkyl; wobei R_1 und R_2 gemeinsam eine gegebenenfalls mit Methyl substituierte C_{3-6} -Cycloalkylgruppe bilden können;

A für COOR_3 , CONHR_6 , CHO , CH_2OH , COCH_3 , COC_6H_5 , CN , CH_3 , $\text{CH}=\text{NOH}$, CH_2COOH , CONHOH , CHR_8OH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,



R_3 für Wasserstoff;

Di-niederalkylimino; Di-niederalkylketimino;

C_{1-12} -Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch eine der folgenden Gruppen: C_{1-3} -Alkoxy, Halogen, Hydroxy, C_{3-6} -Cycloalkyl, Benzyloxy, Furyl, Phenyl, Halogenphenyl, Niederalkylphenyl, Niederalkoxyphenyl, Nitrophenyl, Carboxyl, Niederalkoxycarbonyl, Cyano oder Tri-niederalkylammonium;

C_{3-12} -Alkenyl, gegebenenfalls substituiert durch eine der folgenden Gruppen: C_{1-3} -Alkoxy, Phenyl, Halogen oder Niederalkoxycarbonyl oder durch zwei C_{1-3} -Alkoxygruppen oder durch zwei Halogenatome;

C_{3-6} -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert durch eine oder zwei C_{1-3} -Alkylgruppen;

C_{3-10} -Alkinyl, gegebenenfalls substituiert durch eine oder zwei C_{1-3} -Alkylgruppen; oder

ein Kation steht, ausgewählt aus der Gruppe Alkalimetall, Erdalkalimetall, Mangan, Kupfer, Eisen, Zink, Kobalt, Blei, Silber, Nickel, Ammonium und organisches Ammonium;

R_6 für Wasserstoff, Hydroxyl, C_3 -Alkenyl, C_3 -Alkinyl oder C_{1-4} -Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch eine Hydroxylgruppe oder ein Chloratom;

B für H, COR_4 oder SO_2R_5 , unter der Bedingung, daß, wenn B für COR_4 oder SO_2R_5 steht, der Rest A für eine Gruppe der Formel $COOR_3$ steht (in der R_3 nicht für H und nicht für ein salzbildendes Kation steht) oder für CH_3 oder CN; der Rest W für O steht; und die Reste Y und Z nicht für Alkylamino, Hydroxyl oder Hydroxy-niederalkyl stehen;

R_4 für C_{1-11} -Alkyl, Chlormethyl oder Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch ein Chloratom, eine Nitrogruppe oder eine Methoxygruppe);

R_5 für C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch eine Methylgruppe);

W für O oder S;

R_8 für C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl;

X für Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl oder Methyl, unter der Bedingung, daß, wenn Y und Z gemeinsam einen Ring bilden und die Gruppe -Y-Z- die Struktur $-(CH_2)_n-$ hat, wobei n 3 oder 4 bedeutet, X für Wasserstoff steht; und

Y und Z jeweils für einen Rest aus der folgenden Gruppe stehen: Wasserstoff, Halogen, C_{1-6} -Alkyl, C_{1-4} -Hydroxy-niederalkyl, C_{1-6} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio, Phenoxy, C_{1-4} -Halogenalkyl, Nitro, Cyano, C_{1-4} -Alkylamino, Di-niederalkylamino, C_{1-4} -Alkylsulfonyl oder (gegebenenfalls durch eine C_{1-4} -Alkylgruppe, eine C_{1-4} -Alkoxygruppe oder ein Halogenatom substituiertes) Phenyl; oder wobei Y und Z gemeinsam einen Ring bilden können, wobei die Gruppe -Y-Z- die folgende Struktur hat: $-(CH_2)_n-$, wobei n für 3 oder 4 steht und wobei die Bedingung X = H gilt; oder wobei

- 4 - 230506 7
oder

die Gruppe -Y-Z- die folgende Struktur hat:

L M Q R₇

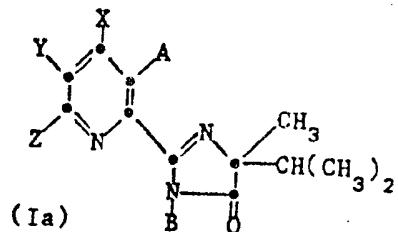
-C=C-C=C-, in der L, M, Q und R₇ jeweils einen Vertreter aus der Gruppe der folgenden Reste bedeuten: Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, NO₂, CN, Phenyl, Phenoxy, Amino, C₁₋₄-Alkylamino, Di-niederalkylamino, Chlorphenyl, Methylphenyl oder Phenoxy (gegebenenfalls substituiert durch eine der Gruppen Cl, CF₃, NO₂ oder CH₃), unter der Bedingung, daß nur einer der Reste L, M, Q oder R₇ für eine Gruppe stehen kann, welche abweicht von Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy; sowie die N-Oxide derselben, falls W für O und A für CN, CH₃ oder COOR₃ steht, vorausgesetzt, daß R₃ nicht ungesättigtes Alkyl sein kann und Y und Z weder für Alkylamino noch für Dialkylamino noch für Alkylthio stehen können;

sowie die optischen Isomeren derselben, falls R₁ und R₂ nicht gleich sind;

sowie die Säureadditionssalze derselben, falls R₃ kein salzbildendes Kation bedeutet.

Bei einer bevorzugten Gruppe von 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridin-Verbindungen der Formel (I) steht R₁ für Methyl; R₂ für Methyl, Äthyl, Isopropyl oder Cyclopropyl; und W für Wasserstoff; und B für Wasserstoff, CO-alkyl-C₁₋₆ oder CO-Phenyl, gegebenenfalls substituiert durch Chlor, Nitro oder Methoxy; und A für COOR₃, CH₂OH oder CHO, wobei R₃ die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat; und X steht für Wasserstoff und Y und Z sind ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Alkoxy, Halogen, Phenyl, Nitro, Cyano, Trifluormethyl oder Methylsulfonyl, oder Y und Z können gemeinsam die Gruppe -(CH₂)₄ bilden.

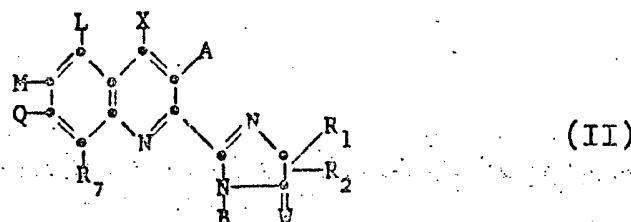
Eine insbesondere bevorzugte Gruppe der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine haben die folgende Formel (Ia)



wobei B für Wasserstoff, CO-alkyl- C_{1-6} oder CO-phenyl steht und wobei A $COOR_3$ bedeutet, worin R_3 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat; und wobei X für Wasserstoff steht und Y und Z jeweils für Wasserstoff, C_{1-6} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Halogen, C_{1-4} -Halogenalkyl oder Phenyl stehen oder wobei Y und Z gemeinsam die Gruppe $-(CH_2)_4-$ bilden können.

Am meisten bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ia), d.h. 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinverbindungen, bei denen B, X, Y und Z jeweils für Wasserstoff stehen und wobei A für $COOR_3$ steht und R_3 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat.

Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinverbindungen haben die Formel (II)



Dabei haben R_1 , R_2 , W, B, A, X, L, M, Q und R_7 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung.

- 6 - 230506 7

Bei den 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinverbindungen der Formel (II) liegen bevorzugte herbizide Mittel dann vor, wenn R_1 für Methyl steht; und R_2 für Methyl, Äthyl, Isopropyl oder Cyclopropyl; und wenn W für Sauerstoff steht; und B für Wasserstoff, CO-alkyl-C_{1-6} oder CO-phenyl , gegebenenfalls substituiert durch ein Chloratom, eine Nitrogruppe oder eine Methoxygruppe; und wenn A für COOR_3 , CH_2OH oder CHO steht und R_3 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat; und wenn X für Wasserstoff steht und L, M, Q und R_7 jeweils ausgewählt sind aus der folgenden Gruppe: Wasserstoff, Halogen, Methoxy, Nitro, Alkyl- C_{1-4} , CF_3 , CN, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NH_2 , SCH_3 oder SO_2CH_3 , vorausgesetzt, daß nur einer der Reste L, M, Q oder R_7 für Nitro, CF_3 , CN, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NH_2 , SCH_3 oder SO_2CH_3 steht.

Besonders bevorzugt sind 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinverbindungen der Formel (II), bei denen X, L und R_7 jeweils für Wasserstoff stehen; und R_1 Methyl bedeutet; R_2 Methyl, Äthyl, Isopropyl oder Cyclopropyl und B ein Wasserstoffatom oder eine COCH_3 -Gruppe und A eine der Gruppen COOR_3 , CH_2OH oder CHO , wobei R_3 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat, darstellen; und wobei W für Sauerstoff steht und M und Q jeweils ausgewählt sind aus der folgenden Gruppe: Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, Nitro, CF_3 , CN, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NH_2 , SCH_3 oder SO_2CH_3 , vorausgesetzt, daß nur einer der Reste M oder Q ein von Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy abweichender Rest ist.

Noch bevorzugter sind 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinverbindungen der Formel (II), in denen R_1 für Methyl steht; R_2 für Isopropyl; W für Sauerstoff; B, X, L, M, Q und R_7 für Wasserstoff; A für COOR_3 , wobei R_3 für C_{1-8} -Alkyl, Wasserstoff, C_{3-8} -Alkenyl, C_{3-8} -Alkinyl, C_{3-6} -Cycloalkyl oder für ein Kation, ausgewählt aus Alkalimetall, Erd-

- 7 - 230506 7

alkalimetall, Mangan, Kupfer, Eisen, Zink, Kobalt, Blei, Silber, Nickel, Ammonium oder aliphatisches Ammonium, steht.

In den obigen Formeln I, Ia und II umfaßt die Bezeichnung "Alkalimetall" vorzugsweise Natrium, Kalium und Lithium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Die Bezeichnung "organisches Ammonium" definiert eine Gruppe mit einem positiv geladenen Stickstoffatom, welches mit 1 bis 4 aliphatischen Gruppen verbunden ist, deren jede 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten kann. Unter den organischen Ammoniumgruppen für die Herstellung der aliphatischen Ammoniumsalze der Imidazolinyl-nicotinsäure-Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden besonders zu nennen: Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium, Tetraalkylammonium, Monoalkenylammonium, Dialkenylammonium, Trialkenylammonium, Monoalkinylammonium, Dialkinylammonium, Trialkinylammonium, Monoalkanolammonium, Dialkanolammonium, Trialkanolammonium, C₅₋₆-Cycloalkylammonium, Piperidinium, Morpholinium, Pyrrolidinium, Benzylammonium und Äquivalente derselben. Die Bezeichnung "Halogen" umfaßt Chlor, Fluor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom besonders bevorzugt sind.

Wie erläutert, betrifft die Erfindung 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinverbindungen und 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinverbindungen sowie deren Verwendung als herbizide Mittel. Diese neuen Pyridin- und Chinolinverbindungen werden durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben, welche sich auf beide Verbindungsgruppen bezieht. Die Formel (II) ist spezieller und betrifft nur 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinoline.

Im folgenden sollen Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen erläutert werden. Viele der nachfolgend be-

- 8 - 230506 7

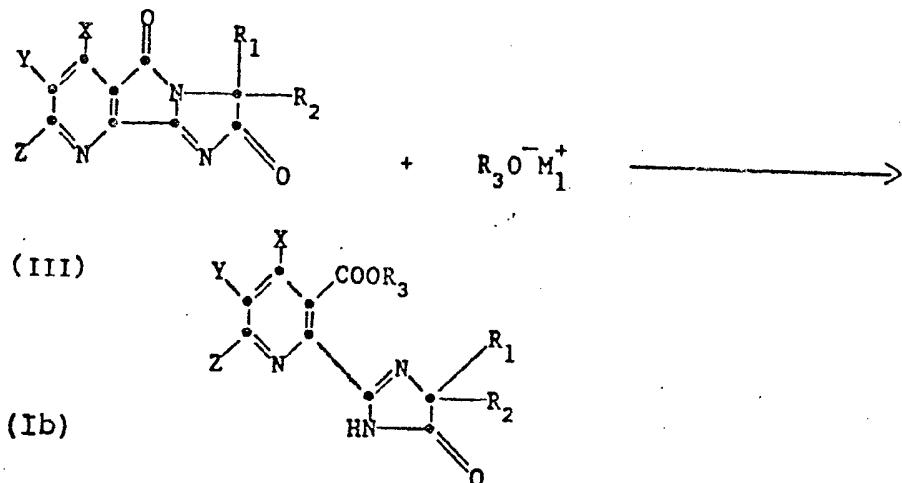
schriebenen Verfahrensstufen sind der Herstellung der Pyridinverbindungen und der Herstellung der Chinolinverbindungen gemeinsam. Der Einfachheit halber sollen Verfahrensstufen, welche auf die Herstellung von Chinolinderivaten beschränkt sind, gesondert diskutiert werden, und zwar nach der Diskussion der Herstellung der Pyridinderivate.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinester der Formel (I), wobei A für COOR_3 steht und wobei R_3 einen der angegebenen Substituenten außer Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation bedeutet und wobei R_1 , R_2 , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, hergestellt werden durch Umsetzung eines Imidazopyrrolopyridindions der folgenden Formel (III) mit einem zweckentsprechenden Alkohol und einem entsprechenden Alkalimetallalkoxid bei einer Temperatur im Bereich von etwa 20 bis etwa 50°C .

Bei diesen Umsetzungen kann der Alkohol sowohl als Reaktant als auch als Lösungsmittel dienen. Somit ist ein sekundäres Lösungsmittel nicht erforderlich. Wenn jedoch ein teurer Alkohol bei der Umsetzung eingesetzt wird, so kann man ein weniger teures sekundäres Lösungsmittel verwenden, z.B. Dioxan, Tetrahydrofuran oder ein anderes nicht-protisches Lösungsmittel. Die Menge des nicht-protischen Lösungsmittels, welches dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird, kann in weiten Bereichen variieren.

Die Gesamtreaktion kann folgendermaßen dargestellt werden:

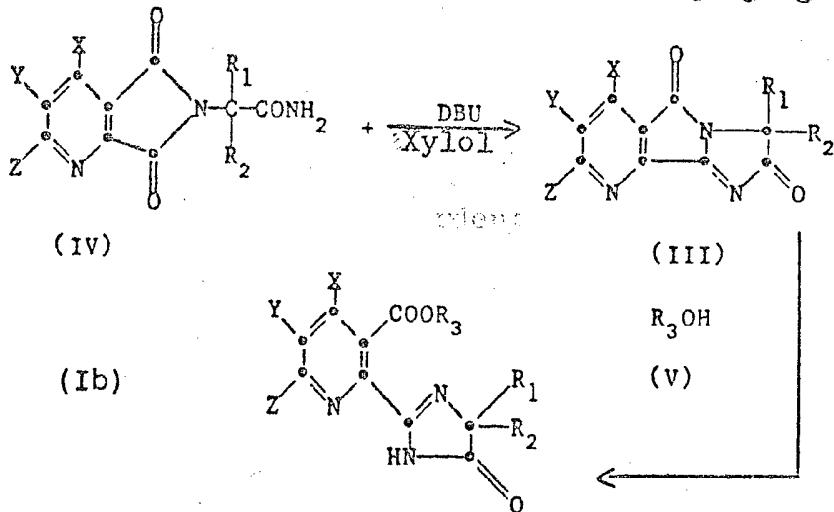
he 11
- 9 - 230506 7



M_1 bedeutet ein Alkalimetall und X, Y, Z, R_1 , R_2 und R_3 haben die oben angegebene Bedeutung.

Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinester der Formel (Ib) können vorteilhafterweise auch hergestellt werden aus einem Dioxopyrrolopyridin-acetamid der Formel (IV), wobei R_1 , R_2 , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und zwar durch Cyclisierung mit einer starken Base, z.B. 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU), in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, wie Xylol oder Toluol. Dabei erhält man das rohe Imidazopyrrolopyridin der Formel (III). Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur zwischen 100 und 150°C erhitzt und Wasser wird während der Umsetzung aus der Reaktionsmischung entfernt, wobei eine zweckentsprechende Einrichtung, z.B. ein Dean-Stark-Wasserabscheider, verwendet wird. Mindestens 1 Äquiv. eines Alkohols wird sodann dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Der Alkohol hat die Formel R_3OH (V), wobei R_3 einen der angegebenen Reste außer Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation bedeutet. R_1 , R_2 , X, Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung. Die dabei erhaltene Mischung wird bei einer Temperatur zwischen 100 und 150°C am Rückfluß erhitzt. Dabei erhält man den 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinester der Formel (Ib). Die Gesamtreaktion kann graphisch folgendermaßen wiedergegeben werden:

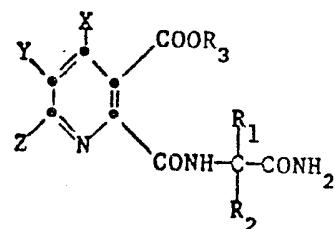
- 10 - 230506 7



Dabei haben X , Y , Z , R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung.

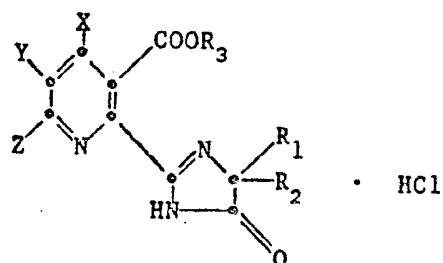
Bei einer weiteren Herstellung der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinester der Formel (Ib) erfolgt die Cyclisierung eines Carbamoyl-nicotinsäureesters der Formel (VI), und zwar mit Phosphorpentachlorid bei einer erhöhten Temperatur, welche im allgemeinen zwischen 60 und 100°C liegt. Die Reaktion wird vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten, organischen Lösungsmittels, wie Toluol oder Benzol, durchgeführt. Gute Ausbeuten des Hydrochloridsalzes des erwünschten Esters der Formel (Ib) werden erhalten. Das Hydrochloridsalz wird sodann auf einfache Weise in den Ester der Formel (Ib) umgewandelt, und zwar durch Auflösung des Säureadditionssalzes in Wasser und Neutralisation der erhaltenen Lösung mit einer Base, wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat. Die Gesamtreaktion kann folgendermaßen wiedergegeben werden:

230506 7

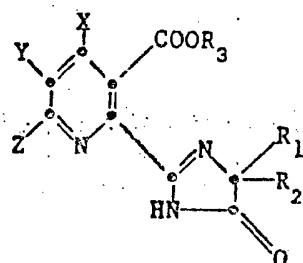


(VI)

↓
PCl₅
Toluol



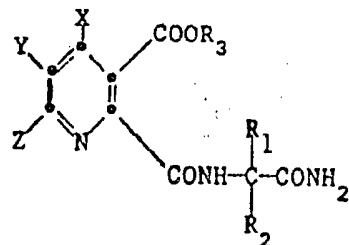
↓
Base



(Ib)

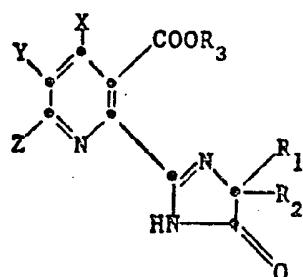
Dabei steht A für COOR_3 und R_3 steht für einen der genannten Substituenten mit der Ausnahme von Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation. Die Reste R_1 , R_2 , X, Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung.

Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinester der Formel (Ib) führt man eine Cyclisierung eines Carbamoyl-nicotinsäureesters der Formel (VI) durch, und zwar unter Verwendung eines Gemisches von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid. Das Reaktionsgemisch wird etwa 4 bis 8 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann wird POCl_3 im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, dispergiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird in Wasser dispergiert und auf eine Temperatur zwischen 80 und 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der pH der wäßrigen Mischung mit Natriumbicarbonat auf 5 bis 6 eingestellt. Das Produkt wird mit Methylenchlorid extrahiert. Man erhält den 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinester der Formel (Ib). Die Reaktion kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



(VI)

↓
1. $\text{PCl}_5 / \text{POCl}_3$
2. H_2O

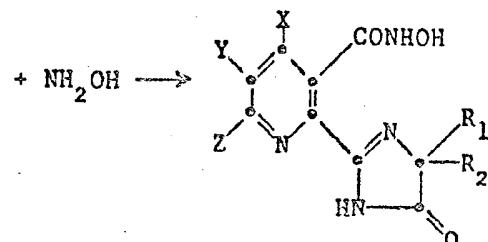
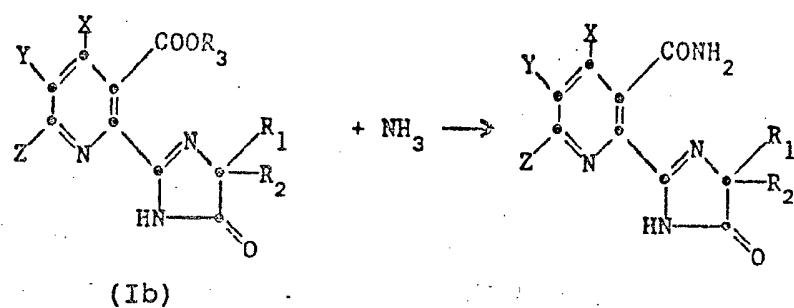


(Ib)

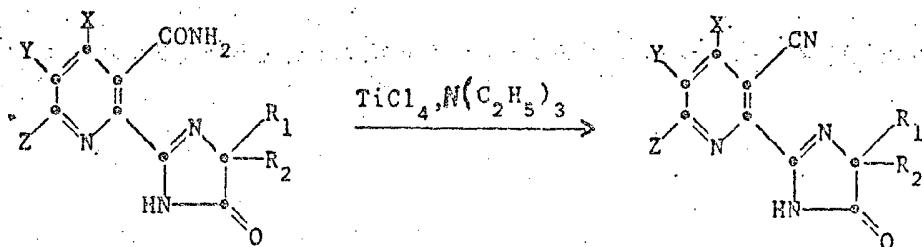
Dabei ist A eine Gruppe der Formel COOR_3 , wobei R_3 einen der genannten Substituenten bedeuten kann, mit der Ausnahme von Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation. R_1 , R_2 , X, Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung.

Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinester der Formel (Ib), wobei A für COOR_3 steht und wobei R_3 für Alkyl- C_{1-12} , Alkenyl- C_{3-12} , Alkinyl- C_{3-10} , Cycloalkyl- C_{3-6} oder für substituierte Derivate dieser Gruppen steht und wobei X, Y, Z, R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, können umgewandelt werden in das entsprechende Amid, wobei A für CONH_2 steht, und zwar durch Umsetzung mit Ammoniak unter einem Druck oberhalb Atmosphärendruck und bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25 bis 125°C . Diese Umsetzung kann in einem protischen Lösungsmittel, wie einem niederen Alkanol, oder einem aprotischen Lösungsmittel,

wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder dergl., durchgeführt werden. Unter ähnlichen Bedingungen kann man anstelle des Ammoniaks Hydroxylamin einsetzen, wobei man die Hydroxamsäure erhält. Diese Reaktionen können graphisch folgendermaßen dargestellt werden:



Die Behandlung des so erhaltenen primären Amids mit Titan-tetrachlorid und Triäthylamin, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten, aprotischen Lösungsmittels, wie Tetrahydrofuran, liefert das entsprechend Nitril. Die Reaktion findet im allgemeinen unter einem Inertgasschutz statt, z.B. unter Stickstoff, und zwar bei einer Temperatur zwischen etwa 0 und 10°C. Die Umsetzung kann folgendermaßen dargestellt werden:

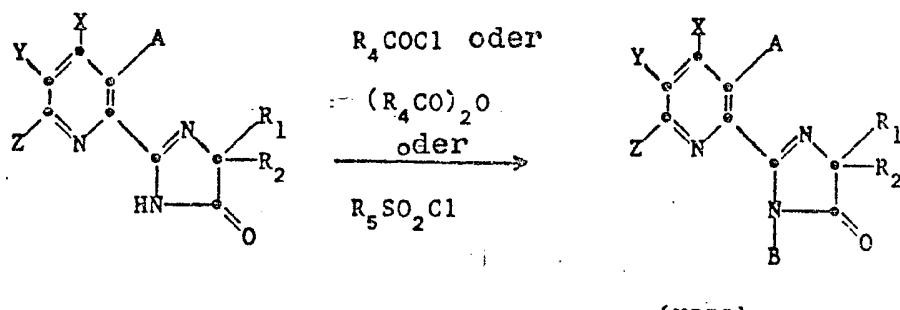


230506 7

- 15 -

Dabei haben X, Y, Z, R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung.

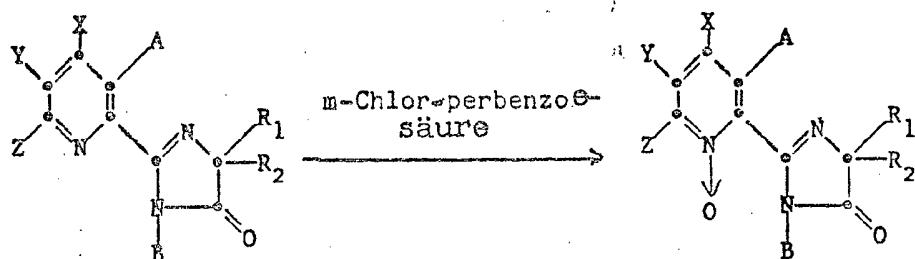
Die Herstellung der N-substituierten Imidazolinonderivate der Formel (VIII), wobei B für COR₄ oder SO₂R₅ steht und wobei A für CH₃, CN oder COOR₃ steht und wobei W für O steht und R₁, R₂, R₃, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, mit der Ausnahme, daß Y und Z nicht für Alkylamino, Hydroxy oder Hydroxy-niederalkyl stehen können, gelingt durch Umsetzung des zweckentsprechend substituierten 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridins der Formel (I) mit einer überschüssigen Menge eines Acylhalogenids, Acylanhydrids oder Sulfonylhalogenids, und zwar allein oder in einem Lösungsmittel, wie Pyridin oder Toluol, bei einer Temperatur zwischen etwa 50 und 125°C. Die Umsetzung erfolgt gemäß folgender Formel



Dabei steht A für CH₃, CN oder COOR₃ und R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung, wobei jedoch Y und/oder Z nicht für Alkylamino, Hydroxyl oder Hydroxy-niederalkyl stehen können.

Man kann aus den Pyridinderivaten auch N-Oxide herstellen. Dabei verwendet man als Pyridin-Ausgangsmaterial ein 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridin der Formel (I) oder ein N-substituiertes Imidazolinonderivat der Formel (VIII), welches oben erläutert wurde. Dabei steht A für CH₃, CN oder COOR₃, vorausgesetzt, daß R₃ die oben angegebene Bedeutung

hat, jedoch mit der Ausnahme, daß es keine ungesättigte Alkylgruppe sein kann. B steht für R_4CO oder R_5SO_2 , und Y und Z können nicht für Alkylamino, Alkylthio oder Dialkylamino stehen. Die Umsetzung erfolgt mit einem Überschuß an m-Chlorperbenzoësäure in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Methylenchlorid, bei Rückflußtemperatur. Die Umsetzung kann folgendermaßen wiedergegeben werden:

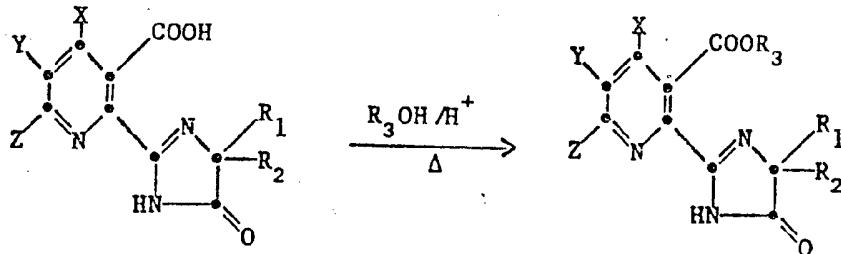


A steht für CH_3 , CN oder $COOR_3$, wobei jedoch R_3 keine ungesättigte Alkylgruppe sein kann. B steht für COR_4 oder SO_2R_5 . R₁, R₂, R₄, R₅, X, Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung, wobei Y und Z jedoch nicht für Alkylamino, Alkylthio oder Dialkylamino stehen können. Die Hydrolyse des so erhaltenen N-Oxids mit einer starken Base, wie Natriumhydroxid, in einem niederen Alkohol liefert das entsprechende N-Oxid, wobei B für H steht.

Die Ester der Formel (I), wobei B für Wasserstoff steht und wobei W für Sauerstoff steht und wobei A für $COOR_3$ steht und wobei R₃ für eine gesättigte C₁₋₁₂-Alkylgruppe, eine C₃₋₆-Cycloalkylgruppe oder eine Benzylgruppe steht, und wobei R₁, R₂, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, können hergestellt werden durch Umsetzung der entsprechenden Säure, d.h. einer Verbindung, bei der A für COOH steht, mit einem zweckentsprechenden Alkohol in Gegenwart einer katalytischen Menge einer starken Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder dergl., bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 100°C. Die Umsetzung kann folgendermaßen wiedergegeben werden:

18. Februar
1951
230506 7

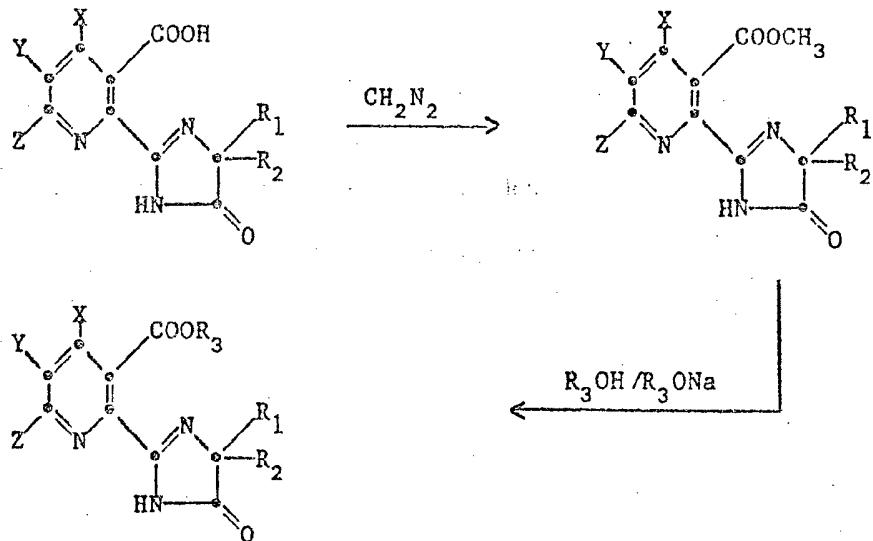
- 17 -



R_3 steht für C_{1-12} -Alkyl, C_{3-6} -Cycloalkyl oder Benzyl; und R_1 , R_2 , X , Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung.

Die Säure der Formel (I), welche unmittelbar oben erläutert wurde und bei der A für COOH steht und wobei B für Wasserstoff steht und W für O steht und R_1 , R_2 , X , Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, kann auch leicht in den entsprechenden Methylester umgewandelt werden, und zwar durch Umsetzung mit Diazomethan bei einer Temperatur zwischen etwa 0 und $25^\circ C$. Der so hergestellte Methylester kann sodann mit einem Alkalimetallalkoxid, wie Natrium- oder Kaliumalkoxid, umgesetzt werden, welches im folgenden der Einfachheit halber mit R_3ONa bezeichnet wird, und einem zweckentsprechenden Alkohol der Formel R_3OH , wobei R_3 für eine C_{1-12} -Alkylgruppe steht, welche gegebenenfalls substituiert sein kann mit einer der Gruppen C_{1-3} -Alkoxy, C_{3-6} -Cycloalkyl, Benzyloxy, Furyl, Phenyl, Halogenphenyl, Niederalkylphenyl, Niederalkoxyphenyl, Nitrophenyl oder Cyano; oder wobei R_3 für eine C_{3-12} -Alkenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert sein kann mit einem oder zwei Resten aus der Gruppe C_{1-3} -Alkoxy, Phenyl oder Halogen; oder wobei R_3 für eine C_{3-6} -Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert sein kann durch eine oder zwei C_{1-3} -Alkylgruppen; oder wobei R_3 für eine C_{3-10} -Alkinylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert sein kann durch eine oder zwei C_{1-3} -Alkylgruppen. Diese Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden:

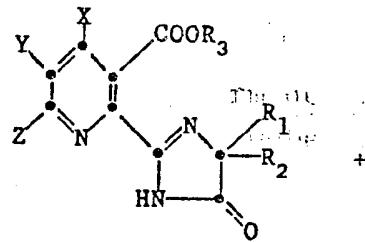
- 18 - 230506 7



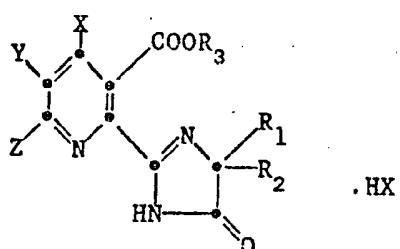
R_1 , R_2 , R_3 , X , Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung.

Die Umwandlung der oben definierten Ester der Formel (I) in ihre entsprechenden Säureadditionssalze gelingt leicht durch Behandlung des Esters mit einer starken Säure, insbesondere mit einer starken Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure.

Falls die Halogenwasserstoff-Säureadditionssalze erwünscht sind, wird der Ester der Formel (I), wobei A für COOR_3 steht und R_3 für einen Rest außer Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation steht und R_1 , R_2 , X , Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel, wie Methylenechlorid, Chloroform, Äther oder dergl., aufgelöst. Der Zusatz von mindestens 1 Äquiv. der Säure zu der so erhaltenen Lösung liefert sodann das Säureadditionssalz. Die Umsetzung kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



\downarrow
HX
Äther / CH_2Cl_2



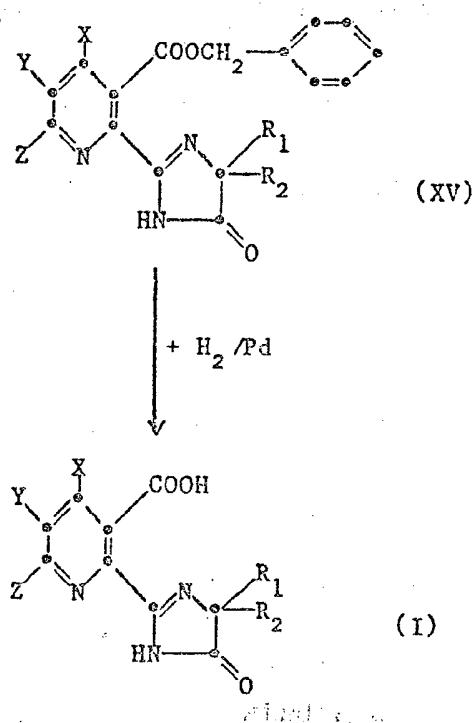
Wenn das Schwefelsäuresalz des Esters erwünscht ist, so wird der Ester der Formel (I) in einem niederen aliphatischen Alkohol, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol oder dergl., oder in einer Mischung desselben mit Wasser aufgelöst. Die Behandlung des Gemisches mit mindestens 1 Äquiv Schwefelsäure führt sodann zu dem Schwefelsäureadditions-salz des Esters der Formel (I).

Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Verbindungen der Formel (I), wobei A für COOR_3 steht und wobei R_3 für Wasserstoff steht und wobei R_1 , R_2 , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, mit der Ausnahme, daß X, Y und Z nicht NO_2 oder Halogen bedeuten können, hergestellt werden durch Hydrogenolyse des Benzylesters des Imidazolinylpyridins der Formel (XV), wobei R_1 , R_2 , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und zwar unter Anwendung eines Palladium- oder eines Platin-

230506 7

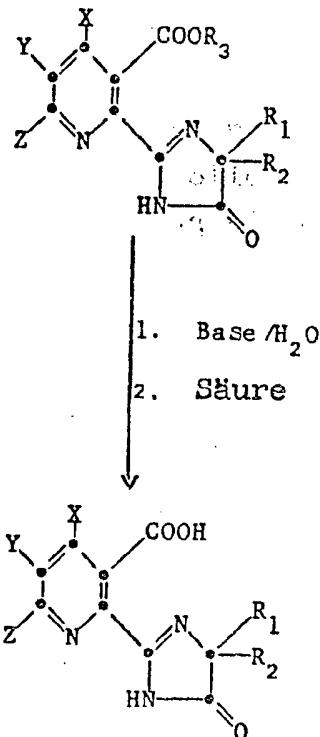
- 20 -

katalysators. Bei dieser Reaktion wird der Benzylester der Formel (XV) in einem organischen Lösungsmittel, z.B. einem niederen Alkohol, einem Äther, wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder dergl., Toluol oder Xylol aufgelöst oder dispergiert. Der Katalysator, vorzugsweise Palladium auf einem Kohleträger wird sodann zu dem Gemisch gegeben und die Mischung wird auf eine Temperatur zwischen 20 und 50°C erhitzt. Das erhitze Gemisch wird sodann mit Wasserstoffgas behandelt, wobei die gewünschte Säure erhalten wird. Die Reaktion kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



Alternativ können die Säuren der Formel (I), wobei A für COOH steht, hergestellt werden durch Behandlung einer wäßrigen Lösung des Esters der Formel (I) mit einer starken Base. In der Praxis wird der Ester der Formel (I) im allgemeinen mit 1 Äquiv. der Base in einer wäßrigen Lösung behandelt und die Mischung wird auf 20 bis 50°C erhitzt. Die Mischung wird sodann abgekühlt und der pH mit einer starken Mineralsäure auf 6,5 bis 7,5 und vorzugsweise auf

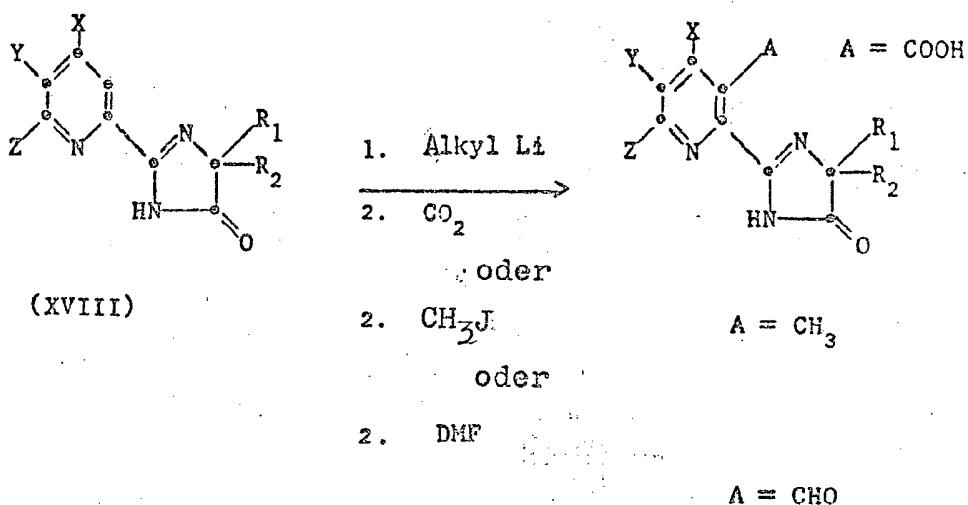
pH 7 eingestellt. Eine solche Behandlung liefert die gewünschte Säure. Die Reaktion kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



R_3 kann die oben angegebene Bedeutung haben, mit Ausnahme von Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation. R_1 , R_2 , X, Y und Z haben die bei Formel (I) angegebene Bedeutung.

Die Säuren der Formel (I), wobei A für COOH steht und B für Wasserstoff; W für Sauerstoff und X, Y, Z, R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, können hergestellt werden durch Umsetzung des zweckentsprechenden, substituierten Imidazolinons der Formel (XVIII) mit Alkyllithium, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Tetrahydrofuran, unter einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur zwischen etwa -70 und -80°C. Das dabei gebildete Gemisch wird sodann mit Hexamethylphosphoramid und Kohlendioxid behandelt, vorzugsweise in

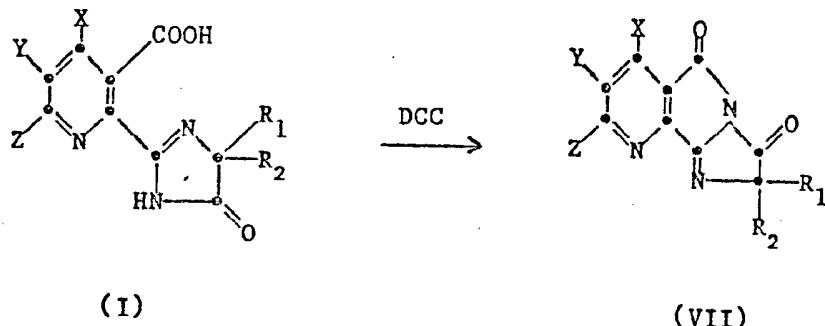
einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, wobei man das gewünschte Produkt erhält. Falls es gewünscht wird, ein Pyridinderivat der Formel (I) zu erhalten, bei dem A für CH_3 steht und X, Y, Z, R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, so wird das Imidazolinon der Formel (XVIII) nach dem gleichen Verfahren behandelt, wie dies für die Herstellung der Säure beschrieben wurde, wobei jedoch anstelle des Kohlendioxids Methyljodid eingesetzt wird. Wenn man anstelle des Methyljodids Dimethylformamid einsetzt, so erhält man die entsprechenden Formylderivate. Diese Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden:



Vorteilhafterweise können die Säuren der Formel (I) umgewandelt werden in 5H-Imidazo[1'.2':1.2]pyrrolo[3.4-b]pyridin-3(2H),5-dione der Formel (VII), und zwar durch Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Die Umsetzung wird vorzugsweise durchgeführt unter Verwendung einer etwa äquimolaren Menge des Carbodiimids in Anwesenheit eines chlorierten Kohlenwasserstoffs als Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 20 bis 32°C . Die Reaktion kann folgendermaßen dargestellt werden:

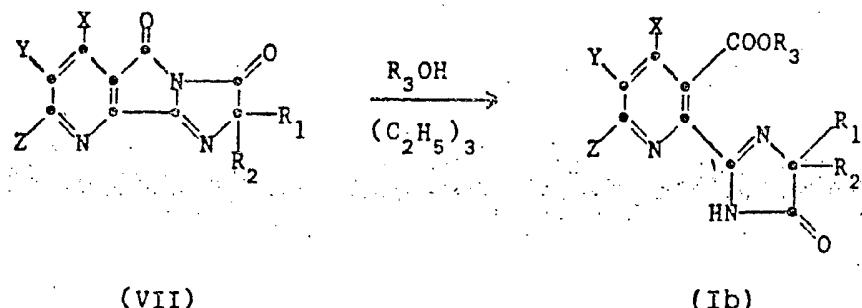
- 23 -

230506 7



Die 5H-Imidazo[1'.2':1.2]pyrrolo[3.4-b]pyridin-3(2H),5-dione der Formel (VII) sind Isomere der Imidazopyrrolo-pyridindione der Formel (III) und sind insbesondere brauchbar zur Herstellung eines Typs der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinderivate der Formel (I). Dies wird nachfolgend näher erläutert.

Die β (2H),5-Dione der Formel (VII) können umgesetzt werden mit mindestens 1 Äquiv. eines zweckentsprechenden Alkohols der Formel R_3OH (V) in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator. Dabei erhält man den Pyridinester der Formel (I) des entsprechenden Alkohols. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und $50^{\circ}C$ in Gegenwart eines inerten, aprotischen Lösungsmittels, wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder dergl., durchgeführt. Die Reaktion kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



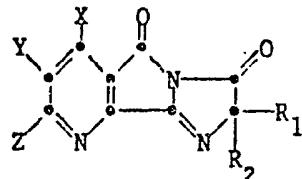
R_3 steht für einen der obengenannten Substituenten mit Ausnahme von Wasserstoff und einem salzbildenden Kation.

R₁, R₂, X, Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung.

Die 3(2H),5-Dione der Formel (VII) können ferner leicht umgewandelt werden in 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinderivate der Formel (Ib), wobei R₁, R₂, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und wobei W für Sauerstoff steht und B für Wasserstoff und wobei A für Acetyl, Benzoyl, Trimethylphosphonoacetat oder Hydroxymethyl steht, und zwar durch Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid, Phenyllithium, Natriumtrimethylphosphonoacetat bzw. Natriumborhydrid. Die Umsetzungen von Methylmagnesiumbromid, Phenyllithium und Natriumtrimethylphosphonoacetat werden vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa -50 und -80°C in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, unter einem Inertgas, wie Stickstoff, durchgeführt. Die Umsetzung dieser Dione der Formel (VII) mit Natriumborhydrid erfolgt unter relativ milden Bedingungen. Die Reaktion erfordert kein Inertgas und kann bei Temperatur zwischen etwa -10 und +15°C durchgeführt werden.

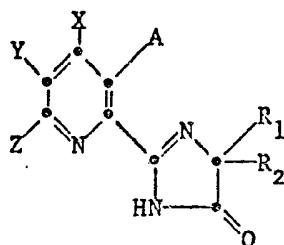
Die Reaktion der Dione der Formel (VII) mit mindestens 1 Äquiv. Acetonoxim führt zu dem Acetonoximester des 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridins der Formel (I), wobei A für COON=C(CH₃)₂ steht und wobei B für Wasserstoff steht und wobei R₁, R₂, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben. Die obige Reaktion wird im allgemeinen in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels, wie Toluol, Benzol, Xylool oder dergl., bei einer Temperatur von etwa 40 bis 80°C durchgeführt. Diese Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden:

- 25 - 230506 7



Reaktanten

1. CH_3MgBr
2. Phenyllithium
3. Natriumtrimethylphosphonoacetat
4. NaBH_4
5. $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)$



A in Formel (I)

1. COCH_3
2. COC_6H_5
3. $\text{COCH}-\text{COOCH}_3$
 $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$
4. CH_2OH
5. $\text{COON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

wobei R_1 , R_2 , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

Verbindungen der Formel (I), wobei A für COOR_3 steht und wobei R_3 ein salzbildendes Kation bedeutet, z.B. Alkali-metall, Erdalkalimetall, Ammonium oder aliphatisches Ammonium, und wobei R_1 , R_2 , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, können hergestellt werden durch Auflösung der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinsäure der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, gefolgt von einer Behandlung der Lösung der Säure mit 1 Äquiv. des salzbildenden Kations. Zur Herstellung von Verbindungen, bei denen das salzbildende Kation ein anorganisches Kation,

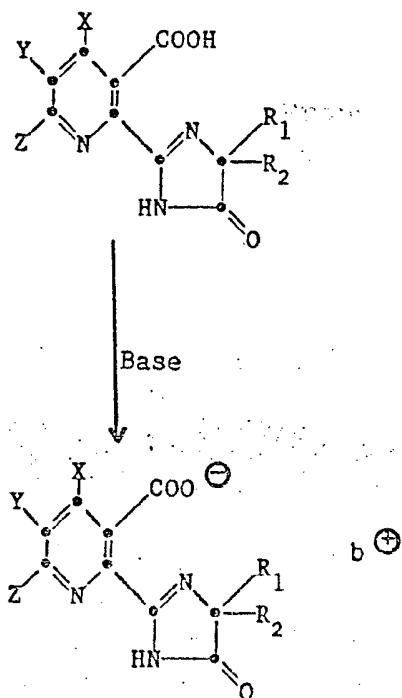
- 26 - 230506 7

wie Natrium, Kalium, Calcium, Barium oder dergl., ist, kann die Säure der Formel (I) in Wasser oder in einem niederen Alkohol oder in Mischungen derselben aufgelöst oder dispergiert werden. 1 Äquiv. des salzbildendes Kations, gewöhnlich in Form des Hydroxids, Carbonats, Bicarbonats oder dergl., jedoch vorzugsweise in Form des Hydroxids, wird mit der Lösung der Säure der Formel (I) vermischt. Nach mehreren Minuten wird die Verbindung der Formel (I), wobei R_3 für ein anorganisches, salzbildendes Kation steht, im allgemeinen ausgefällt und kann vom Gemisch entweder durch Filtrieren abgetrennt werden oder durch azeotrope Destillation mit einem organischen Lösungsmittel, wie Dioxan.

Zur Herstellung der Verbindung der Formel (I), wobei A für COOR_3 steht und wobei R_3 für Ammonium oder organisches Ammonium steht, wird die Säure der Formel (I) in einem organischen Lösungsmittel, wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder dergl., aufgelöst oder dispergiert und die Mischung wird mit 1 Äquiv. Ammoniak oder dem Amin oder dem Tetraalkylammoniumhydroxid behandelt. Unter den Aminen, welche eingesetzt werden können, sollen die folgenden erwähnt werden: Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sek.-Butylamin, n-Amylamin, Isoamylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyläthylamin, Methylisopropylamin, Methylhexylamin, Methylnonylamin, Methylpentadecylamin, Methyloctadecylamin, Äthylbutylamin, Äthylheptylamin, Äthyloctylamin, Hexylheptylamin, Hexyloctylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-amylamin, Diisoamylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin,

- 27 - 230506 7

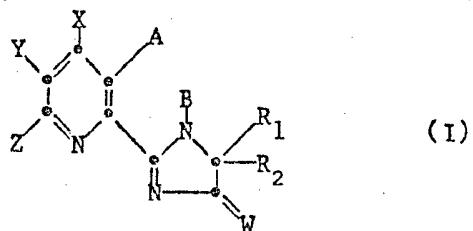
Tri-n-butylamin, Triisobutylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Äthanolamin, n-Propanolamin, Isopropanolamin, Diäthanolamin, N,N-Diäthyläthanolamin, N-Äthylpropanolamin, N-Butyläthanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propyldiamin, Talgamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin. Unter den Tetraalkylammoniumhydroxiden seien Methyl-, Tetraäthyl-, Trimethylbenzylammoniumhydroxide genannt. In der Praxis fällt nach wenigen Minuten das Ammoniumsalz oder das organische Ammoniumsalz aus und kann nach üblichen Methoden von der Lösung abgetrennt werden, z.B. durch Filtern oder Zentrifugieren. Zusätzlich kann die Reaktionsmischung eingeeengt werden und das verbleibende Lösungsmittel kann mit Hexan entfernt werden. Der Rückstand wird sodann getrocknet, wobei man das Ammoniumsalz oder das organische Ammoniumsalz der Formel (I) erhält. Diese Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden:



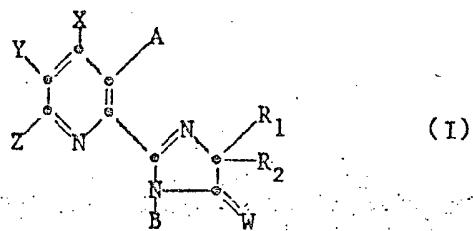
- 28 - 230506 7

R_1 , R_2 , X, Y und Z haben die oben angegebene Bedeutung und b ist das salzbildende Kation.

Wenn R_1 und R_2 verschiedene Substituenten bedeuten, so bildet das Kohlenstoffatom, das mit R_1 und R_2 verbunden ist, ein Asymmetriezentrum und die Produkte sowie ihre Zwischenstufen existieren in der d-Form, der l-Form sowie in der dl-Form. Es muß bemerkt werden, daß die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine und -chinoline der Formel (I), wobei B = H gilt, tautomer sein können. Sie werden jedoch der Einfachheit halber nur mit einer einzigen Struktur dargestellt, nämlich mit der Strukturformel (I). Sie können jedoch in jeder der folgenden isomeren Formen auftreten:



oder



Dabei haben A, W, X, Y, Z, R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung und B steht für H. Die Definitionen der Formel (I) umfassen beide Isomerenformen der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine und 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinoline.

Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) umfaßt die Reaktion eines Chinolin-anhydrids der Formel (XVI) mit einem geeignet substituierten α -Aminocarbonitril der Formel (XVII). Dabei erhält man ein Gemisch der Monoamide der Chinolinsäure der Formel (IX) und der Formel (X). Diese Reaktion wird durchgeführt bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und 70°C und vorzugsweise zwischen etwa 35 und 40°C in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Äther, Chloroform, Toluol oder dergl.. Die so gebildeten Säuren werden sodann einem Ringschluß unterworfen, wobei man das entsprechende Pyrrolopyridinacetonitril der Formel (XI) erhält, und zwar durch Erhitzen des Reaktionsgemisches mit einer überschüssigen Menge Essigsäure-anhydrid in Gegenwart einer katalytischen Menge Natriumacetat oder Kaliumacetat.

Im allgemeinen wird die obige Reaktion durchgeführt, indem man das Reaktionsgemisch mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Thionylchlorid oder dergl. behandelt und die Mischung auf eine Temperatur von etwa 20 bis 100°C erhitzt. Die Hydratation des so gebildeten Pyrrolopyridinacetonitrils der Formel (XI) wird durchgeführt, indem man das Acetonitril mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure, behandelt. Die Reaktion führt zu dem Pyrrolopyridinacetamid der Formel (XII). Obgleich die Zugabe eines nicht-mischbaren Lösungsmittels, wie Methylenchlorid, Chloroform oder dergl., nicht wesentlich ist zur Durchführung der beschriebenen Reaktion, so ist doch der Zusatz eines Lösungsmittels zur Reaktionsmischung bevorzugt. Die Reaktion wird gewöhnlich bei einer Temperatur zwischen etwa 10 und 70°C durchgeführt.

Der Ringschluß der nachstehenden Pyrrolopyridinacetamide der Formel (XII) führt zu den tricyclischen

- 30 - 230506 7

Imidazopyrrolopyridindionen der Formel (III), welche Zwischenstufen der Imidazolinyl-nicotinsäuren und -ester der vorliegenden Erfindung sind, welche oben erwähnt wurden und die Formel (Ib) haben.

Das Produkt dieser Reaktion ist vorwiegend das gewünschte Imidazopyrrolopyridindion (85%) zusammen mit dem Isomeren der Formel (IIIA). Die Mischungen dieses Verhältnisses der beiden Isomeren führen im allgemeinen zu im wesentlichen den reinen isomeren Nicotinatprodukten.

Die Ringschlußreaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 150°C in Gegenwart einer Base, wie Natrium- oder Kaliumhydrid, oder einer Säure, wie einer aromatischen Sulfonsäure, und in einem Lösungsmittel, welches mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, durchgeführt. Dies führt im wesentlichen zu einer sofortigen Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers aus dem Reaktionsgemisch. Als Lösungsmittel kommen in Frage Toluol, Benzol, Xybole und Cyclohexan. Basen, welche verwendet werden können, sind Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallhydride, Alkalimetallocide, tertiäre Amine, wie Diisopropyläthylamin, 1,5-Diazabicyclo[3.4]nonen-5; 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-5; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Tetramethylguanidin, Kaliumfluorid und quaternäres Ammoniumhydroxid, wie Trimethylbenzyl-ammoniumhydroxid, und stark basische Ionenaustauscherharze.

Schließlich können als saure Reagentien aromatische Sulfosäuren eingesetzt werden, wie p-Toluolsulfosäure, β -Naphthalinsulfosäure, Naphthalindisulfosäure und dergl..

Die Mischung der Verbindungen der Formel (III) und der Formel (IIIA) wird sodann umgewandelt in eine Verbin-

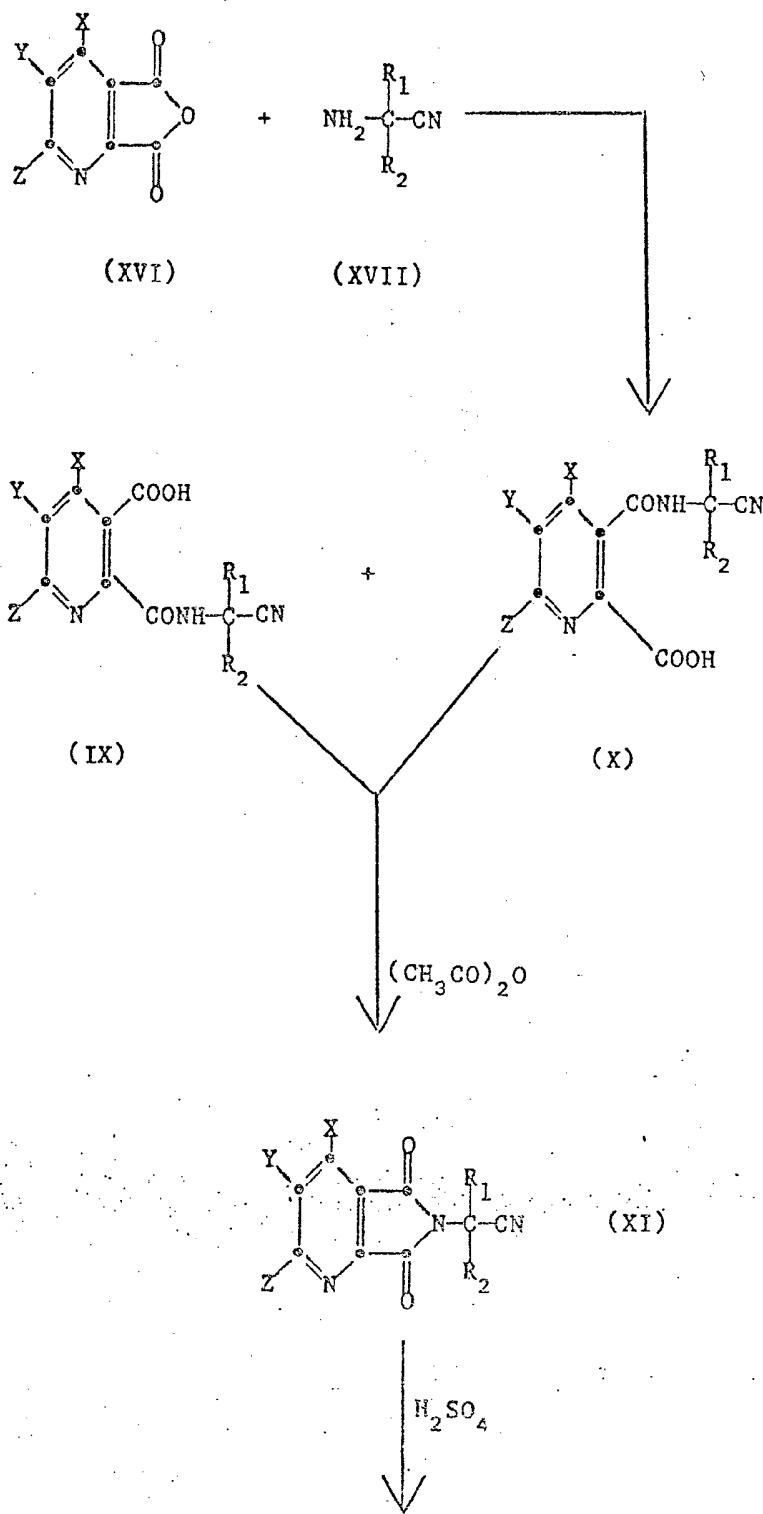
230506

- 31 -

dung der Formel (Ib), und zwar in der oben beschriebenen Weise, mit einem Alkalimetallalkoxid und Alkohol.

Die obigen Reaktionen können in dem nachfolgenden Diagramm dargestellt werden, wobei X, Y, Z, R₁, R₂ und R₃ die oben angegebene Bedeutung haben.

Diagramm I



230506

-33-

Diagramm I (Fortsetzung)

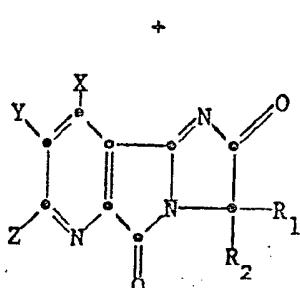
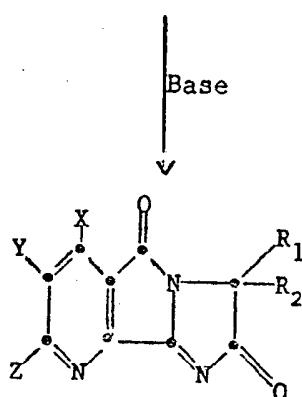
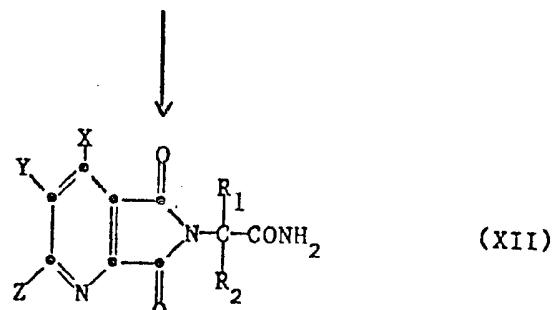
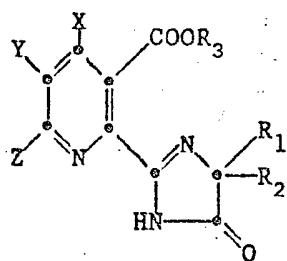


Diagramm I (Fortsetzung)

R_3OH

R_3O -alkali metall



(Ib)

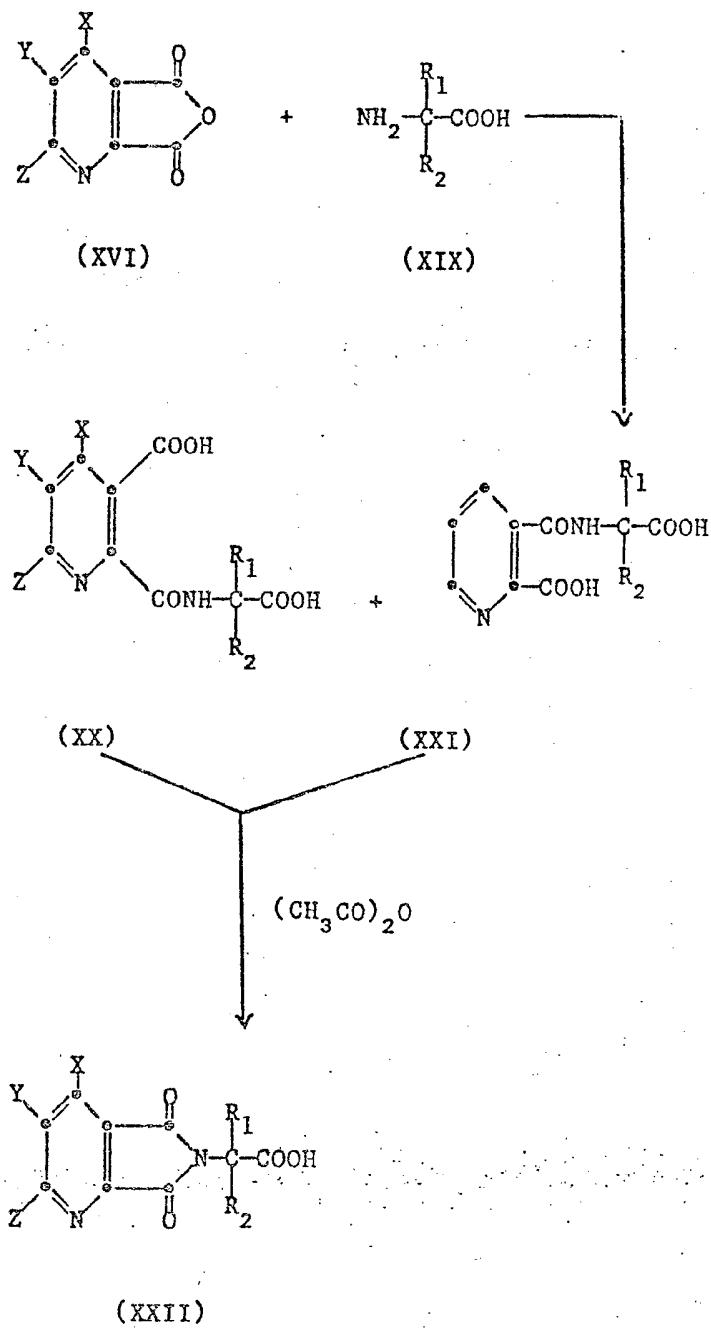
Bei einem anderen, allgemeinen Verfahren zur Herstellung der Pyridinderivate der Formel (I) wird ein Chinolin-anhydrid der Formel (XVI) mit einer zweckentsprechend substituierten α -Aminocarbonsäure, wie α -Methylvalin, der Formel (XIX) umgesetzt, und zwar vorzugsweise in einem ketonischen Lösungsmittel, wie Aceton, unter Stickstoffgas, wobei ein Isomerengemisch der Säuren der Formeln (XX) und (XXI) erhalten wird; die Mischung wird sodann mit Essigsäureanhydrid und einer katalytischen Menge Natriumacetat bei erhöhter Temperatur behandelt, wobei man Dihydrodioxopyrrolopyridinsäure der Formel (XXII) erhält. Die Reaktion der so gebildeten Säure mit einem Thionylhalogenid, wie Thionylchlorid oder Thionyl-

- 35 - 230506 7

bromid, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie Toluol, Xylol, Benzol oder dergl., bei erhöhter Temperatur, von z.B. 80 bis 150°C, erhält man das Säurehalogenid der Formel (XXIII), welches der Säure der Formel (XXII) entspricht. Die Behandlung dieses Säurehalogenids mit einer überschüssigen Menge Ammoniak führt sodann zu dem Dihydrodioxopyrrolopyridin-acetamid der Formel (IV). Die Reaktion wird vorzugsweise in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels durchgeführt.

Bei Umsetzung des Acetamids der Formel (IV) mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, bei einer erhöhten Temperatur zwischen etwa 80 und 125°C erhält man das Imidazopyrrolopyridindion der Formel (III). Dieses kann mit Morpholin oder einem zweckentsprechenden Amin der Formel NH_2R_6 umgesetzt werden, wobei man die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-nicotinamide erhält. Diese Reaktionen können durch das nachfolgende Diagramm dargestellt werden.

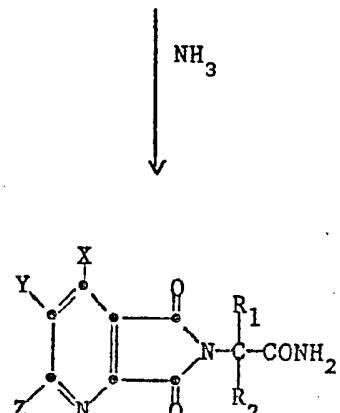
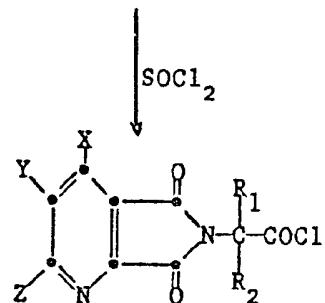
Diagramm II



-37-

230506 7

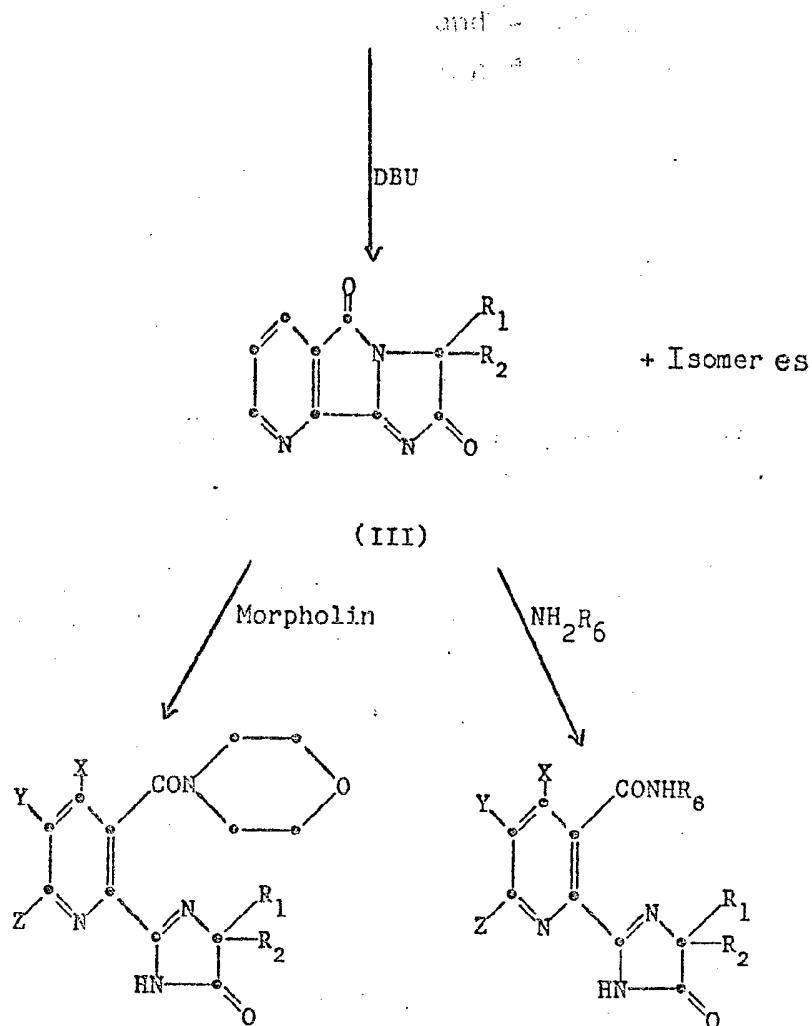
Diagramm II (Fortsetzung)



230506 7

-36-

Diagramm III (Fortsetzung)



Bei einem anderen allgemeinen Verfahren können die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinsäuren und -ester der Formel (I) hergestellt werden durch Umsetzung des 2-Carboalkoxy-nicotinoylchlorids der Formel (XIV), vorzugsweise als Methylester und bevorzugt in Form des Hydrochloridsalzes, mit dem geeigneten Aminocarboxamid der Formel (XIII). Die Umsetzung ergibt das Carbamoylpicolinat der Formel (XV) und wird bevorzugt unter einem Inertgas, wie

- 39 - 230506 7

Stickstoff, durchgeführt. Während der Reaktion wird das Reaktionsgemisch im allgemeinen bei einer Temperatur unter 30°C gehalten.

Das so erhaltene Carbamoylpicolinat der Formel (XV) kann sodann in einem inerten, nicht-protischen Lösungsmittel, wie Xylol oder Toluol dispergiert und auf etwa 50 bis 130°C erhitzt werden zusammen mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-5-en. Diese Umsetzung ergibt ein Gemisch aus Imidazopyrrolopyridindion-Isomeren der Formeln (III) und (IIIa), die ohne Abtrennung bei der folgenden Umsetzung verwendet werden können, bei der das Reaktionsgemisch mit einem Alkalimetallalkoxid in Gegenwart eines Alkohols behandelt wird. Dabei erhält man ein Gemisch des Imidazolinylnicotinats und des Imidazolinylpicolinats. Das gewünschte Nicotinat der Formel (Ib) kann leicht aus dem Picolinat durch Neutralisation des Reaktionsgemisches, vorzugsweise mit Eisessig, Konzentrieren der neutralisierten Lösung und Chromatographieren des entstehenden Rückstands an Silikagel in Äther abgetrennt werden.

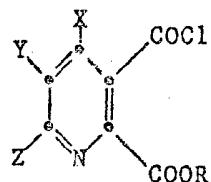
Die Umwandlung der Imidazolinylnicotinatester in die entsprechenden Säuren oder Säureadditionssalze kann leicht nach einem der zuvor beschriebenen Verfahren erfolgen. In ähnlicher Weise können die Imidazolinyl-nicotinsäuren in die entsprechenden Alkalimetall-, Ammonium- oder organischen Ammoniumsalze nach den zuvor beschriebenen Verfahren umgewandelt werden.

Die Herstellung der Säuren und Ester der Formel (I) auf die zuvor beschriebene Weise kann durch das folgende Diagramm III näher erläutert werden.

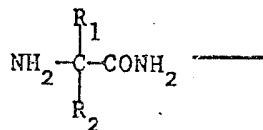
230506 7

- 40 -

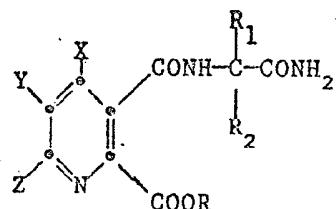
Diagramm III



(XIV)

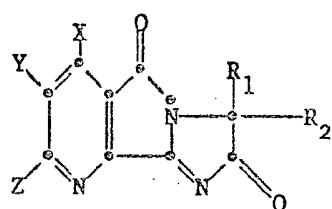


(XIII)



(XV)

DBU
Xylool
 Δ



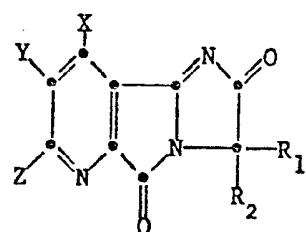
(III)

230506 7

-41-

Diagramm III (Fortsetzung)

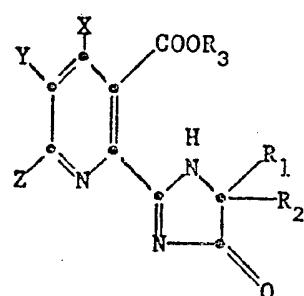
+



(IIIa)

R₃ OH

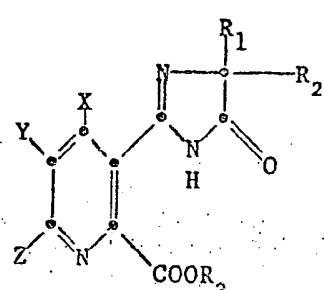
R₃ ONa



(Nicotinat)

(Ib)

+

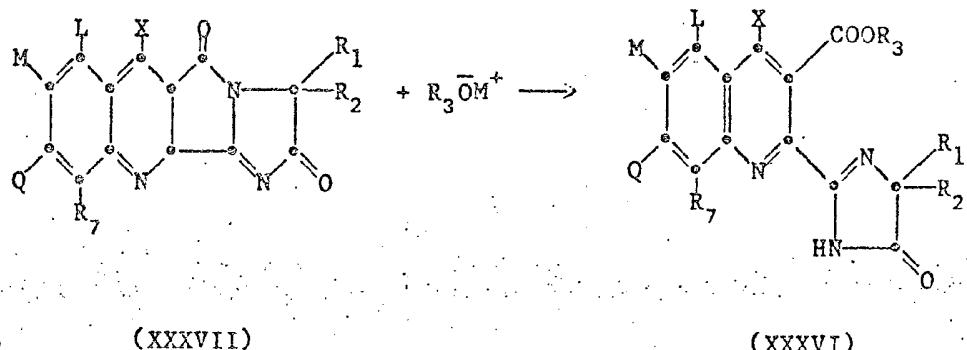


(Picolinat)

230506 7

- 42 -

Vorteilhafterweise kann eine Vielzahl der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinderivate der Formel (II) gemäß vorliegender Erfindung nach den gleichen Verfahren hergestellt werden, welche für die Herstellung der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridinverbindungen erläutert wurden. Zum Beispiel können die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolin-carbonsäureester der Formel (XXXVI), wobei R_3 einen der Substituenten außer Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation bedeutet und wobei R_1 , R_2 , X, L, M, Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, hergestellt werden durch Umsetzung eines Dions der Formel (XXXVII) mit einem zweckentsprechenden Alkohol und einem Alkalimetallalkoxid bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und 50°C. Bei diesen Reaktionen sowie bei ähnlichen Reaktionen, bei denen die Pyridine der Formel (I) hergestellt werden, kann der Alkohol sowohl als Reaktant als auch als Lösungsmittel dienen. Es ist daher ein sekundäres Lösungsmittel nicht erforderlich. Es kann jedoch, falls erwünscht, verwendet werden. Wenn ein sekundäres Lösungsmittel eingesetzt wird, so ist es bevorzugt, ein nicht-protisches Lösungsmittel einzusetzen, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die Reaktion kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



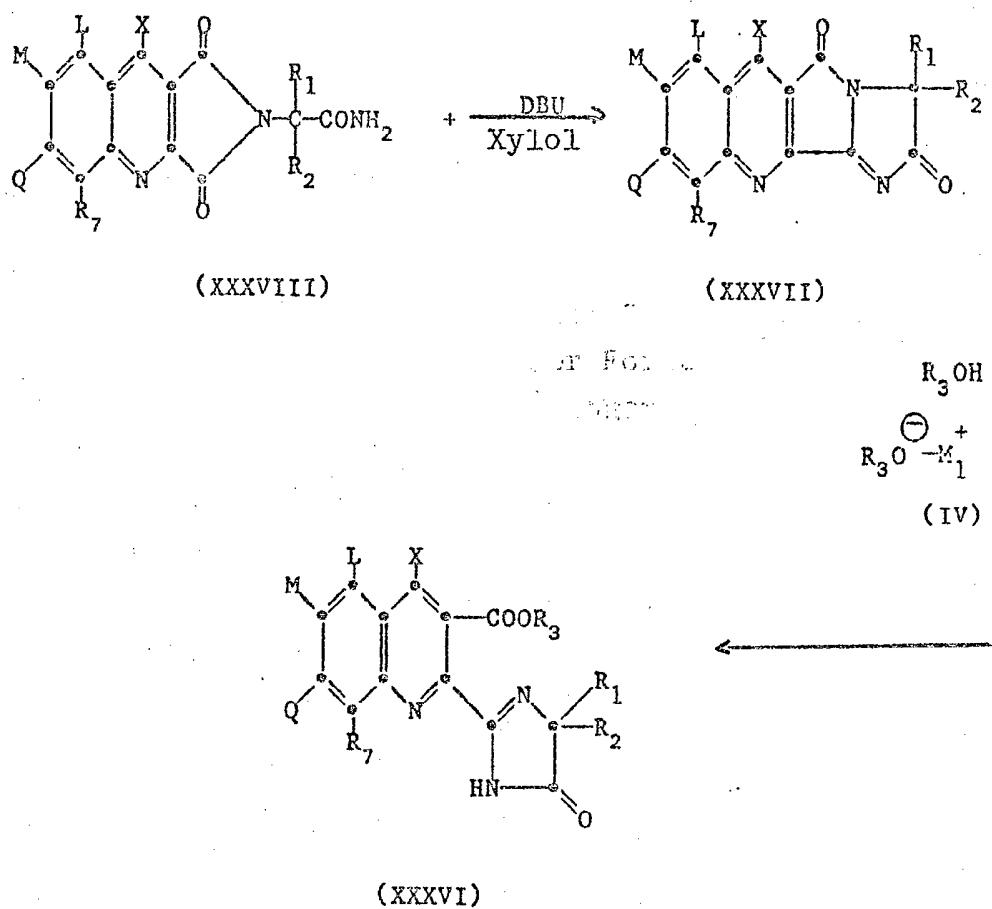
Dabei bedeuten M ein Alkalimetall; X ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder eine Methylgruppe, unter der Voraussetzung, daß, wenn einer der Reste L, M, Q oder R₇ ein von Wasserstoff, Halogen, C₁₋₆-Alkyl oder

C_{1-4} -Alkoxy abweichender Substituent ist, X für Wasserstoff steht, und wobei L, M, Q und R_7 jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe der folgenden Reste: Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio, C_{1-4} -Alkylsulfonyl, C_{1-4} -Halogenalkyl, NO_2 , CN, Phenyl, Phenoxy, Amino, C_{1-4} -Alkylamino, Di-niederalkylamino, Chlorphenyl, Methylphenyl oder Phenoxy, welches mit einem Cl, CF_3 , NO_2 oder CH_3 substituiert ist, unter der Bedingung, daß nur einer der Reste L, M, Q oder R_7 ein Substituent sein kann, welcher abweicht von Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Alkoxy, und wobei R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung haben.

Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolincarboxylatester der Formel (XXXVI) können ferner hergestellt werden aus einem Dioxopyrrolochinolin-acetamid der Formel (XXXVIII), wobei R_1 , R_2 , X, L, M, Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, und zwar durch Ringschluß mit einer starken Base, wie 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU), in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels, wie Xylool oder Toluol. Dabei erhält man das rohe Imidazopyrrolochinolindion der Formel (XXXVII). Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur zwischen 100 und 150°C erhitzt, und Wasser wird unter Verwendung eines Dean-Stark-Wasserabscheiders von dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Mindestens 1 Äquiv. Alkohol der Formel R_3OH (Formel V) wird eingesetzt, wobei R_3 die oben angegebene Bedeutung hat, mit Ausnahme von Wasserstoff und einem salzbildenden Kation. Sodann wird das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur zwischen 100 und 150°C am Rückfluß erhitzt, wobei man den Ester der Formel (XXXVI) erhält. Die Umsetzung kann folgendermaßen graphisch dargestellt werden:

230506 7

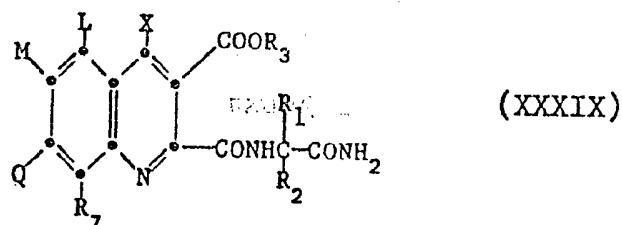
- 44 -



R_1 , R_2 , R_3 , X , L , M , Q und R_7 haben die oben angegebene Bedeutung.

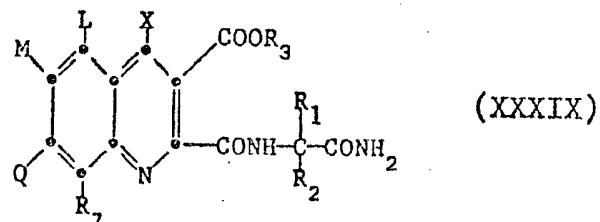
Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolincarboxylatester der Formel (XXXVI) können ferner hergestellt werden durch Ringschluß eines Carbamoylchinolincarboxylatesters der Formel (XXXIX) mit Phosphorpentachlorid bei erhöhter Temperatur zwischen etwa 60 und 100°C. Die Umsetzung wird im allgemeinen in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels, wie Toluol oder Benzol, durchgeführt und führt zu dem Hydrochloridsalz des 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolincarboxylatesters der Formel (XXXVI). Die Behandlung des gebildeten Hydrohalogenidsalzes mit Base, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, liefert sodann den

2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolincarboxylatester der Formel (XXXVI). Der Carbamoylchinolincarboxylatester der Formel (XXXIX), welcher bei dieser Reaktion eingesetzt wird, hat die folgende Formel



Dabei hat R_3 die oben angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation, und R_1 , R_2 , X , L , M , Q und R_7 haben die oben angegebene Bedeutung.

Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolincarboxylatester der Formel (XXXVI) können ferner hergestellt werden durch Ringschluß der Carbamoylchinolincarboxylatester der Formel (XXXIX)



wobei R_3 die oben angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation hat und wobei R_1 , R_2 , X , L , M , Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben. Der Ringschluß des Carbamoylchinolincarboxylatesters gelingt durch Umsetzung desselben mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid. Das Reaktionsgemisch wird während mehrerer Stunden bei einer Temperatur zwischen etwa 15 und 35°C gerührt und

- 46 - 230506 7

POCl_3 wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, aufgenommen. Das Lösungsmittel wird sodann vom erhaltenen Gemisch abgetrennt, und der verbleibende Rückstand wird in Wasser von 80 bis 100°C dispergiert. Nach dem Abkühlen wird der pH der wässrigen Mischung mit Natriumbicarbonat oder Kaliumbicarbonat auf 5 bis 6 eingestellt und das Produkt wird mit Methylenechlorid extrahiert, wobei man den 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolincarboxylatester der Formel (XXXVI) erhält.

Die Chinolinester der Formel (XXXVI), in denen R_3 die oben angegebene Bedeutung hat, jedoch mit Ausnahme von Wasserstoff oder einem salzbildenden Kation, und in denen R_1 , R_2 , X, L, M, Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, können leicht in die entsprechenden Säure-additionssalze umgewandelt werden, und zwar durch Umsetzung des Esters mit mindestens 1 Äquiv. einer starken Säure. Starke Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure, können verwendet werden. Organische Säuren können jedoch ebenfalls eingesetzt werden. In der Praxis geht die Reaktion am besten vonstatten, wenn man sie in Anwesenheit eines inerten, organischen Lösungsmittels, wie Äther, Chloroform, Methylenchlorid oder Mischungen derselben, durchführt. Schwefelsäuresalze werden am besten gebildet, wenn man anstelle der oben erwähnten Lösungsmittel einen niederen aliphatischen Alkohol einsetzt.

Die Herstellung der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinderivate der Formel (II), wobei A für COOH steht und wobei B für Wasserstoff steht und wobei W für Sauerstoff steht und R_1 , R_2 , X, L, M, Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, jedoch unter der Voraussetzung, daß X, L, M, Q und R_7 nicht für Halogen oder Nitro stehen, gelingt

230506 7

- 47 -

durch Hydrogenolyse des Benzylesters des 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolincarboxylats der Formel (XXXVI). Zur Durchführung dieser Reaktion wird der Benzylester in einem organischen Lösungsmittel dispergiert, wie es oben für die Hydrogenolyse des Benzylesters des 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridins der Formel (XV) erwähnt wurde. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird mit Wasserstoffgas in Gegenwart eines Katalysators, wie Palladium oder Platin auf Kohle, behandelt. Die Hydrogenolyse wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und 50°C durchgeführt.

Die Säuren der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinderivate der Formel (II), wobei A für COOH steht und B für Wasserstoff und W für Sauerstoff und wobei R_1 , R_2 , X, L, M, Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, werden erhalten durch Umsetzung eines Esters der Formel (XXXVI), wobei R_3 für einen der oben genannten Substituenten mit Ausnahme von Wasserstoff und einem salzbildenden Kation steht und wobei R_1 , R_2 , X, L, M, Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, mit mindestens 1 Äquiv. einer starken, wäßrigen Base, z.B. einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallhydroxids, bei einer Temperatur zwischen 20 und 50°C. Die Mischung wird abgekühlt und dann wird der pH mit einer starken Mineralsäure auf 6,5 bis 7,5 eingestellt. Diese Behandlung führt zu der gewünschten Säure.

Im folgenden soll die Herstellung der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinderivate der Formel (II) erläutert werden, wobei A für COOR_3 steht und wobei R_3 für ein salzbildendes Kation steht und wobei B für Wasserstoff und W für Sauerstoff steht und wobei R_1 , R_2 , L, M, Q und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben. Dabei wird eine Säure der Formel (II), wobei A für COOH steht und B für Wasserstoff und W für Sauerstoff und wobei R_1 , R_2 , L, M, Q und

R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, in einem zweckentsprechenden Lösungsmittel aufgelöst und die dabei erhaltene Mischung wird mit mindestens 1 Äquiv. eines salzbildendes Kations behandelt. Die Reaktion ist im wesentlichen die gleiche wie bei der Herstellung der entsprechenden Pyridinverbindungen der Formel (I), wobei A für COOR_3 und R_3 für ein salzbildendes Kation steht.

Es muß bemerkt werden, daß die Imidazolinylchinolin-carbonsäuren und -ester der Formel (II), wobei B = H gilt, tautomer sind.

Es soll bemerkt werden, daß, wenn R_1 und R_2 für verschiedene Substituenten des 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolin-derivats der Formel (II) und des Imidazopyrrolochinolindions der Formel (XXXVII) stehen, das Kohlenstoffatom, welches mit R_1 und R_2 verknüpft ist, als Asymmetriezentrum vorliegt. Daher existieren sowohl die Produkte als auch ihre Zwischenstufen in der d-Form und in der l-Form sowie in der dl-Form.

Ein Ringschluß der Imidazopyrrolochinolin-Acetamide der Formel (XXXVIII) führt zu den tetracyclischen Imidazopyrrolochinolindionen der Formel (XXXVII) und der Formel (XXXVIIa). Dabei handelt es sich um Zwischenstufen für die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinicarbonsäuren und -ester der Formel (II).

Als Produkt erhält man bei dieser Reaktion vorwiegend das gewünschte Imidazopyrrolochinolindion zusammen mit einer geringen Menge eines Isomeren der Formel (XXXVIIa). Die Behandlung des Isomerengemisches mit einem Alkali-metallalkoxid liefert im wesentlichen das isomerenreine Chinolincarboxylat-Produkt.

230506

- 49 -

Der Ringschluß erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 150°C in Anwesenheit einer Base, wie Natrium- oder Kaliumhydrid, oder einer Säure, z.B. einer aromatischen Sulfonsäure, und in einem Lösungsmittel, welches mit dem Wasser ein azeotropes Gemisch bildet. Daher kann das Wasser nach seiner Bildung nahezu sofort aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Als Lösungsmittel können z.B. Toluol, Benzol, Xyole und Cyclohexan eingesetzt werden. Als Basen kommen z. B. in Frage Alkali-metallhydroxide, Alkalimetallhydride, Alkalimetalloclide, tertiäre Amine, wie Diisopropyläthylamin, 1,5-Diazabi-cyclo[3.4]nonen-5, 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-5, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Tetramethylguanidin, Kaliumfluorid und quaternäres Ammoniumhydroxid, wie Tri-methylbenzyl-ammoniumhydroxid, und stark basische Ionenaustauscherharze.

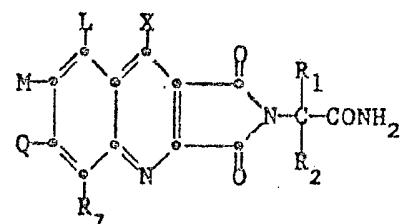
Schließlich umfassen die eingesetzten sauren Reagentien aromatische Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfonsäure, β-Naphthalinsulfonsäure, Naphthalindisulfonsäure oder dergl.:

Die Reaktionen können graphisch folgendermaßen dargestellt werden:

230506 7

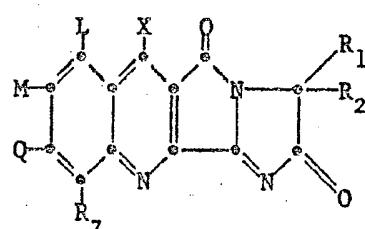
- 50 -

Diagramm IV



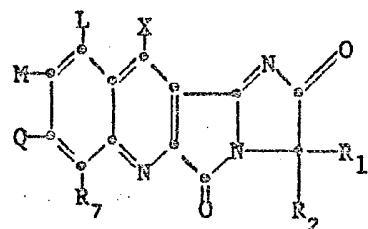
(XXXVIII)

↓ Base oder Säure



(XXXVII)

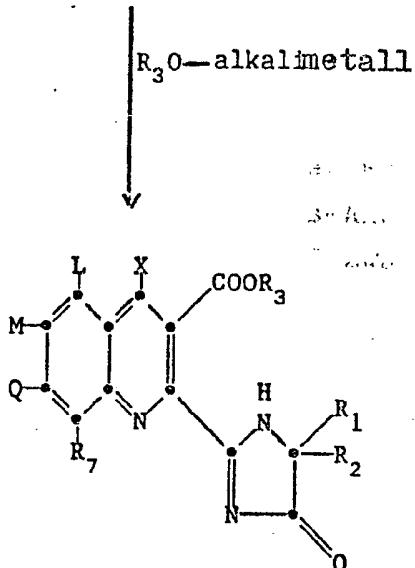
+



(XXXVIIa)

230506

- 51 -

Diagramm IV (Fortsetzung)

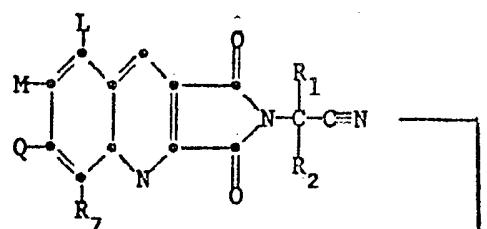
Mehrere, verschiedene Wege führen zu den Pyrrolochinolin-acetamiden der Formel (XXXVIII). Vorzugsweise wird das Pyrrolochinolin-acetonitril der Formel (XXXX) hydratisiert, und zwar durch Behandlung mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure. Diese Reaktion führt zu Pyrrolochinolin-acetamid der Formel (XXXVIII). Der Zusatz eines nicht-mischbaren Lösungsmittels, wie Methylenchlorid, Chloroform oder dergl., ist nicht wesentlich für die Durchführung dieser Reaktion. Jedoch ist die Zugabe eines solchen Lösungsmittels zum Reaktionsgemisch bevorzugt. Die Umsetzung erfolgt gewöhnlich bei einer Temperatur von 10 bis 70°C.

Die Pyrrolochinolin-acetamide der Formel (XXXVIII) können alternativ auch durch eine Diels-Alder-Cycloadditionsreaktion hergestellt werden, und zwar aus den substituierten Anthranilen der Formel (XXXI) und den Dioxopyrrolin-acetamiden der Formel (XXXII). Diese Reaktionen werden

- 52 - 230506 7

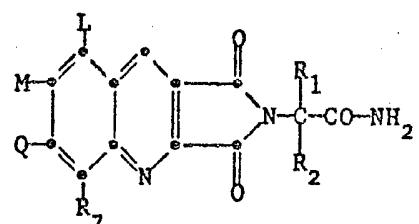
in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt. Unterhalb 130°C werden signifikante Mengen des als Zwischenstufe auftretenden Aldehyds der Formel (XXXXIII) erhalten. Im Bereich von 130 bis 200°C wird das Pyrrolochinolin-acetamid der Formel (XXXVIII) gebildet. Alternativ kann auch der als Zwischenstufe dienende Aldehyd der Formel (XXXXIII) isoliert werden und unter Rückfluß in Xylol in Gegenwart einer Säure als Katalysator, z.B. in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, einem Ringschluß unterworfen werden. Diese Reaktion führt zu dem gewünschten Pyrrolochinolin-acetamid der Formel (XXXVIII). Diese Reaktionen können in dem nachfolgenden Diagramm V dargestellt werden.

Diagramm V



(XXXX)

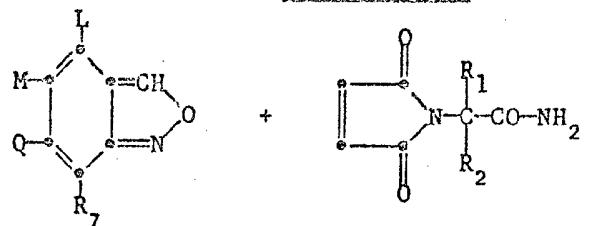
H_2SO_4



(XXXVIII)

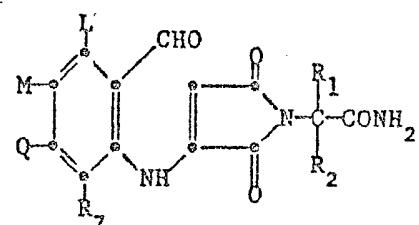
230506 7

Diagramm V (Fortsetzung)

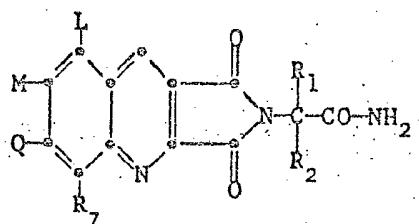
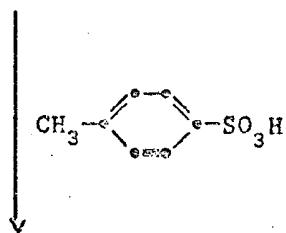


(XXXXI)

(XXXXII)



(XXXXIII)



(XXXXVIII)

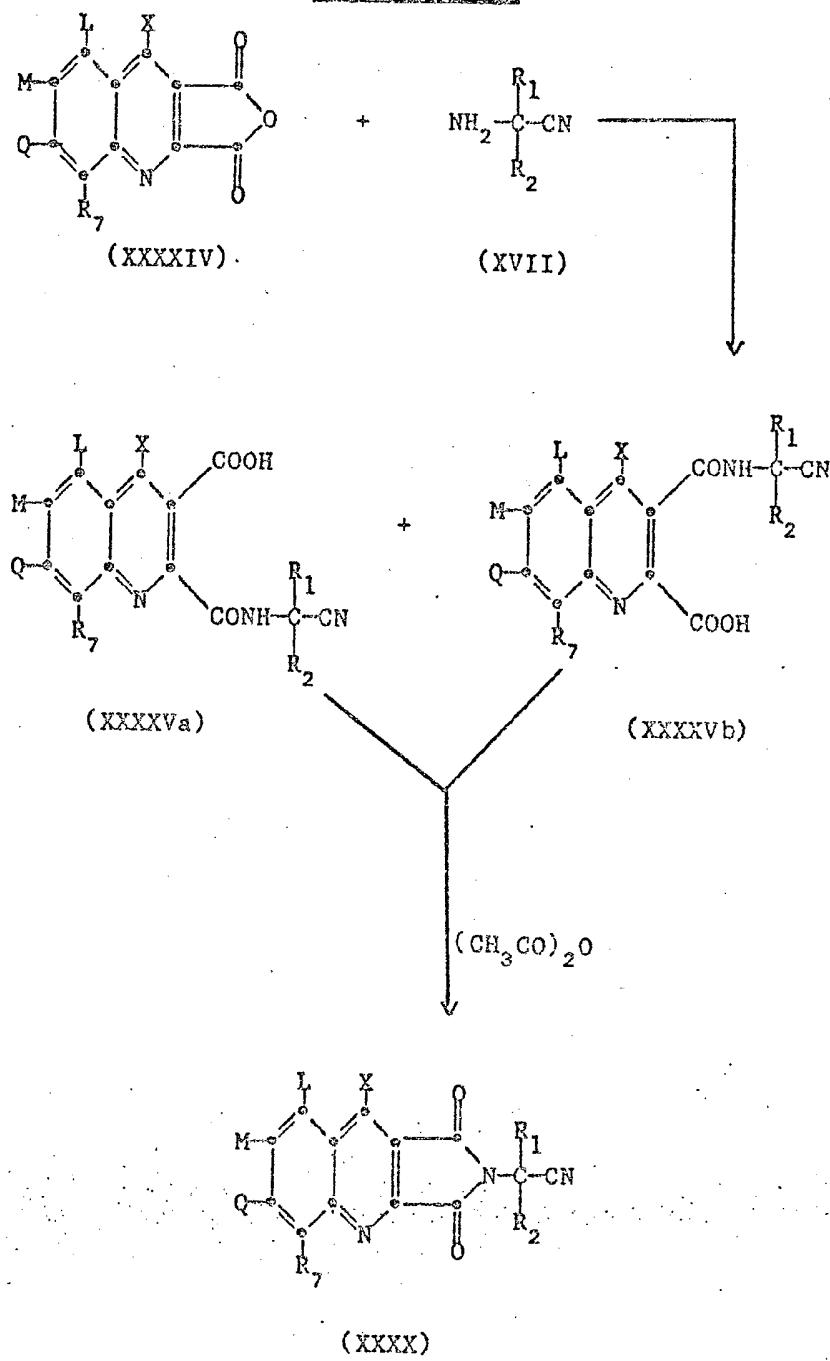
- 55 - 230506 7

Man kann auch die Pyrrolochinolin-acetonitrile der Formel (XXXX) auf verschiedensten Wegen erhalten, je nach der Natur der Reste L, M, Q und R₇. Die Pyrrolochinolin-acetonitrile der Formel (XXXX) können hergestellt werden durch Umsetzung des zweckentsprechend substituierten Anhydrids der Formel (XXXXIV) mit einem zweckentsprechend substituierten α-Aminocarbonitril der Formel (XVII). Dabei erhält man ein Gemisch der Monoamide der Formel (XXXXVa) und der Säuren der Formel (XXXXVb). Diese Umsetzung wird durchgeführt bei einer Temperatur zwischen 20 und 70°C und vorzugsweise zwischen etwa 35 und 40°C in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Äther, Chloroform, Toluol und dergl.. Die gebildeten Säuren werden sodann einem Ringschluß unterworfen, wobei das entsprechende Pyrrolochinolin-acetonitril der Formel (XXXX) erhalten wird. Dies gelingt durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur zwischen etwa 75 und 150°C mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer katalytischen Menge Natriumacetat oder Kaliumacetat.

Im allgemeinen wird die obige Reaktion durchgeführt durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Essigsäure-anhydrid, Acetylchlorid, Thionylchlorid oder dergl. und Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur zwischen etwa 20 und 100°C. Die obigen Reaktionen können in dem nachfolgenden Diagramm dargestellt werden, wobei R₁, R₂, X, L, M, Q und R₇ die oben angegebene Bedeutung haben.

230506 7

Diagramm VI



- 57 - 230506 7

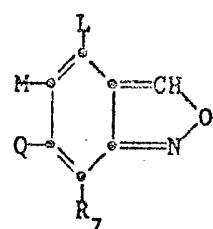
Ein bevorzugter Weg zur Herstellung des Pyrrolochinolin-acetonitrils der Formel (XXXX) ist die thermische Cyclo-additionsreaktion nach Diels-Alder. Dabei wird ein zweckentsprechend substituiertes Maleimid der Formel (XXXXVI) mit einem zweckentsprechend substituierten Anthranil umgesetzt. Dabei muß X für Wasserstoff stehen.

Das Ergebnis dieser Reaktion hängt ab von der Reaktionstemperatur. Zwischenstufen der Formel (XXXXVII) werden bei -55°C erhalten. Wenn das Reaktionsgemisch auf Temperaturen zwischen 55 und 130°C erhitzt wird, so erhält man als Zwischenstufe den Aldehyd der Formel (XXXXIII). Wenn die Reaktion in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels, wie o-Dichlorbenzol, durchgeführt wird und wenn das Reaktionsgemisch auf 140 bis 200°C erhitzt wird, so erhält man das Pyrrolochinolin-acetonitril der Formel (XXXX). Die Reaktion kann durch das nachfolgende Diagramm dargestellt werden.

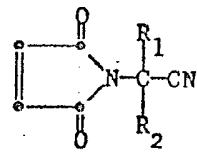
230506 7

-58-

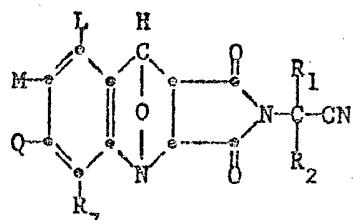
Diagramm VII



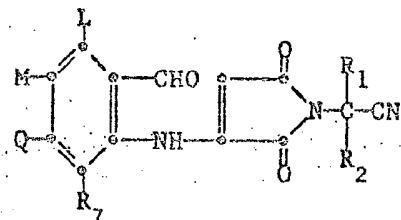
(XXXXI)



(XXXXVI)



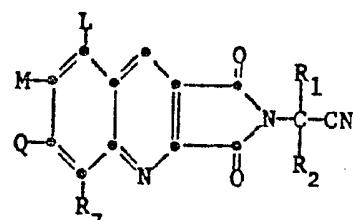
(XXXXVII)



(XXXXIII)

- 59 - 230506 7

Diagramm VII (Fortsetzung)

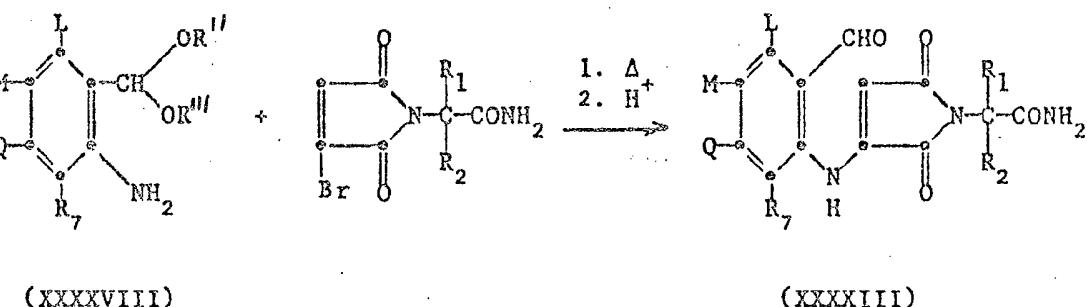
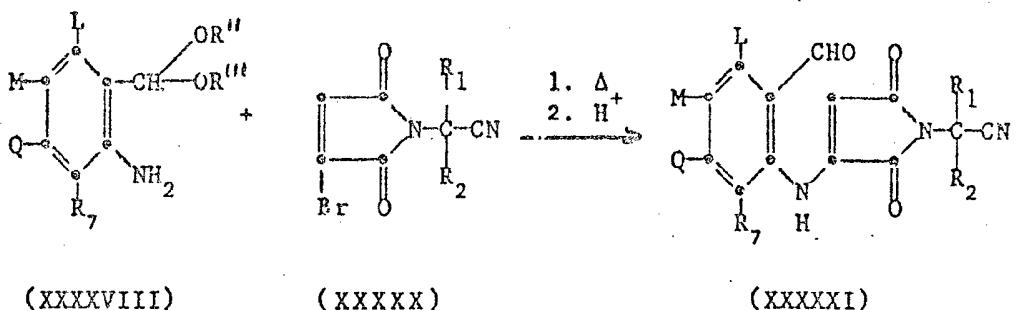


(XXXX)

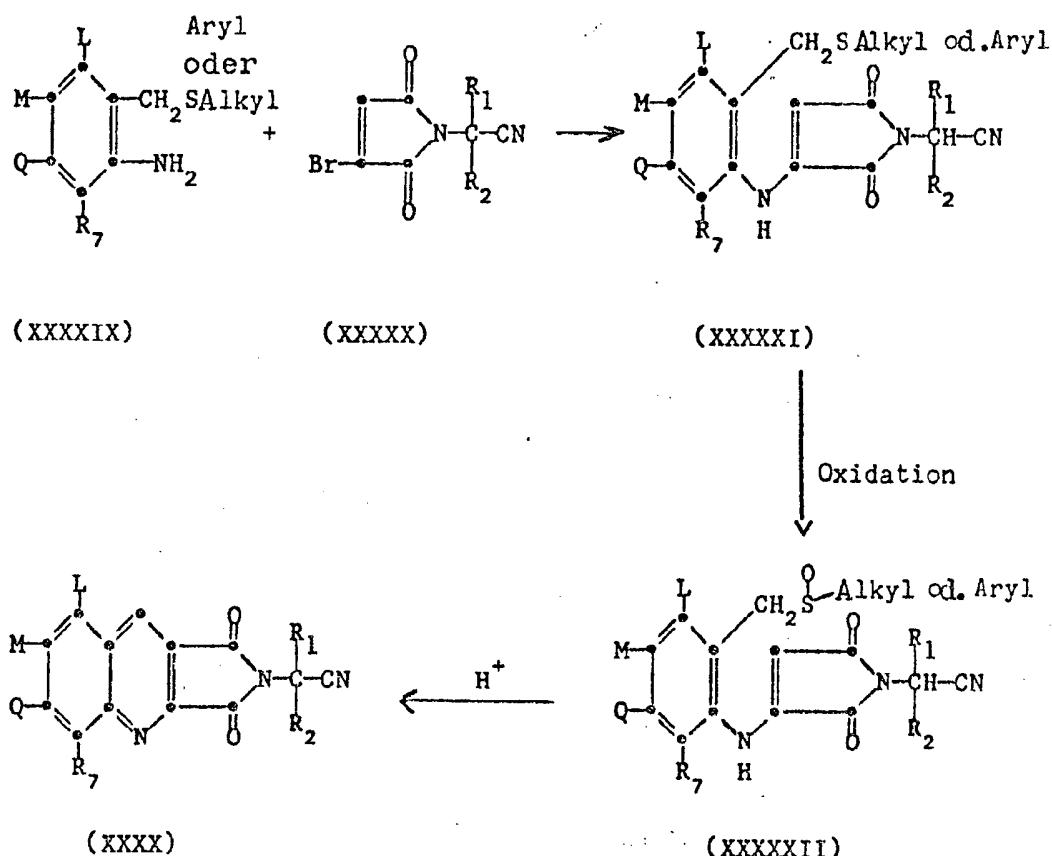
Dieser Reaktionsweg ist besonders wirksam, wenn L, M, Q und R₇ für elektronegative Gruppen, z.B. Halogen, Nitro, CF₃, SO₂CH₃ oder CN, stehen.

Bei einem abgewandelten Verfahren dieser Art wird ein α -Aminoacetal der Formel (XXXVIII) mit einem zweckentsprechend substituierten Maleimid der Formel (XXXX) oder einem Dioxopyrrolin-acetamid der Formel (XXXX) umgesetzt, und zwar in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels, wie Xylol oder Toluol, bei einer Temperatur zwischen etwa 50 und 130°C. Diese Reaktion kann folgendermaßen dargestellt werden.

- 60 - 230506 7



Im folgenden soll eine weitere Abwandlung erläutert werden, welche brauchbar ist zur Synthese von Anilinen, die Elektronendonor-Substituenten tragen, und zwar in den Positionen L, M, Q und R₇, oder ein Halogenatom oder eine CF₃-Gruppe. Dabei wird ein o-Alkyl- oder -Aryl-thiomethylanilin der Formel (XXXXIX) mit einem Brommaleimid der Formel (XXXXX) umgesetzt, wobei man das Maleimid der Formel (XXXXXI) erhält. Dieses wird zum Maleimid der Formel (XXXXXII) oxidiert. Das Maleimid der Formel (XXXXXII) wird sodann in einer säure-katalysierten Reaktion einem Ringschluß unterworfen, wobei man das Pyrrolochinolin-acetonitril der Formel (XXXX) erhält. Diese Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden, wobei R₁, R₂, L, M, Q und R₇ die oben angegebene Bedeutung haben.



Verbindungen der Formel (XXXX) mit Elektronendonor-Substituenten in den Positionen L, M, Q und R_7 , z.B. mit den Substituenten Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino, Hydroxy und einem einzigen Halogen, können hergestellt werden durch Umsetzung eines zweckentsprechend substituierten o-Aminobenzylalkohols der Formel (XXXXIII) oder einer Anthranilsäure der Formel (XXXXIV) mit einem Brom(oder Chlor)-maleimid der Formel (XXXX).

Diese Reaktion wird in Gegenwart eines protischen Lösungsmittels durchgeführt, z.B. in Gegenwart von Isopropylalkohol oder t-Butylalkohol, bei 0 bis 30°C . Man erhält das Hydroxymethylanilino-maleimid der Formel (XXXXV) oder die Dioxopyrrolinyl-anthranoisäure der

Formel (XXXXVI). Es können verschiedene Basenakzeptoren in den obigen Reaktionen eingesetzt werden, z.B. Erdalkalimetallhydroxide, wie $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO oder Natriumacetat. In vielen Fällen gehen die Reaktionen jedoch befriedigend vonstatten ohne die Zuhilfenahme einer solchen Base als Akzeptor.

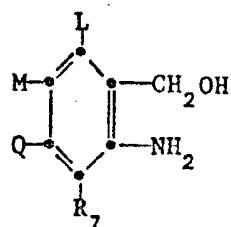
Die Oxidation eines Alkohols der Formel (XXXXV) zu einem Aldehyd der Formel (XXXXIII) gelingt mit einer Vielzahl verschiedener Oxidationsmittel, z.B. mit Pyridiniumchlorchromat in Methylenchlorid oder mit aktiviertem Mangandioxid in t-Butanol. Der Ringschluß des Aldehyds der Formel (XXXXIII) zum Pyrrolochinolin-acetonitril der Formel (XXXX) gelingt nach einer der oben beschriebenen Methoden, z.B. durch Erhitzen des Aldehyds auf eine Temperatur zwischen 140 und 200°C in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels.

Die Cyclisierung der o-Anilinocarbonsäure der Formel (XXXXVI) zum Acetoxychinolin der Formel (XXXXVII) gelingt mit Essigsäureanhydrid, Triäthylamin und 4-Dimethylaminopyridin bei Umgebungstemperatur. Eine milde, reduktive Eliminierung liefert das Pyrrolo-chinolin-acetonitril der Formel (XXXX). Die Hydrolyse in warmer, wäßriger Essigsäure liefert die Verbindung der Formel (XXXX), wobei X für OH steht. Die weitere Umsetzung mit Phosphoroxychlorid und Pyridin liefert Verbindungen, bei denen X Chlor bedeutet.

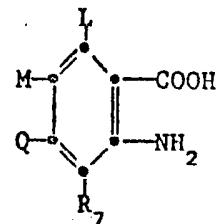
- 63 - 230506 7

Diese Reaktionen sind nachfolgend zusammengestellt.

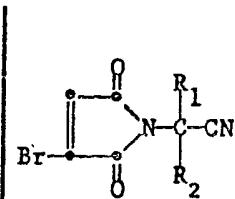
Diagramm VIII



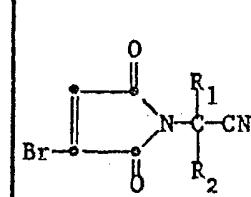
(XXXXIII)



(XXXXIV)



(XXXX)

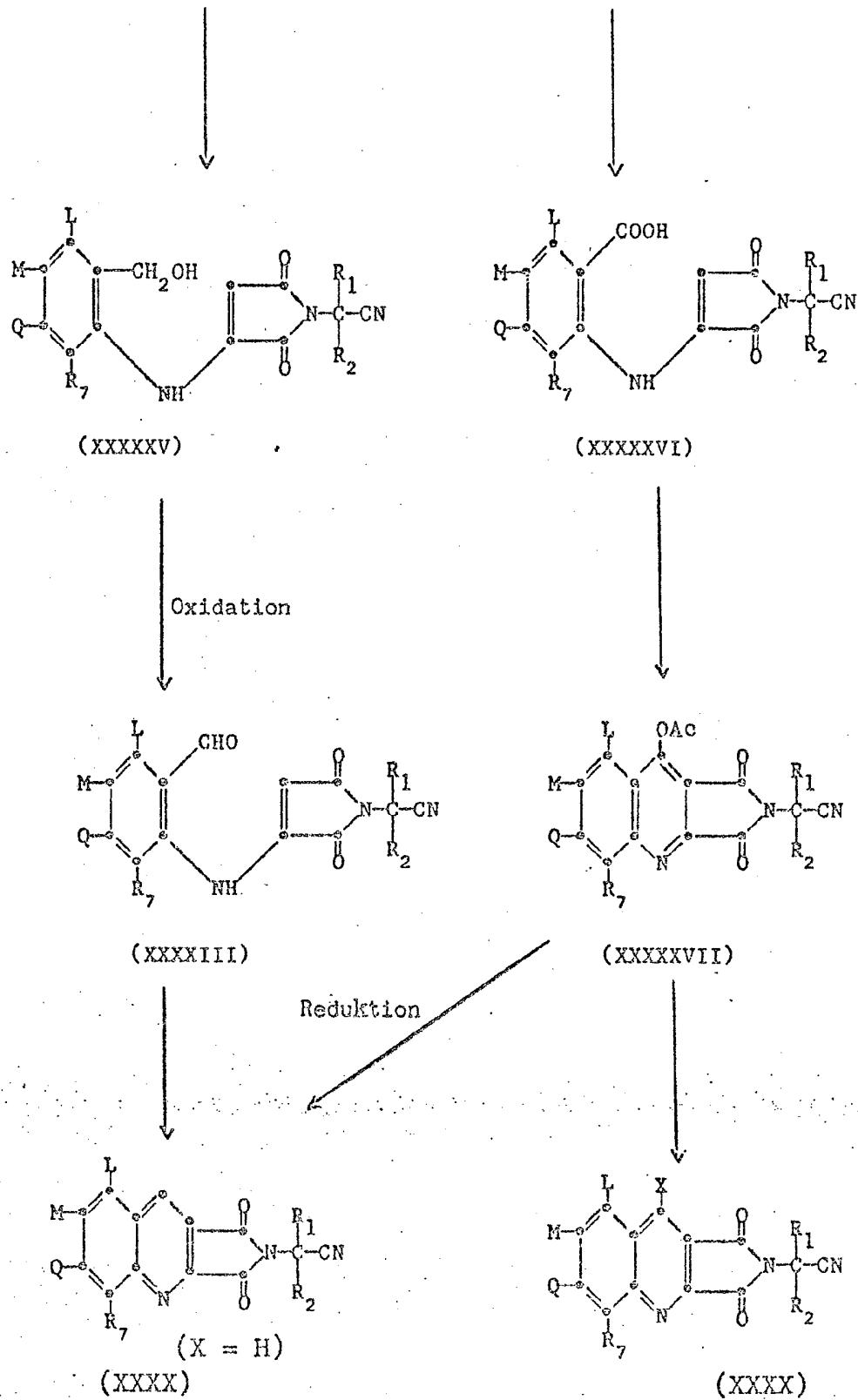


(XXXX)

230506 7

-64-

Diagramm VIII (Fortsetzung)



- 65 - 230506 7

Ein anderer Weg zu den 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolin-Verbindungen der Formel (II), welcher insbesondere brauchbar ist zur Synthese von Analogen, bei denen die Gruppe A variiert ist, geht aus vom 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolin der Formel (XXXXIX). Dieses Zwischenprodukt wird hergestellt aus der Chinolincarbonsäure der Formel (XXXXVIII). Diese wird umgewandelt in das Säurechlorid oder in das Säureanhydrid und sodann umgesetzt, und zwar entweder mit einem zweckentsprechend substituierten α -Aminocarbonitril der Formel (XVII) unter Bildung des Nitrils der Formel (XXXXX) oder mit dem Aminoamid der Formel (XXXXXI) unter Bildung des Carboxamidoamids der Formel (XXXXXII). Der Ringschluß des Carboxamidoamids gelingt nach den oben diskutierten Verfahren, obgleich der Ringschluß mit Natriumhydrid in Gegenwart von Xylol bevorzugt ist. Die Einführung einer Vielzahl verschiedener Gruppen A gelingt durch Behandlung des 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolins der Formel (XXXXIX) mit Metallierungsreagentien. Die meisten metallorganischen Reagentien sind wirksam, wenn 2 Mol eingesetzt werden und das Dianion gebildet wird. Die Ausbeute und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängen jedoch ab von der Natur der metallorganischen Verbindung, des Lösungsmittels der Reaktion und der Reaktionstemperatur sowie von dem elektrophilen Mittel, welches zur Abstopfung der Reaktion dient. In der Praxis sind metallorganische Reagentien, wie Lithiumalkyle, bevorzugt, und man erhält eine Anionbildung mit Methyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl- und tert.-Butyl-lithium. Phenyllithium und Lithiumdiisopropylamid können ebenfalls eingesetzt werden. Die Lösungsmittel müssen aprotisch sein. Diäthyläther ist bevorzugt. Die Reaktionstemperaturen für die Bildung des Dianions liegen im Bereich von -78 bis 0°C, wobei der Bereich von -30 bis -10°C bevorzugt ist. Das Abstoppen mit einem elektrophilen Mittel wird bei -78 bis +20°C durch-

- 66 - 230506 7

geführt. Falls erforderlich, schließt sich eine Säurebehandlung an. Alle Umsetzungen werden unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Beispiele für reaktive, elektrophile Mittel sind: CO_2 , ClCO_2CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, CH_3HCO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, CH_3J . Die entsprechenden Gruppen A in der Formel (IIa) sind COOH , COOCH_3 , CHO , $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 . Nach dem Abstoppen der Reaktion mit dem elektrophilen Mittel können die Produkte modifiziert werden. Der Aldehyd (A=CHO), welcher durch Umsatz mit DMF erhalten wurde, reagiert mit Hydroxylamin und liefert ein Oxim. Der obige Weg ist ferner brauchbar zur Synthese der Verbindungen mit A = COOH durch Behandlung des Dianions mit Kohlendioxid.

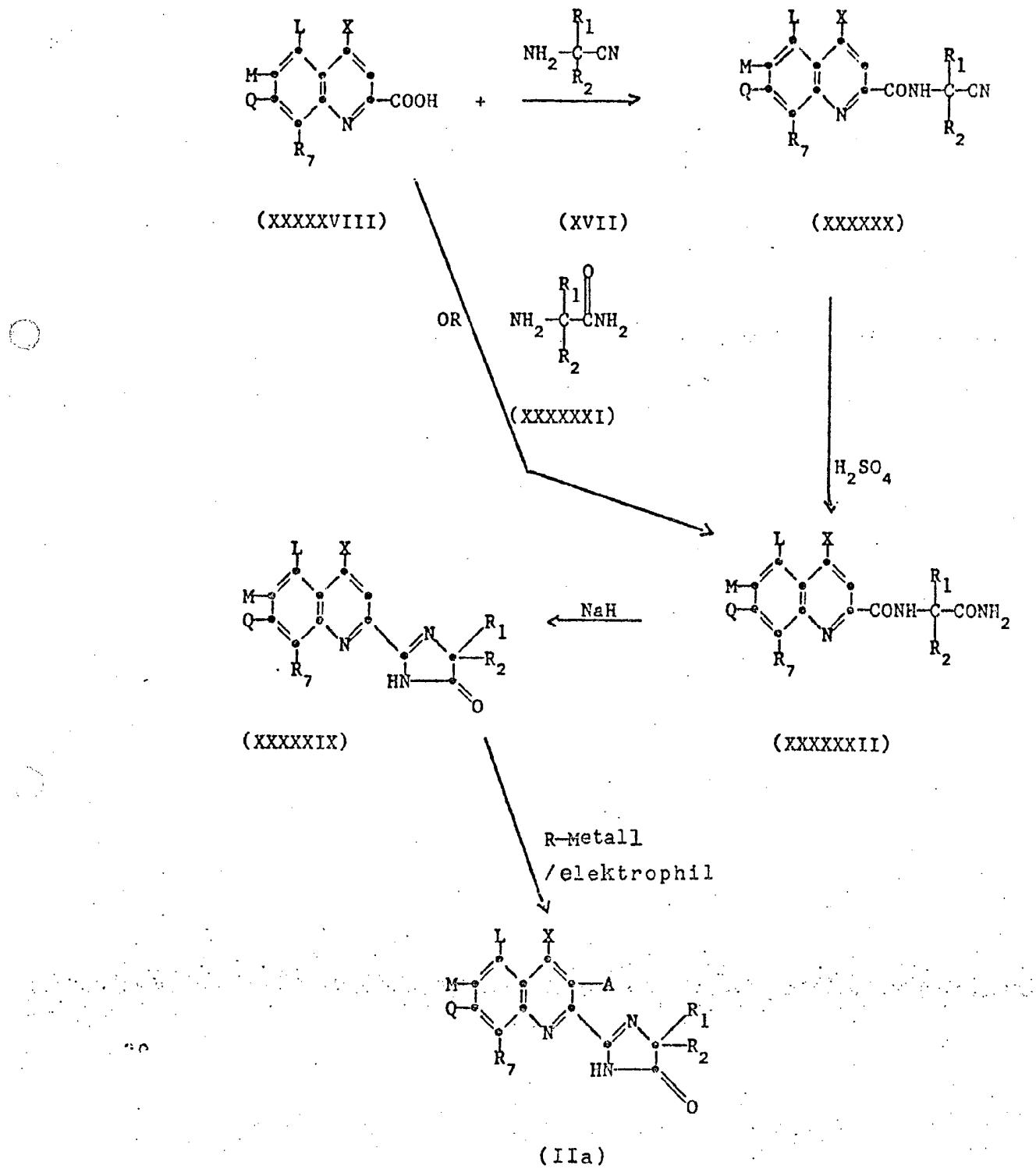
Nicht alle Substituenten X, L, M, Q und R_7 sind mit diesem metallorganischen Verfahren kompatibel. Wenn z.B. die oben erwähnten Substituenten Br, J oder in einigen Fällen Fluor sind, so kommt es in einer Konkurrenzreaktion zu einem Verlust dieser Gruppen sowie zu einer Ersetzung des 3-Protons des Chinolins. Die Anwesenheit von Chlor ist jedoch mit diesem Verfahren kompatibel. Wenn L, M, Q oder R_7 für Methoxy stehen, so kann es in einer Konkurrenzreaktion zu einer Anionenbildung an der ortho-Stellung zur Methoxygruppe kommen.

Diese Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden.

230506 7

-67-

Diagramm IX



Mehrere funktionelle Gruppen A können nach alternativen Verfahren hergestellt werden. So liefert z.B. die Reaktion des Imidazopyrrolochinolindions der Formel (XXXVII) mit R_3^+OM den 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinolinester der Formel (XXXVI). Im Falle der Verbindungen der Formel (II), bei denen A für eine Gruppe der Formel $CONHCH_2CH_2OH$ steht, kann ein Ringschluß zur Oxazolingruppe durchgeführt werden, und zwar über die Umsetzung dieser Verbindung mit Triäthylphosphit in am Rückfluß gehaltenem Xylool. Die Derivate der Formel (II), in denen A für $-CONH_2$ steht, können in die entsprechenden Cyanoderivate ($A=CN$) umgewandelt werden, und zwar durch Dehydratisierung der Gruppe der Formel $-CONH_2$.

Die Mehrzahl der Verbindungen mit den Substituenten L, M, Q und R_7 kann nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen mit Amino-, Alkylamino- und Dialkylaminogruppen können jedoch bequemerweise durch reduzierende Alkylierung des zweckentsprechenden Nitro-Substituenten in L-, M-, Q- oder R_7 -Position erhalten werden. Alkylsulfonylverbindungen werden auf einfachste Weise hergestellt durch milde Oxidation der Alkylsulfonylgruppe in L-, M-, Q- oder R_7 -Position bei 0 bis $20^\circ C$ unter Verwendung von m-Chlorperbenzoësäure. Unter diesen Bedingungen tritt die N-Oxidation des Chinolinstickstoffs nur in geringem Umfang ein.

Die Oxidation des Chinolins zum N-Oxid gelingt unter vorheriger N-Schutz des Imidazolon-Rings, z.B. mit einer $COCH_3$ -Gruppe. Nun kann die N-Oxidation mit Peressigsäure oder Trifluorperessigsäure durchgeführt werden, und zwar, falls erforderlich, bei erhöhter Temperatur.

Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine und 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinoline der Formeln (I) und (II) und die Imid-

- 69 - 230506 7

azopyrrolopyridindione und Imidazopyrrolochinolindione der Formeln (III) und (XXXVII) sind äußerst wirksame herbizide Verbindungen. Sie sind brauchbar zur Bekämpfung einer außerordentlich breiten Vielfalt von krautigen und verholzten Pflanzen, und zwar sowohl von einjährigen als auch von mehrjährigen sowie von perennierenden Pflanzen, wobei eine Wirksamkeit gegenüber einkeimblättrigen und zweikeimblättrigen Pflanzen vorliegt. Darüberhinaus sind diese Verbindungen auch äußerst wirksam als Herbizide gegen Unkräuter, welche auf trockenen Feldern wachsen, und gegen Unkräuter, welche auf nassen Feldern wachsen. Sie sind ferner geeignet als aquatische Herbizide. Man kann eine Blattbehandlung vornehmen oder eine Behandlung des Bodens oder des Wassers, welches die Samen enthält, oder eine Behandlung anderer Fortpflanzungsorgane dieser Pflanzen, z.B. von Stecklingen, Rhizomen oder Ausläufern. Die Dosierung kann im Bereich von etwa 0,016 bis 4,0 kg/ha und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,032 bis 2,0 kg/ha liegen.

Naturgemäß können auch Mengen oberhalb 4,0 kg/ha zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenarten angewendet werden. Eine Anwendung von Mengen des toxischen Wirkstoffs, welche oberhalb der zur Abtötung der unerwünschten Pflanzen erforderlichen Menge liegen, sollte jedoch vermieden werden, da die Anwendung überschüssiger Mengen des toxischen Wirkstoffs unwirtschaftlich ist und keine nützlichen Wirkungen zeigt und darüberhinaus für die Umgebung schädlich ist.

Unter den Pflanzen, welche mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen bekämpft werden können, seien die folgenden genannt: Elatine triandra, Sagittaria pygmaea, Scirpus hotarui, Cyperus serotinus, Eclipta alba, Cyperus difformis, Rotala indica, Lindernia pyridoria, Echinochloa

- 70 - 230506 7

crus-galli, Digitaria sanguinalis, Setaria viridis,
Cyperus rotundus, Convolvulus arvensis, Agropyron repens,
Datura stramonium, Alopecurus myosuroides, Ipomoea spp.,
Sida spinosa, Ambrosia artemisiifolia, Eichhornia
crassipes, Xanthium pensylvanicum, Sesbania exaltata,
Avena fatua, Abutilon theophrasti, Bromus tectorum,
Sorghum halepense, Lolium spp., Panicum dichotomiflorum,
Matricaria spp., Amaranthus retroflexus, Cirsium arvense
und Rumex japonicus.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß einige der Verbindungen der Formeln (I) und (II) als selektive Herbizide angewendet werden können, und zwar bei Blattbehandlungen von Pflanzen oder bei der Behandlung des Bodens, der die Samen dieser Pflanzen enthält. Dabei können die Anwendungsmengen relativ gering sein und im Bereich von z.B. 0,016 bis etwa 2,0 kg/ha liegen, abhängig von der speziellen, eingesetzten Verbindung und der behandelten Nutzpflanze.

In der Praxis wurde festgestellt, daß 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine der Formel (I) sich am besten als Breitspektrum-Herbizide eignen, und zwar sowohl bei Prä-Emergenzbehandlung als auch bei Post-Emergensbehandlung am Ort der Unkrautbekämpfung. Dies heißt jedoch nicht, daß alle Pyridine der Formel (I) unselektiv sind. Tatsächlich sind einige der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine selektiv bei Nutzpflanzen der Ordnung der Leguminosen, insbesondere bei Sojabohnen. Dies gilt in besonderem Maße für die 5-substituierten Pyridine der Formel (I) und der Formel (Ia). In ähnlicher Weise wurde festgestellt, daß 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinoline der Formeln (I) und (II) im allgemeinen selektive Herbizide sind. Sie sind besonders wirksam zur Bekämpfung unerwünschter Unkräuter in Anwesenheit von Nutzpflanzen der Ordnung der Leguminosen,

z.B. von Sojabohnen. Einzelne Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind jedoch weniger selektiv als andere Verbindungen dieser Reihe.

Es wurde festgestellt, daß einzelne der 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine und 2-(2-Imidazolin-2-yl)-chinoline der Formeln (I) und (II) wirksam sind als Defoliantien für Baumwolle, und zwar bei Anwendung in Mengen von etwa 0,016 bis 4,0 kg/ha. Bei Anwendungsmengen, welche etwa 0,01 kg/ha nicht übersteigen, sind einzelne Pyridine und Chinoline der Formeln (I) und (II) wirksam im Sinne einer Steigerung der Verzweigungsneigung der Leguminosen sowie im Sinne einer frühen Reifung von Getreide.

Die Pyrrolopyridin-acetonitrile der Formel (XI), die Pyrrolopyridin-acetamide der Formel (IV), die Pyrrolo-chinolin-acetonitrile der Formel (XXXX) und die Pyrrolo-chinolin-acetamide der Formel (XXXVIII) sind brauchbar als Zwischenstufen für die Herstellung der erwähnten herbiziden 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine und -chinoline der Formeln (I) und (II) sowie der herbiziden Imidazo-pyrrolopyridindione und Imidazopyrrolochinolindione der Formeln (III) und (XXXVII).

Da die Imidazolinylpyridinderivate und -chinolinderivate der Formeln (I) und (II), bei denen R_3 für ein salzbildendes Kation steht, wasserlöslich sind, können diese Verbindungen einfach in Wasser dispergiert oder aufgelöst werden und in Form eines verdünnten, wässrigen Sprühmittels angewendet werden. Dabei führt man vorzugsweise eine Blattbehandlung durch oder eine Behandlung des Bodens, welcher die Fortpflanzungsorgane enthält. Ferner eignen sich diese Salze auch zur Herstellung von fließfähigen Konzentraten.

- 72 - 230506 7

Die 2-(2-Imidazolin-2-yl)-pyridine und -chinoline der Formeln (I) und (II) und die Imidazopyrrolopyridindione und Imidazopyrrolochinolindione der Formeln (III) und (XXXVII) können auch als benetzbare Pulver hergestellt werden sowie als fließfähige Konzentrate, emulgierbare Konzentrate, gekörnte Mittel oder dergl..

Benetzbare Pulver können hergestellt werden durch Vermahlen von etwa 20 bis 45 Gew.% eines feinverteilten Trägerstoffs, wie Kaolin, Bentonit, Diatomeenerde, Attapulgit oder dergl., 45 bis 80 Gew.% des Wirkstoffs, 2 bis 5 Gew.% eines Dispergiermittels, wie Natriumlignosulfonat und 2 bis 5 Gew.% eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels, wie Octylphenoxy-polyäthoxy-äthanol, Nonylphenoxy-polyäthoxy-äthanol oder dergl..

Eine typische fließfähige Flüssigkeit kann bereitet werden durch Vermischen von etwa 40 Gew.% des Wirkstoffs mit etwa 2 Gew.% eines Geliermittels, wie Bentonit, 3 Gew.% eines Dispergiermittels, wie Natriumlignosulfonat, 1 Gew.% Polyäthylenglykol und 54 Gew.% Wasser.

Ein typisches emulgierbares Konzentrat kann bereitet werden durch Auflösen von etwa 5 bis 25 Gew.% des Wirkstoffs in etwa 65 bis 90 Gew.% N-Methylpyrrolidon, Isophoron, Butylcellosolv, Methylacetat oder dergl., worauf man in der Lösung etwa 5 bis 10 Gew.% eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels, wie Alkylphenoxy-polyäthoxy-alkohol, dispergiert. Das Konzentrat wird vor der Anwendung in Wasser dispergiert, wobei man ein flüssiges Sprühmittel erhält.

Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide zur Bodenbehandlung verwendet werden, so können gekörnte

- 73 - 230506 7

Produkte hergestellt und angewendet werden. Die Herstellung von gekörnten Mitteln gelingt durch Auflösen des Wirkstoffs in einem Lösungsmittels, wie Methylenchlorid, N-Methylpyrrolidon oder dergl., und Aufsprühen der so bereiteten Lösung auf einen gekörnten Träger, wie Maiskolbenhäcksel, Sand, Attapulgit, Kaolin oder dergl..

Das so bereitete, gekörnte Produkt enthält im allgemeinen etwa 3 bis 20 Gew.% des Wirkstoffs und etwa 97 bis 80 Gew.% des gekörnten Trägerstoffs.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Teilangaben und Prozentangaben beziehen sich, falls nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

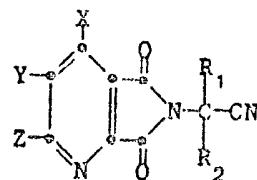
Herstellung von 5,7-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-5,7-dioxo-6H-pyrrolo[3.4-b]pyridin-6-acetonitril

Zu einer gerührten Lösung mit einem Gehalt an 212 g Chinolinsäureanhydrid in 950 ml Methylenchlorid gibt man allmählich 167 g 2-Amino-2,3-dimethylbutyronitril. Das Gemisch erreicht den Siedepunkt der Lösung, nachdem etwa ein Viertel des Aminonitrils zugesetzt wurde, und die Zugaberate wird so eingestellt, daß diese Temperatur aufrechterhalten bleibt. Nach der Zugabe wird die Lösung erhitzt und weitere 4 h am Rückfluß gehalten. Die Lösung wird abgekühlt, filtriert und konzentriert, bis man ein dickes Öl erhält. Dieses Öl wird in 950 ml Essigsäureanhydrid aufgelöst, und es werden 6 g wasserfreies Natriumacetat zugesetzt. Das Gemisch wird destilliert, bis die Dampftemperatur 118°C erreicht, nachdem man das Er-

- 74 - 230506 7

hitzen unter Rückfluß während 3 h fortgesetzt hatte. Das Gemisch wird im Vakuum konzentriert, der Rückstand wird in 500 ml Toluol aufgelöst und wiederum konzentriert. Dieser Vorgang wird wiederholt. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus Äther und Hexan aufgeschlämmt und das Rohprodukt, welches auskristallisiert, wird gesammelt (349 g). Dieses löst man in 700 ml Methylenchlorid auf und filtriert durch eine Säule, die 700 g Silikagel enthält. Das Produkt wird mit Methylenchlorid eluiert. Nach Konzentrierung des Eluats erhält man 258 g des angestrebten Produkts. Eine analytisch reine Probe mit einem Schmelzpunkt von 95 bis 96°C kann erhalten werden, indem man das Produkt aus Äther-Methylenchlorid umkristallisiert.

Unter Verwendung des zweckentsprechenden Aminonitrils und Chinolinsäureanhydrids werden nach dem obigen Verfahren die folgenden Pyrrolopyridine hergestellt:



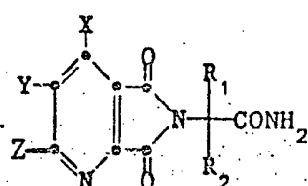
<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>E_p °C</u>
CH ₃	CH ₃	H	H	H	119 - 123
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	95 - 97
CH ₃	△	H	H	H	69 - 73
CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	61
-(CH ₂) ₅ -		H	H	H	85 - 87
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	71 - 72.5
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	129.5 - 131.3
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	OCH ₃	108 - 110
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	94 - 96

B e i s p i e l 2

Herstellung von 5,7-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-5,7-dioxo-6H-pyrrolo[3.4-b]pyridin-6-acetamid

Zu 330 ml konzentrierter Schwefelsäure gibt man portionsweise unter heftigem Rühren 298 g feinzerteiltes Nitril, und zwar in der Weise, daß die Temperatur nicht über 72°C steigt. Nach der Zugabe wird die Temperatur auf 60 bis 65°C eingestellt und in diesem Bereich während 1 1/2 h gehalten. Die Mischung wird abgekühlt, mit Eis abschreckt und schließlich auf etwa 4 l verdünnt. Nachdem 454 g Natriumacetat zugesetzt wurden und das Gemisch 2 h bei 0°C gekühlt wurde, wird die Mischung filtriert, die Feststoffe werden aufgefangen und gewaschen, und zwar zweimal mit 500 ml Wasser mit einem Gehalt an Natriumacetat und nachfolgend mit Wasser zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure. Der Feststoff wird getrocknet und man erhält 289 g des Produkts, Fp. 176 bis 178°C. Auf einem ähnlichen Weg hergestelltes Material von analytischer Reinheit weist einen Schmelzpunkt von 188 bis 190°C auf.

Unter Einsatz des zweckentsprechenden Pyrrolopyridin-acetonitrils bei dem obigen Verfahren werden die folgenden Pyrrolopyridin-acetamide hergestellt.



230506 7

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Fp°C</u>
CH ₃	CH ₃	H	H	H	203 - 5
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	158 - 161
CH ₃	△	H	H	H	195 - 198

Beispiel 3

Herstellung von 3-Isopropyl-3-methyl-5H-imidazo[1'.2':1.2]-pyrrolo[3.4.6]pyridin-2(3H)-5-dion

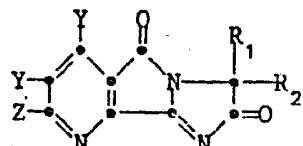
Ein Gemisch aus 50 g Amid und 450 ml Toluol wird unter einem Wasserabscheider vom Dean-Stark-Typ erhitzt, um Spuren von Wasser zu entfernen. Zu der abgekühlten Mischung gibt man 10,1 g einer 50%igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl und erhitzt das Gemisch unter Rückfluß während 23 h. Die heiße Lösung wird filtriert und im Vakuum konzentriert, woraufhin der Rückstand kristallisiert. Das Mineralöl wird durch Dekantieren entfernt und der Feststoff wird mit Hexanen gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 45,5 g Produkt, das gemäß NMR-Analyse etwa zu 90% aus dem angestrebten Isomeren II und zu 10% aus dem unerwünschten Isomeren IIa besteht.

Eine reine Probe des Isomeren II kann durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Hexan-Methylenchlorid erhalten werden (Fp. 107 bis 115°C).

Die Cyclisierung kann entweder mittels der basischen Reagentien Natrium- und Kaliumhydroxid oder mittels der sauren Reagentien p-Toluolsulfonsäure in einem Toluol-Lösungsmittel erreicht werden. Es ist darauf hinzuweisen, daß man ein Gemisch von Produkten erhält, die den obigen Strukturen II und IIa entsprechen. Im allgemeinen werden diese nicht gereinigt, sondern direkt zur Herstellung des abgeleiteten Nicotinsäureesters eingesetzt.

- 77 - 230506 7

Unter Einsatz des zweckentsprechenden Pyrrolopyridin-carboxamids werden die folgenden Imidazopyrrolopyridine hergestellt.



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>E_p°C</u>
CH ₃	CH ₃	H	H	H	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
CH ₃	△	H	H	H	
-CH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	125 - 130
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	OCH ₃	147 - 147.5

B e i s p i e l 4

Herstellung von 3-Isopropyl-5H-imidazo[1'.2':1.2]pyrrolo-[3.4-6]pyridin-2(3H)-dion

Ein Gemisch mit einem Gehalt an 52 g 3-(1-Carbamoyl-1,2-dimethylpropyl)-picolinat, 1,77 ml 1,5-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-5-en (DBU) in 400 ml Xylol wird unter Rückfluß erhitzt, und zwar unter einem Wasserabscheider vom Dean-Stark-Typ während 2 h. Das Gemisch wird im Vakuum konzentriert und der Rückstand wird auf 400 g basischem Aluminiumoxid chromatographiert. Das Gemisch der angestrebten Produkte wird mit Methylenechlorid eluiert und ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

230506 7

- 78 -

Beispiel 5

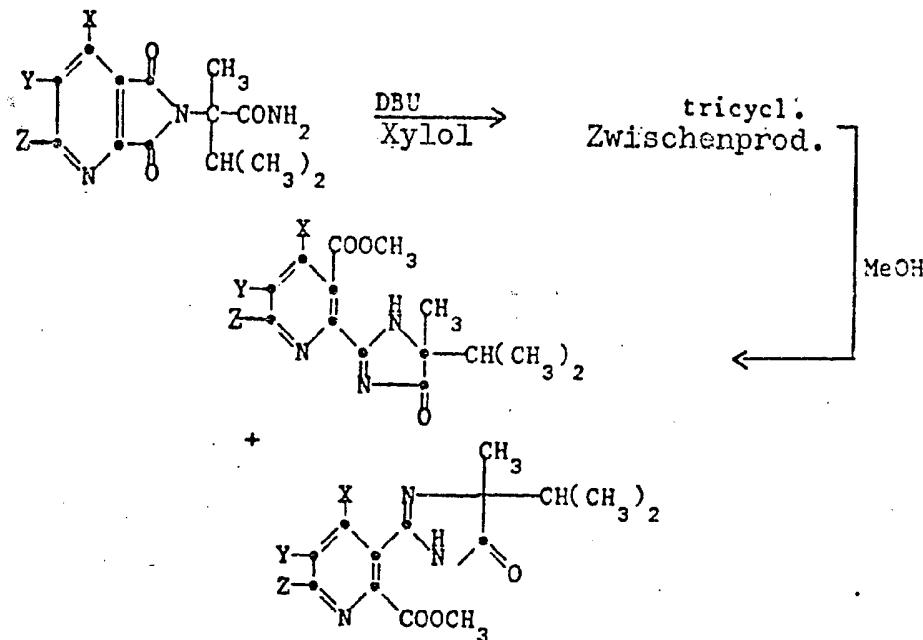
Herstellung von Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat

Zu 20 ml trockenem Methanol, in dem 10 mg Natriumhydrid zur Reaktion gebracht worden waren, gibt man 2,0 g einer Mischung aus den Imidazopyrrolopyridinen. Nach 16stündigem Rühren gibt man 0,03 g Eisessig zu (zur Neutralisation der Base). Die Lösung wird im Vakuum konzentriert und der Rückstand wird auf Silikagel in Äther chromatographiert. Das schneller wandernde Material, bei dem es sich um den angestrebten Ester handelt, wird in mehreren Fraktionen gewonnen. Die Fraktionen werden kombiniert, konzentriert und aus Acetonitril zur Kristallisation gebracht. Dabei erhält man Imidazolinylnicotinat, Fp. 121 bis 123,5°C. Eine analytisch reine Probe, die aus Methylenechlorid-Hexan auskristallisierte, zeigt einen Schmelzpunkt von 121 bis 122°C.

Beispiel 6

Herstellung von Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat

Dieses Verfahren umfaßt die Bildung der tricyclischen Verbindungen von Beispiel 3 und 4, die ohne Isolierung direkt unter Bildung des Nicotinsäureesters weiterreagieren:



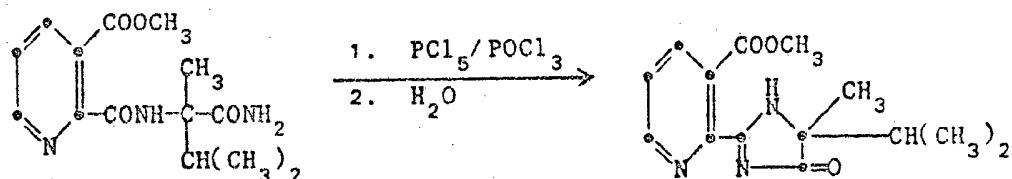
Ein Gemisch aus 25 g Amid und 1 ml 1,5-Diaza-bicyclo-[5.4.0]undec-5-en (DBU) in 500 ml Xylool wird unter Rückfluß 1 h unter einem Wasserabscheider vom Dean-Stark-Typ erhitzt. Das Gemisch wird etwas abgekühlt, der Wasserabscheider wird entfernt und es werden 100 ml wasserfreies Methanol zugesetzt. Anschließend wird das Gemisch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden anschließend im Vakuum entfernt und das Produkt wird durch Chromatographie isoliert, und zwar wie im obigen Beispiel 5 beschrieben. Man erhält 13,65 g des Produktes, Fp. 120 bis 122°C, das mit dem im obigen Beispiel 5 beschriebenen identisch ist.

B e i s p i e l 7
Herstellung von Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat; Verfahren A (Diagramm Seite 11)

Ein Gemisch aus 13,65 g Nicotinat und 9,69 g Phosphor-pentachlorid in 110 ml trockenem Toluol wird unter Röh-

ren auf 80°C erhitzt. Nach 1 1/2 h wird die dicke Mischung abgekühlt, filtriert und der Feststoff mit Äther gewaschen und getrocknet. Dabei handelt es sich um das Hydrochloridsalz des angestrebten Produktes. Dieses Salz wird in 60 ml Wasser aufgelöst, mit Natriumbicarbonat neutralisiert, das resultierende Präzipitat wird durch Filtration entfernt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Auf diese Weise erhält man das angestrebte Produkt, das mit dem nach dem Verfahren von Beispiel 5 hergestellten identisch ist.

Verfahren B



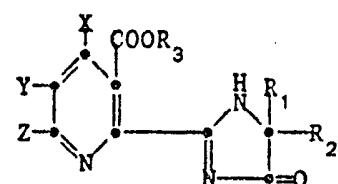
Ein Gemisch aus 5,0 g Nicotinat und 7,1 g Phosphorpentachlorid in 40 ml Phosphoroxychlorid wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Das Phosphoroxychlorid wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 40 ml Toluol suspendiert und wiederum konzentriert. Dieser Vorgang wird wiederholt. Wasser (40 ml) wird zu dem Rückstand gegeben und das Gemisch wird auf Rückflußtemperatur erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt wird getrocknet und konzentriert, und man erhält 1,05 g des angestrebten Produkts. Der pH der wäßrigen Phase aus der Methylenchlorid-Extraktion wird mit Natriumbicarbonatlösung auf 5 bis 6 eingestellt und das Gemisch wird wiederum mit Methylenchlorid extrahiert. Der getrocknete Extrakt wird konzentriert und der Rückstand zur Kristallisation gebracht. Man erhält eine weiße Menge von 2,65 g des angestrebten Produktes, das

230506 7

- 81 -

mit dem in Beispiel 5 beschriebenen Produkt identisch ist.

Die im folgenden aufgeführten Nicotinsäureester werden nach einem oder mehreren der oben beschriebenen Verfahren hergestellt.



<u>R3</u>	<u>R2</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>F.p°C</u>
CH ₃	CH ₃	H	H	H	126.5 - 128.5
CH ₂ ≡CH	CH ₃	H	H	H	104 - 106
CH ₃	-CH-(CH ₂) ₄ -	H	H	H	151 - 155.3
CH ₂ C≡CH	-CH-(CH ₂) ₄ -	H	H	H	117 - 120
CH ₂ C ₆ H ₅	-CH-(CH ₂) ₄ -	H	H	H	148.5 - 151.3
CH ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	H	171 - 173
CH ₃	CH ₃	H	H	H	148 - 150
CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	142 - 144
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	118 - 120
CH ₂ C≡CH	C ₂ H ₅	H	H	H	138 - 140

" 82 "

230506 7

- 83 - 230506 7

<u>R₃</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	X	Y	Z	<u>FP^{OC}</u>
-C ₁₂ H _{25-n}	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	55 - 57
-C ₂ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	72 - 75
CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	90 - 92.5
-CH ₂ -	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	120.5 - 122
-CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	94 - 97.5
-CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	122 - 125
-CH ₂ -C≡C-C ₇ H _{15-n}	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	60 - 63
CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	81 - 84
-CH-CH=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH ₂ -C≡CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	98 - 100
CH ₃						
CH-C≡CH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH ₃						
CH ₂ -CH=CHCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	87 - 89

230506 7

84

<u>R₃</u>	<u>R₂</u>	<u>R₁</u>	X	Y	Z	F.p°C
-C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	124 - 126
		CH(CH ₃) ₂	H	H	H	95.5 - 98
		CH(CH ₃) ₂	H	H	H	77.3 - 79.2
		CH(CH ₃) ₂	H	H	H	116.5 - 119
		CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	76 - 78.5
		CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	92 - 94
		CH ₂ (CH ₃) ₂	H	H	H	54 - 57
		CHCH(CH ₃) ₂	H	H	H	128.5 - 131
		CH ₃	H	H	H	128 - 131
			▷	H	H	111 - 113
		CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	154 - 155
			CH(CH ₃) ₂	H	H	61
		CH ₂ C ₆ H ₅				
		CH ₃				
		CH ₂ -CH=CH-C ₇ H _{15-n}	CH ₃			

- 85 - 230506 7

<u>R₃</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	X	Y	Z	<u>F_{ppc}</u>
CH ₂ -C(C ₁)=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	73 - 77
C ₆ H ₁₃ -n	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	01
CH(CH ₃)CH=CH-CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	01
CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	H	H	H	146 - 148
CH ₂ CH=(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	77.5 - 79
CH ₂ C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	H	H	H	117 - 122
CH ₂ \equiv CCOH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Gummi
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	114.5 - 118
C(CH ₃)C \equiv CH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	128 - 132
CH ₂ CH ₂ N [⊕] (CH ₃) ₃ I [⊖]	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	165 - 175
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	132.5 - 135.5
C(CH ₃) ₂ C \equiv CH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	104 - 106
CH ₂ C \equiv CH	CH ₃	Δ	H	H	H	122 - 124
CH ₂ C \equiv CH	-(CH ₂)-		H	H	H	164.5 - 166.5
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	114 - 115.5
CH ₂ C \equiv CH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	135.5 - 137

230506 7

R ₃	R ₁	R ₂	X	Y	Z	E _p °C
<chem>CH2-C(=O)OC2=C(OCC3=C(C=C2)C(=O)OC3)C=C3</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	111 - 113
<chem>CH2-C(=O)OC2=C(Cl)C=C(Cl)C=C2</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	136 - 138
<chem>CH2-C(=O)ONo2</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	131.5 - 133
<chem>CH2COOCH3</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	104 - 108
<chem>CH2-CH-O-C(=O)C2=CH3</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	95 - 97
<chem>CH2CH2CH2COOC2H5</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	133 - 135
<chem>CH3COOCN3</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Br	122.5 - 126
<chem>CH2CH=CH-COOCC2H5</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
<chem>(CH2)4COOCH3</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
<chem>CH2-C(=O)OC2=C(C=C2)C(=O)OC3=C(C=C2)C(=O)OC3</chem>	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	108 - 111

86

- 87 - 230506 7

<u>R₃</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	X	Y	Z	<u>E.p.o.C</u>
	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	107 - 109
	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	130 - 132
	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	113 - 115
CH ₂ CH=CH-C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH ₂ CH ₂ CH=CH-C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	73 - 75
(CH ₂) ₃ C≡CH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH(C ₆ H ₅)COCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH ₂ CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
(CH ₂) ₉ CH=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1
CH(C ₆ H ₅)C ₆ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Ö1

230506 7

$\frac{R_3}{CH_3}$	$\frac{R_1}{- [CH(CH_2)_4] -}$	$\frac{R_2}{- [CH(CH_2)_4] -}$	$\frac{F_{p^{\circ}C}}{122 - 124}$
$CH_2C \equiv CH$	$- [CH(CH_2)_4] -$	$- [CH(CH_2)_4] -$	$123 - 125$
CH_3	CH_3	CH_3	$132 - 134.5$
$CH_2COOCH_2CH_3$	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$102.5 - 104.5$
CH_2COOH	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$86 - 90$
$CH_2COOCH_2C_6H_5$	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$187 - 189$
CH_2COOH	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$121.5 - 123$
CH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$106 - 110$
	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$110 - 112$
			$[\alpha]_D = +27.410$

- 89 - 230506 7

$\frac{R_3}{CH_3}$	$\frac{R_2}{CH(CH_3)_2}$	$\frac{R_1}{CH_3}$	E.p. $^{\circ}C$
$CH_2C_6H_5$	$CH(CH_3)_2$	CH_3	$[a]_D = +27.28^{\circ}$
$CH_2C_6H_5$	$CH(CH_3)_2$	CH_3	$[a]_D = +13.08^{\circ}$
CH_3	$CH(CH_3)_2$	CH_3	$[a]_D = +12.76^{\circ}$
CH_3	$CH(CH_3)_2$	CH_3	$110.5 - 114$

230506 7

- 90 -

Beispiel 8

Herstellung des Hydrochloridsalzes von Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat

Zu einer gerührten Suspension von 3,0 g des in Beispiel 5 erhaltenen Esters in 40 ml Äther gibt man eine ausreichende Menge Methylenchlorid, um eine Lösung zu erhalten. Anschließend wird trockenes Chlorwasserstoffgas während etwa 20 min durch die Lösung geleitet. Nach 1 h wird die Mischung filtriert, um das Produkt zu entfernen. Das Produkt wird mit Äther gewaschen und getrocknet, und man erhält 1,90 g des analytisch reinen Hydrochloridsalzes mit einem Schmelzpunkt von 195 bis 196°C.

Beispiel 9

Herstellung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure

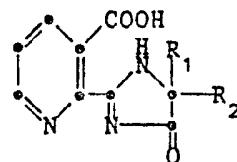
Zu 22,63 g des in Beispiel 5 erhaltenen Esters in 100 ml Wasser gibt man eine Lösung mit einem Gehalt an 3,29 g Natriumhydroxid in 25 ml Wasser. Das Gemisch wird 1,5 h unter Rückfluß bei gleichzeitigem Rühren erhitzt. Nach dem Stehenlassen bei Zimmertemperatur über Nacht gibt man 6,8 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu, wodurch man die Bildung eines schweren Präzipitats verursacht. Dieses wird durch Filtration entfernt, mit 20 ml Wasser und anschließend mit 30 ml Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält 19,27 g Säure, Fp. 168 bis 170°C. Dieses Material wird in 350 ml Methylenchlorid aufgelöst, filtriert (um eine kleine Menge der isomeren 2-Säure zu entfernen) und konzentriert. Man erhält auf diese Weise 17,91 g der reinen Säure, Fp. 170 bis 172°C. Durch Umkristallisation des Materials aus Aceton-Hexan wird die analytisch reine Probe, Fp. 170 bis 172,5°C, hergestellt.

B e i s p i e l 10

Herstellung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure

Zu 1,0 g des Benzylesters in 20 ml Äthanol gibt man 50 mg eines 5% Palladium-auf-Kohle-Katalysators und schüttelt das Gemisch in einer Wasserstoffgasatmosphäre, bis 1 Äquiv. Wasserstoff absorbiert wurde. Der Katalysator wird durch Filtration entfernt, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird aus Aceton-Hexan zur Kristallisation gebracht, wobei man die Säure, wie in Beispiel 9 beschrieben, erhält.

Die folgenden Säuren werden nach den obigen Verfahren hergestellt.



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Fp°C</u>
CH ₃	C ₂ H ₅	124 - 126°
-CH-(CH ₂) ₄ -		180 - 183°
CH ₃	CH ₃	204 - 205.5°
CH ₃	△	198 - 200°

- 92 - 230506 7

Beispiel 11

Herstellung von Calcium-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat

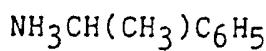
Zu 0,98 g der Säure von Beispiel 9, die teilweise in 10 ml Wasser aufgelöst ist, gibt man unter Rühren 0,18 g Calciumcarbonat. Nach 10 min wird die Lösung filtriert, das Filtrat konzentriert und der Rückstand mit Äther behandelt. Man erhält ein kristallines Produkt, das bei 40°C und einem Druck von 25 mm getrocknet wird. Dabei erhält man 0,88 g des Calciumsalzes, Fp. 265°C.

Die Natrium-, Diisopropylammonium- und Triäthylammonium-salze werden auf ähnliche Weise hergestellt.

Die folgenden Salze können unter Verwendung der zweckentsprechenden Säure und des Oxids, Carbonats, Bicarbonats oder Hydroxids des ausgewählten Metalls, Alkalimetalls, Erdalkalimetalls, Ammoniaks oder des aliphatischen Amins nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

- 93 - 230506.7

Z+



NH₄

Ba/2

Cu/2

K

Li

Mg/2

EpoC

Gummi

sublimiert > 168

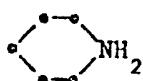
> 225

> 225

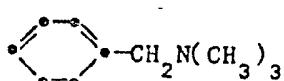
> 225

> 225

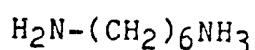
> 225



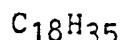
-



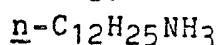
Öl



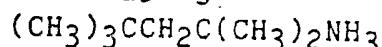
Öl



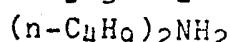
Wachs



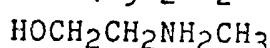
150 - 153



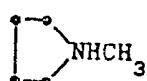
-



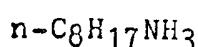
-



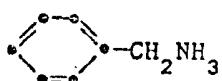
-



-



-



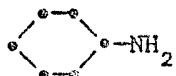
-

230506.7

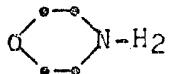
- 94 -

Z+

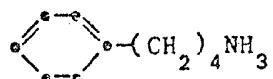
F_EO_C



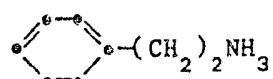
-



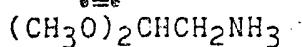
-



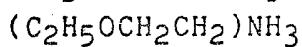
-



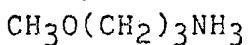
-



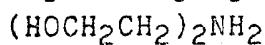
-



-



-



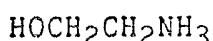
-



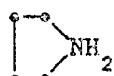
> 225



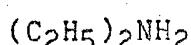
155 - 158



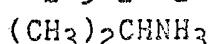
-



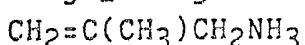
-



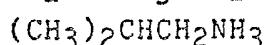
-



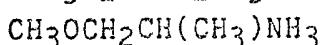
-



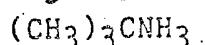
-



-



-

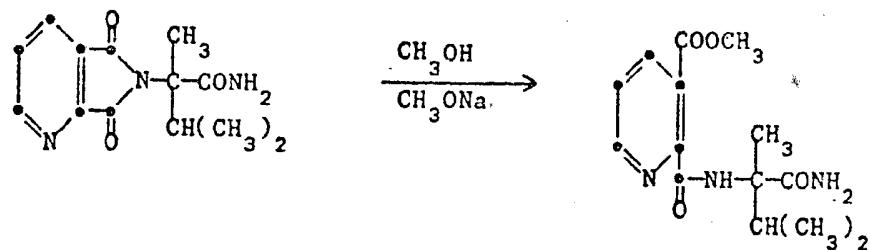


-

- 95 - 230506 7

B e i s p i e l 12

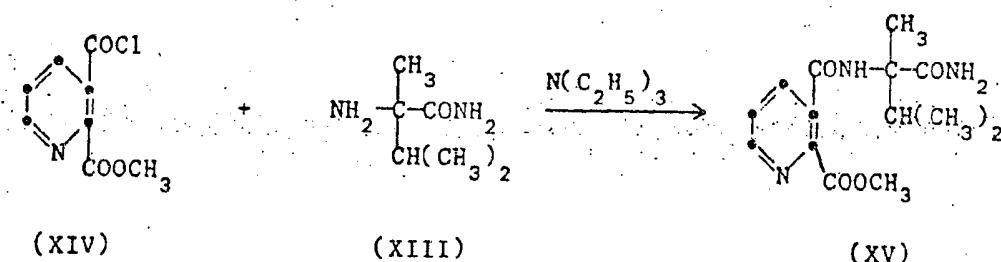
Herstellung von Methyl-2-[(1-carbamoyl-1,2-dimethylpropyl)-carbamoyl]-nicotinat



Natriumhydrid (0,47 g einer 50%igen Suspension in Mineralöl) wird mit 500 ml trockenem Methanol unter Stickstoff umgesetzt. Dazu gibt man 51,4 g des Amids von Beispiel 2 und röhrt die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur. Die Mischung wird konzentriert, der Rückstand in Methylenechlorid aufgelöst und die Lösung zunächst mit 150 ml Wasser und anschließend mit 150 ml Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen (Na_2SO_4) wird die organische Phase konzentriert und der Rückstand aus Äther kristallisiert, wobei man 47,85 g Produkt erhält, das analytisch rein ist, Fp. 108 bis 145°C (Zers.).

B e i s p i e l 13

Herstellung von Methyl-3-[(1-carbamoyl-1,2-dimethylpropyl)-carbamoyl]-picolinat

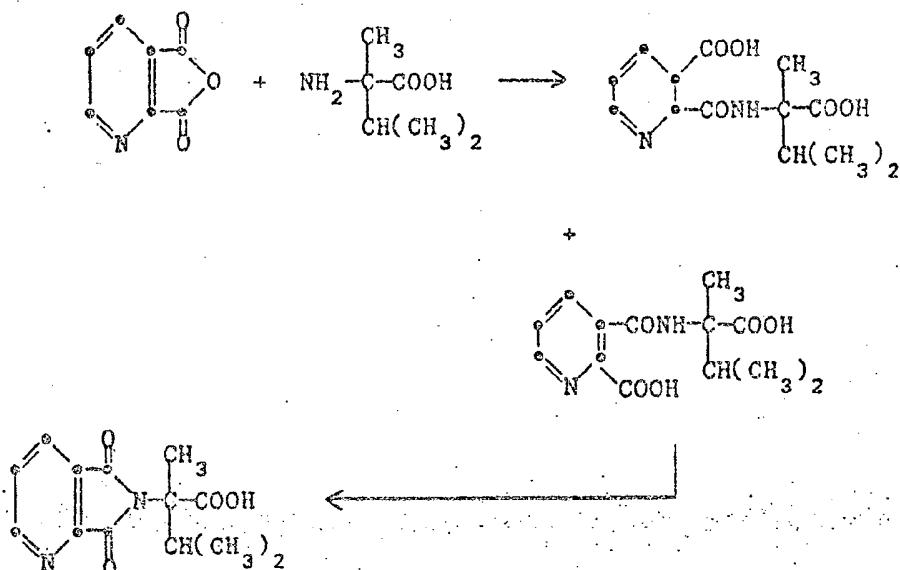


- 96 - 230506 7

Zu einer gerührten Mischung mit einem Gehalt an 25,5 g Säurechlorid [Helv.Chem.Acta, 34, 488 (1951)] und 29,7 ml Triäthylamin in 200 ml Methylenchlorid gibt man tropfenweise unter Stickstoff eine Lösung mit einem Gehalt an 13,93 g Aminoamid (wie beschrieben in US-PS 4 017 510), und zwar in einer derartigen Rate, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 30°C bleibt. Nach 1 h wird die Mischung filtriert. Die Feststoffe werden mit Methylenchlorid gewaschen und getrocknet. Man erhält 19,8 g Produkt, Fp. 176 bis 177°C (Zers.). Eine aus Nitromethan umkristallisierte Probe weist einen Schmelzpunkt von 196 bis 196,5°C (Zers.) auf und ist analytisch rein.

Beispiel 14

Herstellung von 5,7-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-5,7-dioxo-6H-pyrrolo[3.4-b]pyridin-6-essigsäure (-Isomeres)

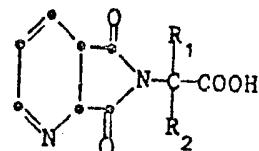


230506 7

- 97 -

Zu einer gerührten Suspension von 18,4 g des Anhydrids in 760 ml trockenem Aceton gibt man unter Stickstoff 16,2 g (+)-Methylvalin. Nach 48stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird die Mischung filtriert und das Filtrat konzentriert, wobei man das rohe Zwischenprodukt erhält. Dieses Material wird in 500 ml Essigsäureanhydrid aufgelöst. Es wird eine katalytische Menge Natriumacetat zugesetzt und das Gemisch 5 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nachdem man das Gemisch während 1,5 h unter Rückfluß erhitzt hat, wird es konzentriert. Der Rückstand wird in Äthylacetat aufgelöst und mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Extrakt wird konzentriert, wobei einen dunklen Sirup erhält. Eine Probe wird in Äthylacetat aufgelöst, mit Aktivkohle behandelt, filtriert und konzentriert. Der Rückstand wird auf Methylenchlorid kristallisiert, und man erhält das Produkt, Fp. 122 bis 125°C, $[\alpha]_D^{25} = -7,73^\circ$ ($c = 0,100$, THF).

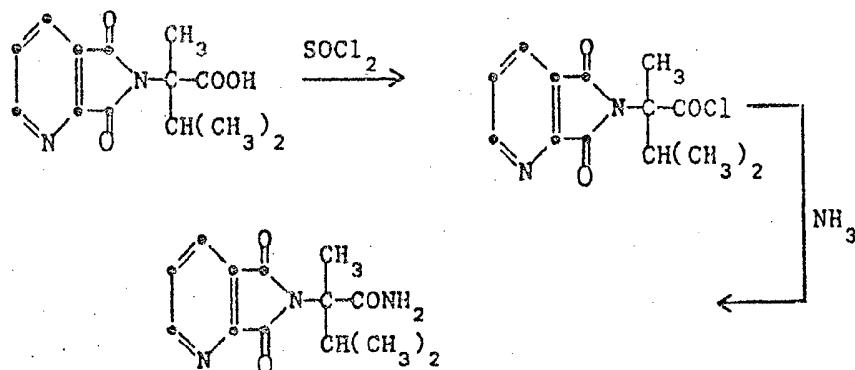
Nach im wesentlichen dem gleichen Verfahren werden die folgenden Säuren unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsmaterialien Chinolinsäureanhydrid und Aminosäure hergestellt.



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Fp° C</u>
-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	126 - 127
		$[\alpha]_D^{25} = +6.93$
		($c = 0.100$, THF)
CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	174 - 176
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	196.5 - 198.5
-CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		183 - 186
CH ₃		

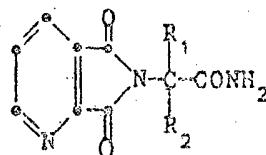
B e i s p i e l 15

Herstellung von 5,7-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-5,7-dioxo-6H-pyrrolo[3.4-b]pyridin-6-acetamid



Zu einer Mischung mit einem Gehalt an 32 g der (-)-Säure in 375 ml Toluol gibt man 2 ml Dimethylformamid und anschließend 13 ml Thionylchlorid. Nachdem die Mischung 1,25 h unter Rückfluß erhitzt wurde, wird sie im Vakuum konzentriert. Der Rückstand wird in 350 ml Tetrahydrofuran aufgelöst, auf 0°C gekühlt und ein geringer Überschuß gasförmigen Ammoniaks wird durch die Mischung gesprudelt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein Feststoff zurückbleibt, der mit Wasser gewaschen wird und an der Luft getrocknet wird. Eine Portion dieses Feststoffs wird zweimal aus Äthylacetat umkristallisiert (mit Aktivkohle-Behandlung). Man erhält das angestrebte Produkt als weißen, kristallinen Feststoff, Fp. 188 bis 189°C, $[\alpha]_D^{25} = +3,59$ ($c = 0,0791$, DMSO).

Nach im wesentlichen dem gleichen Verfahren werden die folgende Amide unter Verwendung der zweckentsprechenden Säure hergestellt.



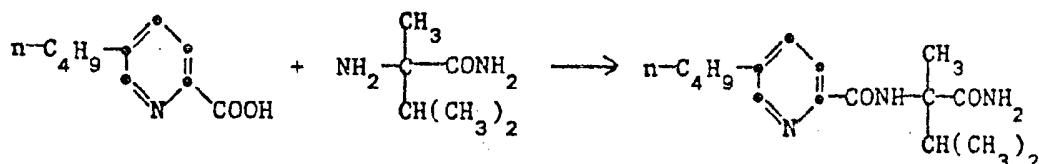
230506 7

- 99 -

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>F_p°C</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	189.5 - 192 25 [α] _D = -3.02 (c = 0.0744, DMSO)
CH ₃ -CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	176 - 178 186 - 188

Beispiel 16

Herstellung von 5-Butyl-N-(1-carbamoyl-1,2-dimethylpropyl)-picolinamid

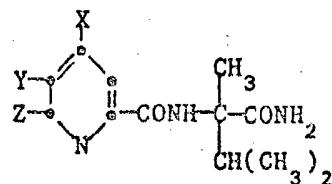


Zu einer Suspension aus 20 g der Säure in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran gibt man unter Röhren 10,7 ml Äthylchlorformiat. Das Gemisch wird auf -10°C abgekühlt und 17,1 ml Triäthylamin werden tropfenweise so zugesetzt, daß die Temperatur nicht über 0°C steigt. Nach 10 min wird eine Lösung mit einem Gehalt an 14,3 g des Aminoamids in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfenweise bei 0°C unter Röhren zugesetzt. Man läßt die Mischung auf Raumtemperatur kommen und setzt nach 2 h ausreichend Wasser zu, um die Feststoffe in Lösung zu bringen. Das Tetrahydrofuran wird im Vakuum entfernt. Der wäßrige Rückstand wird mit Äthylacetat extrahiert und nach Sättigung mit Salz wiederum extrahiert. Die organischen Phasen werden kombiniert, mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und konzentriert. Das zurückbleibende Öl kristallisiert. Eine Portion wird zunächst aus Methylenchlorid-Hexan umkristallisiert und anschließend aus Äther-Hexan, wobei

- 100 - 230506 7

man analytisch reines Produkt, Fp. 83 bis 86°C, erhält.

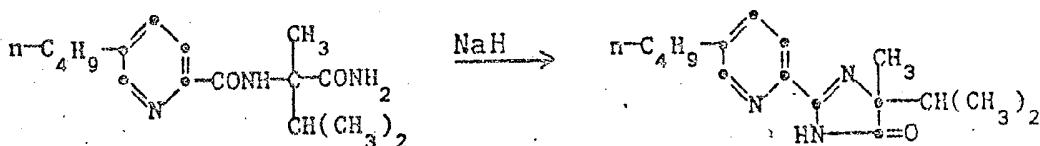
Unter Anwendung der im wesentlichen gleichen Verfahrensweisen, wie sie oben beschrieben wurden, werden die folgenden Picolinsäurederivate hergestellt.



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Fp°C</u>
H	CH ₃	H	126 - 127.5°
H	H	CH ₃	
H	C ₆ H ₅	H	
H	NO ₂	H	

Beispiel 17

Herstellung von 2-(5-Butyl-2-pyridyl)-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazolin-4-on

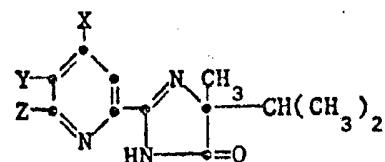


Eine Suspension von 2,4 g Natriumhydrid in 250 ml trockenem Toluol wird unter Rühren erhitzt und unter einem Dean-Stark-Wasserabscheider refluxiert. Zu diesem Gemisch gibt man langsam 26,52 g des Diamids. Nach der Zugabe wird das Erhitzen weitere 1,5 h fortgesetzt. Nachdem der Ansatz über Nacht stehengelassen wurde, wird mit Wasser

- 101 - 230506 7

abgeschreckt, der pH-Wert mit Chlorwasserstoffsäure auf 5 eingestellt und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird weiterhin zweimal mit Äthylacetat extrahiert. Die organischen Extrakte werden kombiniert, mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert, wobei man das reine Produkt, Fp. 60 bis 62°C, erhält.

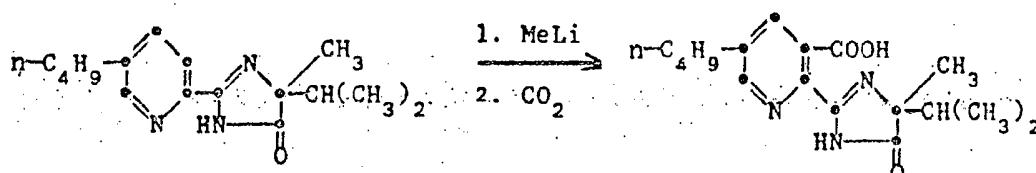
Unter Verwendung der im wesentlichen gleichen Verfahrensweise werden die folgenden Imidazolinone hergestellt.



X	Y	Z	Fp°C
H	C ₆ H ₅	H	
H	H	CH ₃	
H	CH ₃	H	
H	NO ₂	H	

B e i s p i e l 18

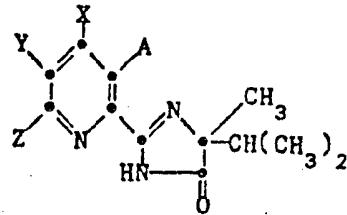
Herstellung von 5-Butyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure



- 102 - 230506 7

Zu einer gerührten Lösung mit einem Gehalt an 10,0 g Imidazolinon in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gibt man bei -76°C unter Stickstoff tropfenweise 47,3 ml einer 1,7 M Lösung von Methyllithium in Äther. Die Mischung wird sehr dick, und es werden 2 ml Hexamethylphosphoramid und etwa 150 ml Tetrahydrofuran zugesetzt. Anschließend lässt man die Mischung auf -10°C aufwärmen und hält sie 0,75 h bei dieser Temperatur. Nachfolgend wird die Mischung auf -70°C abgekühlt und einer Aufschlämmung von Kohlendioxid (Trockeneis) in Tetrahydrofuran zugesetzt. Nachdem man 0,5 h gerührt hat, gibt man Wasser zu dem Gemisch, der pH wird mit verdünnter Schwefelsäure auf 2 eingestellt und das Produkt wird in Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wird mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und konzentriert, wobei das Produkt als gelber Feststoff erhalten wird. Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid-Hexan erhält man eine analytisch reine Probe, Fp. 152 bis 154°C .

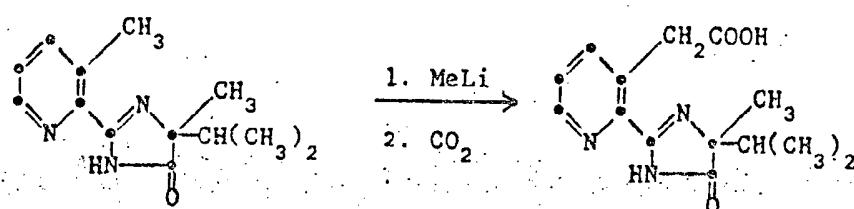
Unter Anwendung der im wesentlichen gleichen Verfahrensweise, wie oben beschrieben, werden die folgenden Imidazolinone hergestellt. Dabei werden jedoch anstelle von 2-(5-Butyl-2-pyridyl)-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazolinon die zweckentsprechenden Imidazolinone eingesetzt und Dimethylformamid und Methyljodid sowie Kohlendioxid als elektrophile Mittel verwendet.



A	X	Y	Z	Fp	C
COOH	Cl	H	H	184	- 186
COOH	H	CH ₃	H	203.5	- 204.5
COOH	H	C ₆ H ₅	H	150	- 151.5
CH ₃	H	H	H	93	- 96
CHO	H	H	H	223	- 225
COOH	H	H	C ₆ H ₅	252	- 254
COOH	H	CH ₂ O-Si(CH ₃) ₃	H	82	- 85
COOH	H	C ₂ H ₅	H		

B e i s p i e l 19

Herstellung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-pyridinessigsäure



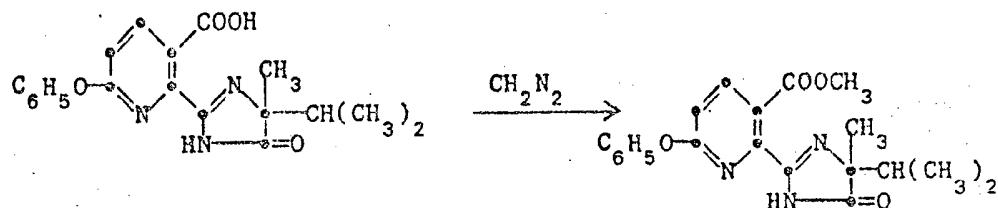
Es wird im wesentlichen das gleiche Verfahren angewendet wie in Beispiel 18. Es wird jedoch 5-Isopropyl-5-methyl-2-(3-methyl-2-pyridyl)-2-imidazolin-4-on anstelle von

- 104 - 230506 7

5-Isopropyl-5-methyl-2-(5-n-butyl-2-pyridyl)-2-imidazolin-4-on eingesetzt. Man erhält die angestrebte Pyridinessigsäure, Fp. 173°C (Zers.).

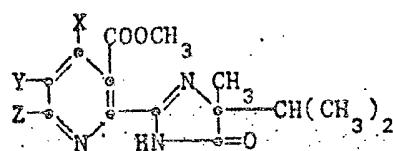
Beispiel 20

Herstellung von Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-6-phenoxy nicotinat



Eine Lösung der Säure in Äther wird mit überschüssigem Diazomethan behandelt. Nach wenigen Minuten wird überschüssiges Diazomethan durch Erwärmen entfernt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Äthan-Hexan kristallisiert. Man erhält den angestrebten Methylester, Fp. 128 bis 131°C.

Unter im wesentlichen den gleichen Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, werden unter Verwendung der zweckentsprechenden Säure als Ausgangsmaterial die folgenden Methylester hergestellt.

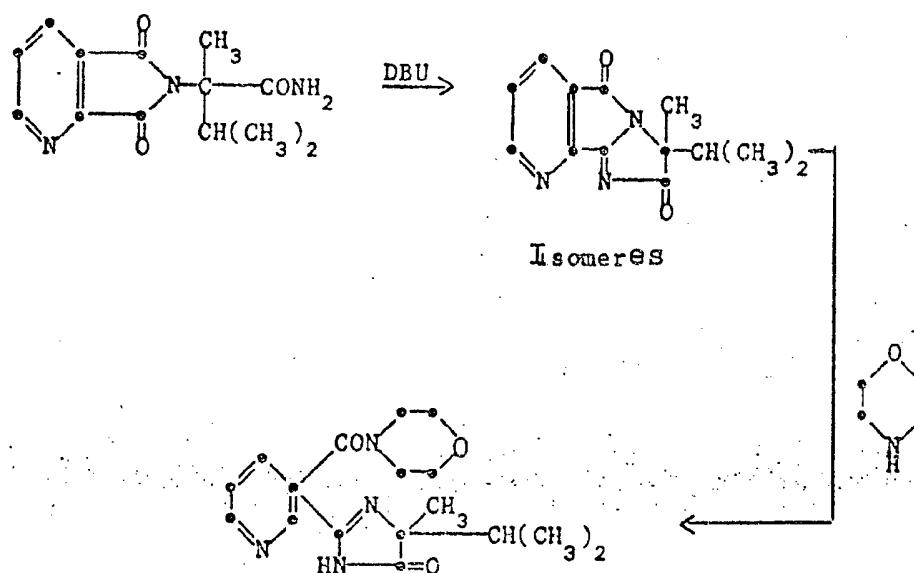


- 105 - 230506 7

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>EP°C</u>
H	H	-OC ₆ H ₅	128 - 131
H	-C ₄ H ₉ -n	H	69 - 71.5
Cl	H	H	110 - 113
H	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	187 - 188
H	H	OC ₂ H ₅	126 - 129
OC ₆ H ₅	H	H	175 - 177
H	CH ₃	H	129 - 130.5
H	C ₆ H ₅	H	
H	H	C ₆ H ₅	
OCH ₂ C ₆ H ₅	H	H	164 - 171
H	C ₂ H ₅	H	
H	CH ₂ OH	H	146 - 147

B e i s p i e l 21

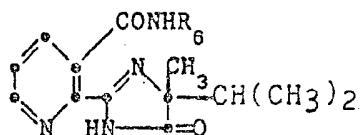
Herstellung von 4-[2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinoyl]-morpholin



- 106 - 230506 7

Die Cyclisierung des Amids wird dadurch erreicht, daß man 7,83 g des Amids in 150 ml Toluol sowie 0,45 ml 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en während 2 h unter einem Dean-Stark-Wasserabscheider erhitzt. Dieses Verfahren entspricht dem von Beispiel 4. Der Wasserabscheider wird entfernt, 4 ml Morpholin werden zugesetzt und das Erhitzen wird weitere 3 h fortgesetzt. Die Mischung wird konzentriert und der Rückstand wird auf Silikagel in Äthylacetat chromatographiert. Das Produkt wird als erstes eluiert und dieses Material wird aus Äther-Hexan umkristallisiert, um reines Amid, Fp. 143 bis 145,5°C, zu erhalten.

Unter Verwendung des zweckentsprechenden Amins anstelle von Morpholin werden die folgenden Amide hergestellt.



R₆

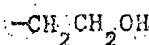
Fp°C

-CH₂C≡CH

171 - 173.5



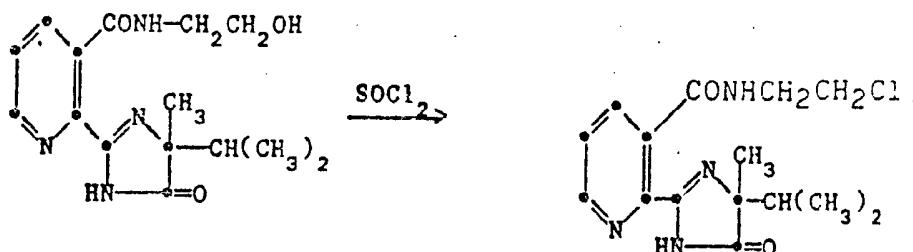
227.5 - 228.5



174.5 - 175.5

B e i s p i e l 22

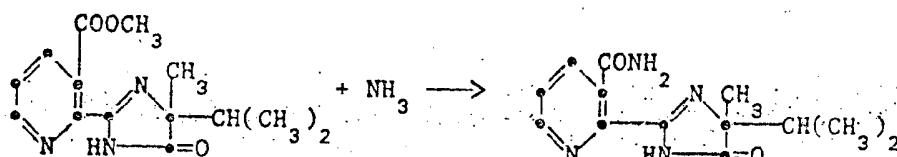
Herstellung von N-(2-Chloräthyl)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinamid



Eine Mischung mit einem Gehalt an 4,04 g Hydroxyäthylamid und 8,2 ml Thionylchlorid in 250 ml Methylenchlorid wird 3,5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt, in Wasser gegossen und die wäßrige Phase wird mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Die Mischung wird geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und konzentriert, wobei ein weißer Feststoff zurückbleibt, der aus Toluol umkristallisiert wird. Man erhält das angestrebte Chloräthylamid als weißen, kristallinen Feststoff, der teilweise bei 128,5°C und vollständig bei 157°C schmilzt.

B e i s p i e l 23

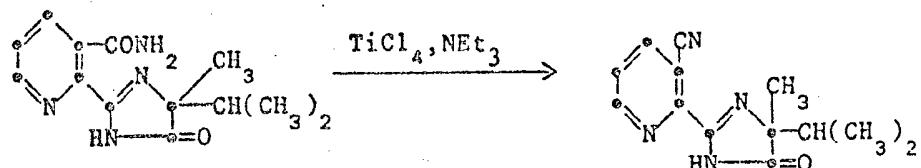
Herstellung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinamid



Eine Lösung mit einem Gehalt an 10,0 g des Esters in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man zu 100 ml flüssigem Ammoniak in einer Glasbombe. Die Bombe wird dicht verschlossen und der Inhalt 16 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Ammoniak abgedampft und der Rückstand konzentriert. Dieser Rückstand wird mit Material kombiniert, das aus ähnlichen Reaktionen stammt, bei denen 5 g und 7 g des Esters eingesetzt wurden. Die vereinigten Mengen werden aus Äthylacetat kristallisiert, wobei man 5 g des Produkts erhält. Das Filtrat wird nach Behandlung mit Aktivkohle konzentriert, wobei man weitere 15,7 g des Produkts erhält. Durch zwei Umkristallisationen einer Probe aus Äthylacetat erhält man das reine Nicotinamid als weißen, kristallinen Feststoff, Fp. 178 bis 182°C.

Beispiel 24

Herstellung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinonitril

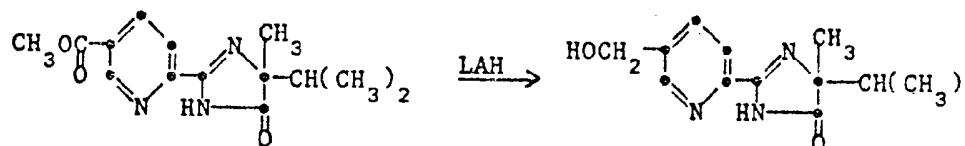


Zu 75 ml eiskaltem Tetrahydrofuran gibt man unter Stickstoff und Rühren 12 ml Titantetrachlorid in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff in einer solchen Rate, daß die Temperatur nicht über 5°C steigt. Anschließend werden 5,2 g des Amids in 75 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, wobei man wiederum eine Temperatur von unter 5°C aufrechterhält. Schließlich werden 17 ml Triäthylamin in 5 ml Tetrahydrofuran dem Gemisch unter den gleichen Bedingungen zugesetzt. Nach 1,5 h bei 5°C wird das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. 100 ml Wasser werden bei 0°C vorsichtig zugesetzt, die obere organische Phase wird

abgetrennt und die wäßrige Phase wird mit 4 x 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und konzentriert. Der feste Rückstand wird aus Hexan-Methylenchlorid umkristallisiert, wobei man das Nicotinonitril als einen bräunlichen Feststoff, Fp. 144 bis 148°C, erhält. Die analytisch reine Verbindung hat einen Fp. von 148 bis 150°C.

B e i s p i e l 25

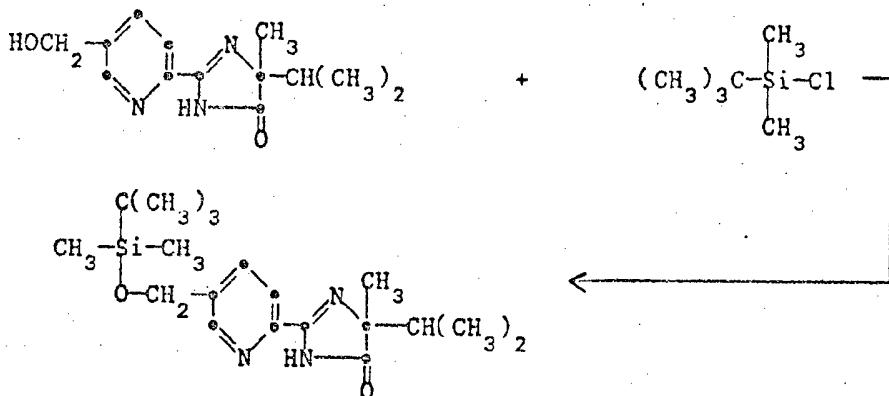
Herstellung von 2-[5-(hydroxymethyl)-2-pyridyl]-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazolin-4-on



Zu einer gerührten Aufschlammung von 23 g Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoff gibt man bei -70°C tropfenweise 46,8 g des Esters in 350 ml Tetrahydrofuran. Das Gemisch wird auf Zimmertemperatur aufgewärmt, 73 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung werden vorsichtig unter heftigem Rühren zugesetzt, das Gemisch wird filtriert und die Feststoffe werden mit Tetrahydrofuran gewaschen. Das Filtrat wird konzentriert, wobei eine gummiartige Masse zurückbleibt. Diese wird auf Silikagel chromatographiert und das Produkt wird mit Äthylacetat eluiert; Fp. 101 bis 104°C.

B e i s p i e l 26

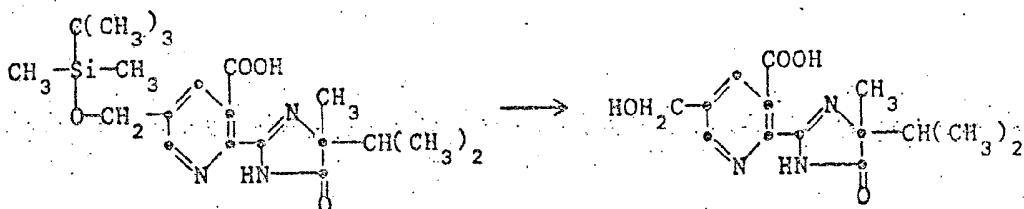
Herstellung von 2-[5-(tert.-Butyldimethylsiloxy)-methyl-2-pyridyl]-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazolin-4-on



Zu einer gerührten Lösung mit einem Gehalt an 2,03 g Alkohol in 3,5 ml Dimethylformamid gibt man unter Stickstoff 0,68 g Imidazol und anschließend 3,1 g t-Butyldimethylsilylchlorid. Das Gemisch wird 10 h bei 35°C aufbewahrt und weitere 10 h bei Zimmertemperatur. Es wird gesättigte Natriumsulfatlösung zugesetzt und die wäßrige Mischung wird mit Äther extrahiert. Der Extrakt wird mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das reine Produkt wird in Form einer gummiartigen Masse durch Chromatographie des Rohprodukts an Silikagel und Elution mit Methylenchlorid, gefolgt von Äther, isoliert.

Beispiel 27

Herstellung von 5-(Hydroxymethyl)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure



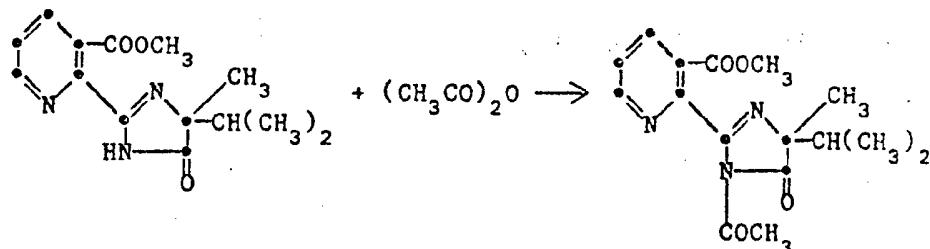
Eine Lösung mit einem Gehalt an 0,29 g Silyläther in 10 ml 80%iger wäßriger Essigsäure wird auf dem Dampfbad

- 111 - 230506 7

0,5 h erhitzt. Die Mischung wird konzentriert und der Rückstand wird azeotrop mit Toluol getrocknet. Der Rückstand, eine gummiartige Masse, wird aus Methylenchlorid-Hexan zur Kristallisation gebracht. Das reine Produkt hat einen Fp. von 170 bis 171,5°C.

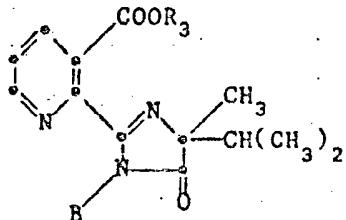
B e i s p i e l 28

Herstellung von Methyl-2-(1-acetyl-4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat

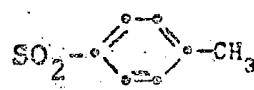


Eine Lösung mit einem Gehalt an 10 g Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat in 100 ml Essigsäureanhydrid wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird konzentriert und der Rückstand aus Äther-Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält das N-Acetyl derivat, Fp. 88 bis 90°C. Das ist der Festpunkt des analytisch reinen Materials.

Unter Verwendung der im wesentlichen gleichen Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, werden die folgenden N-substituierten Imidazolinone hergestellt, indem man das zweckentsprechende Imidazolinylnicotinat mit dem zweckentsprechenden Acylanhydrid, Acylhalogenid, Sulfonylhalogenid, Alkylhalogenid oder Sulfat entweder in Reinsubstanz oder in einem Lösungsmittel, wie Pyridin oder Toluol, umsetzt.



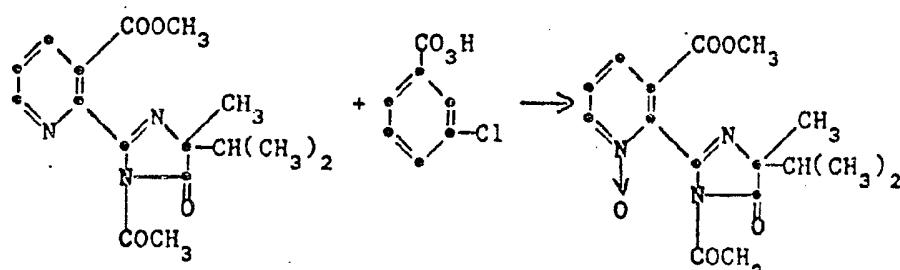
- 112 - 230506 7

<u>R₃</u>	<u>B</u>	<u>Fp °C</u>
CH ₃	CH ₃	Öl
CH ₃	COC(CH ₃) ₃	85 - 87
CH ₃	COC ₁₁ H _{23-n}	Öl
CH ₃	COC ₆ H ₅	104 - 107
CH ₃	COC ₂ H ₅	90 - 92.5
CH ₃	COCH ₂ Cl	98 - 100
CH ₂ C ₆ H ₅	COC ₂ H ₅	Öl
CH ₂ C ₆ H ₅	COC(CH ₃) ₃	Öl
CH ₂ C ₆ H ₅	COCH ₂ Cl	Öl
CH ₃	SO ₂ CH ₃	115 - 118
CH ₂ ≡CH	COCH ₃	125 - 127
CH ₂ C≡CH	COCH ₂ Cl	118 - 122
CH ₂ C≡CH	COC ₆ H ₅	118 - 120
CH ₂ C≡CH	COC(CH ₃) ₃	101 - 104
CH ₃	COOC ₂ H ₅	Öl
CH ₃	SO ₂ - 	114 - 118
CH ₂ C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	117 - 125
CH ₂ C≡CH	COC ₂ H ₅	85 - 88

<u>R₃</u>	<u>B</u>	<u>E.p° C</u>
CH ₃	CO- 	122 - 125
CH ₃	CO- 	119.5 - 121.5
CH ₃	CO- 	148 - 151

Beispiel 29

Herstellung von Methyl-2-(1-acetyl-4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat-1-oxid



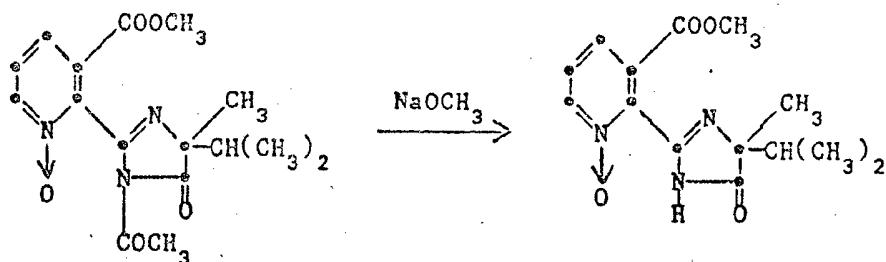
Zu einer Lösung mit einem Gehalt an 40 g (126 mMol) des Nicotinats in 500 ml Methylenechlorid gibt man 30 g einer zu 80 bis 90% reinen (139 mMol, bezogen auf 80%ige Reinheit) m-Chlorperbenzoësäure. Nachdem man unter Rückfluß über Nacht erhitzt hat, wird überschüssige Persäure durch Zugabe von überschüssigem 1-Hexen zersetzt. Die Lösung wird mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen, getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wird aus Methylenchlorid-Hexan-Äther zur Kristallisation gebracht, wobei man 18,3 g des angestrebten N-Oxids, Fp. 92 bis 100°C, erhält. Das analytisch reine N-Oxid hat einen Fp. von 95 bis 99°C.

230506 7

- 114 -

B e i s p i e l 30

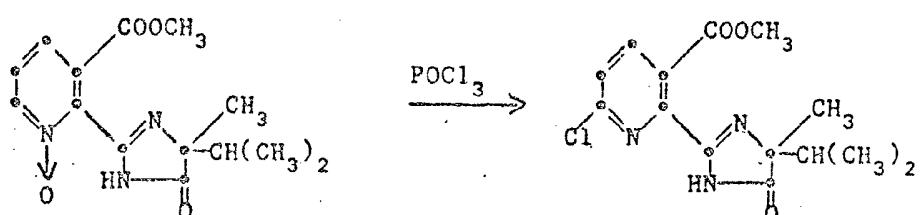
Herstellung von Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat-1-oxid



Zu einer Lösung von 30 g der N-Acetylverbindung in 200 ml Methanol gibt man etwa 0,5 g Natriummethoxid. Nach 2stündigem Rühren wird das Produkt durch Filtration abgetrennt und an der Luft getrocknet; Fp. 197 bis 201°C. Die analytisch reine Probe, die durch Umkristallisation aus Aceton-Hexan erhalten wurde, weist einen Fp. von 200 bis 201°C auf.

B e i s p i e l 31

Herstellung von Methyl-6-chlor-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat

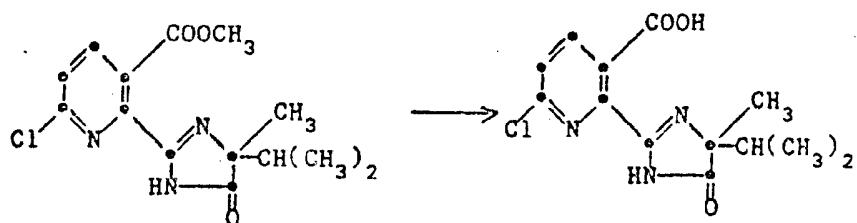


Eine Lösung mit einem Gehalt an 22,0 g N-Oxid in 135 ml Phosphoroxychlorid wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem der Reaktionsansatz über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird überschüssiges Phosphoroxychlorid im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Xylool behandelt und

wiederum konzentriert. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgelöst und mit Wasser behandelt, der pH wird mit Natriumcarbonatlösung auf 5 eingestellt und es wird Äther zugesetzt, um zu erreichen, daß die organische Schicht die obere Schicht bildet. Die Schichten werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Äther extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte werden mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wird an 250 g Silikagel in einer Mischung aus Äther und Hexan chromatographiert. Man erhält 10,6 g des angestrebten Produktes. Dieses wird aus Äther-Hexan umkristallisiert, wobei man 8,95 g des 6-Chlorderivats, Fp. 104 bis 106°C, erhält. Die analytisch reine Probe schmilzt bei 102,5 bis 104,5°C.

B e i s p i e l 32

Herstellung von 6-Chlor-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure



Eine Suspension von 3,0 g des Esters in 5,8 ml 2N Natriumhydroxid, 5 ml Wasser und 3 ml Methanol wird auf 35°C erwärmt, um eine klare Lösung zu erhalten. Nach 3ständigem Rühren der Lösung wird diese abgekühlt, mit Äther extrahiert und die organische Phase wird verworfen. Der pH der wäßrigen Phase wird mit 6N Chlorwasserstoffsäure auf 2 eingestellt, und anschließend wird Natriumbicarbonatlösung zugesetzt, um den pH auf 4 zu bringen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Methylenchlorid extrahiert, der pH

230506.7

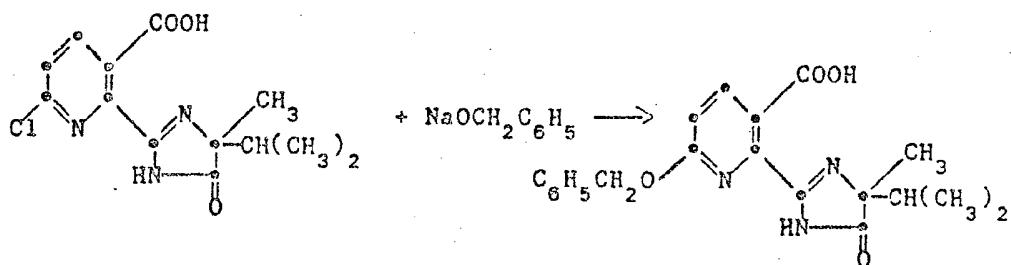
- 116 -

der wäßrigen Phase wird auf 2 eingestellt und es wird wiederum zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden kombiniert, getrocknet und konzentriert und der Rückstand wird aus Methylenchlorid-Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält die analytisch reine Säure, Fp. 154 bis 157°C.

Nach dem obigen Verfahren erhält man unter Verwendung des 5-Bromesters anstelle des 6-Chloresters 5-Brom-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure, Fp. 211 bis 213°C.

Beispiel 33

Herstellung von 6-(Benzylxy)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure

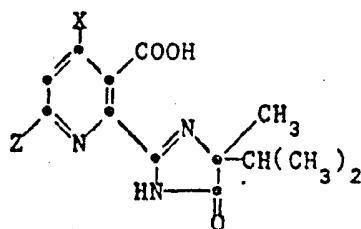


Zu Natriumhydrid (aus 0,34 g 50%igem Natriumhydrid in Öl) in 2 ml N-Methylpyrrolidon gibt man unter Rühren und unter Stickstoff 2 ml Benzylalkohol. Nachdem die Bildung des Alkoxids vollständig ist, gibt man 0,6 g der Chlorsäure zu und erhitzt das Gemisch 5 h auf 165 bis 175°C. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Wasser verdünnt, ihr pH mit 1N Chlorwasserstoffsäure auf 1 eingestellt und anschließend mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung wieder auf pH 8 gebracht. Die Mischung wird zweimal mit Äther extrahiert und der Äther wird verworfen. Der pH der wäßrigen Phase wird auf 5 eingestellt und es wird mehrere Male

- 117 - 230506 7

mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte werden kombiniert, getrocknet und konzentriert. Durch Kristallisation aus Äther-Hexan erhält man das 6-Benzylxydervat, Fp. 205 bis 207°C.

Unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, werden die folgenden Imidazolinyl-nicotinsäuren hergestellt. Dabei werden die zweckentsprechenden 4- oder 6-Chlor-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäuren und das zweckentsprechende Natriumalkoxid, -phenoxyd oder -thioalkoxid eingesetzt.

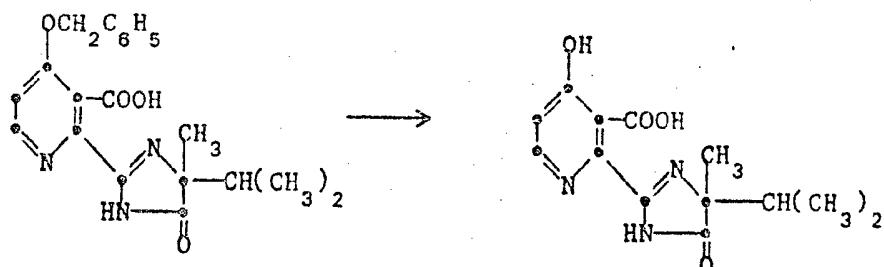


<u>X</u>	<u>Z</u>	<u>E</u> p°C
H	OCH ₃	190 - 191.5
OC ₆ H ₅	H	196 - 198
H	OC ₆ H ₅	182.5 - 185.5
H	OC ₂ H ₅	190 - 191.5
H	SCH ₃	188.5 - 190
OCH ₂ C ₆ H ₅	H	172 - 174
H	OCH ₂ C ₆ H ₅	205 - 207

- 118 - 230506 7

B e i s p i e l 34

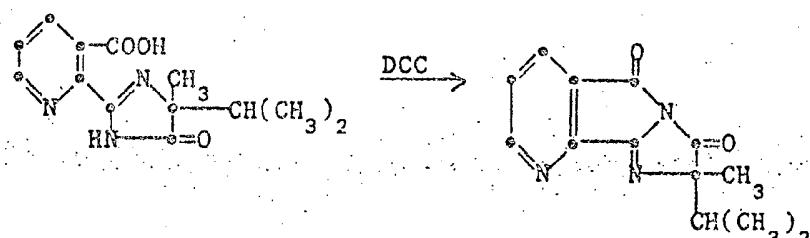
Herstellung von 4-Hydroxy-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure



Zu 15 ml konzentrierter Schwefelsäure gibt man langsam unter Rühren 1,55 g des Benzyloxyderivats. Diesem Gemisch werden 7 ml Äthylendichlorid zugesetzt. Nach 16 h bei Zimmertemperatur wird die Mischung über Eis gegossen, der pH wird mit verdünntem Natriumhydroxid auf 4 eingestellt und es wird mit Äthylacetat extrahiert. Der Extrakt wird getrocknet und konzentriert, wobei ein bräunlicher Feststoff zurückbleibt, der aus Methylenchlorid-Äther umkristallisiert wird; Fp. 210 bis 211°C.

B e i s p i e l 35

Herstellung von 2-Isopropyl-2-methyl-5H-imidazo[1'.2':1.2]pyrrolo[3.4-b]pyridin-3(2H)-5-dion



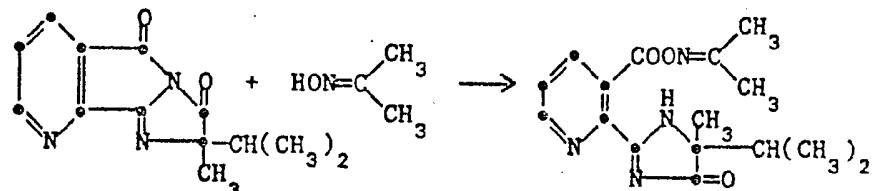
Zu einer Lösung mit einem Gehalt an 50,9 g Dicyclohexylcarbodiimid in 600 ml trockenem Methylenchlorid gibt man

- 119 - 230506 7

unter Rühren 60 g der Säure mit einer solchen Rate zu, daß die Temperatur nicht über 32°C steigt. Nach 2,5stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird die Mischung filtriert und das Filtrat konzentriert. Man erhält einen weißen Feststoff. Dieser Feststoff wird aus Methylenchlorid umkristallisiert, wobei man 57,4 g des Dions, Fp. 125 bis 128,5°C, erhält. Das analytisch reine Dion schmilzt bei 132 bis 134°C.

B e i s p i e l 36

Herstellung des Acetonoximesters von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure

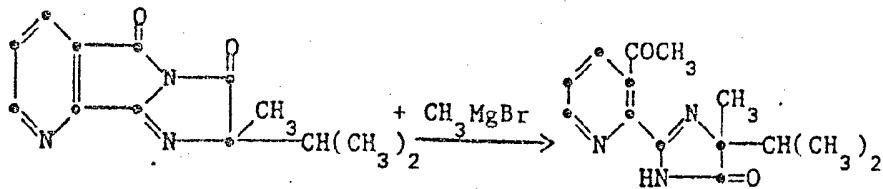


Zu einer Lösung mit einem Gehalt an 2,0 g des 3,5-Dions in 15 ml Toluol gibt man 0,6 g Acetonoxim. Die Mischung wird erhitzt und 2,75 h bei 50 bis 60°C gerührt. Nachdem über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Silikagel unter Verwendung von 10%igem Acetonitril in Methylenchlorid und nachfolgend von 30%igem Acetonitril in Methylenchlorid als Eluiermittel chromatographiert. Das Toluol wird von den das Produkt enthaltenden Fraktionen entfernt und das Produkt wird gesammelt. Das Produkt wird aus Methylenchlorid-Hexan umkristallisiert, wobei man analytisch reinen Oximester, Fp. 117 bis 119,5°C, erhält. Der Ester von 2,2,2-Trichloräthan, Fp. 114 bis 116°C, wird im wesentlichen auf die gleiche Weise hergestellt.

- 120 - 230506 7

Beispiel 37

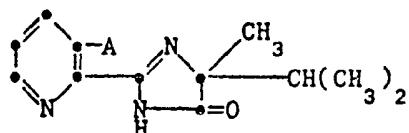
Herstellung von 2-(3-Acetyl-2-pyridyl)-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazolin-4-on



Zu einer gerührten Lösung mit einem Gehalt von 10,0 g des Dions in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gibt man bei -78°C unter Stickstoff tropfenweise 15,1 ml einer 3M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Äther. Während der Zugabe wird eine Temperatur von unter -60°C aufrechterhalten. Nach der Zugabe wird das Rühren bei -78°C fortgesetzt und anschließend wird das Gemisch langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Das Gemisch wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, der pH wird mit Eisessig auf 4 eingestellt und es wird dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die kombinierten Extrakte werden getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wird an Silikagel mit Äther chromatographiert. Durch Konzentration der entsprechenden Fraktionen erhält man 6,1 g des Produktes als kristallinen Feststoff, Fp. 104 bis 108°C . Eine analytisch reine Probe hat einen Fp. von 103 bis 105°C .

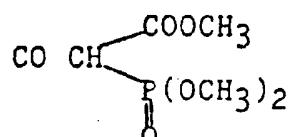
Unter Verwendung der gleichen Verfahrensweise, wie oben beschrieben, werden die folgenden Imidazolinone hergestellt. Dabei wird jedoch Phenyllithium oder Natriumtrimethylphosphonoacetat anstelle von Methylmagnesiumbromid eingesetzt.

- 121 - 230506 7



A
CO₂C₆H₅

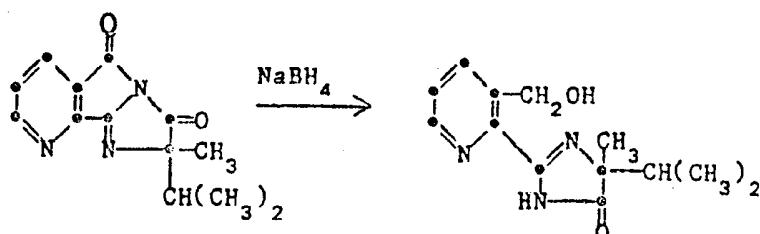
Fp°C
138 - 140.5



131.5 - 134

B e i s p i e l 38

Herstellung von 2-[3-(Hydroxymethyl)-2-pyridyl]-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazolin-4-on



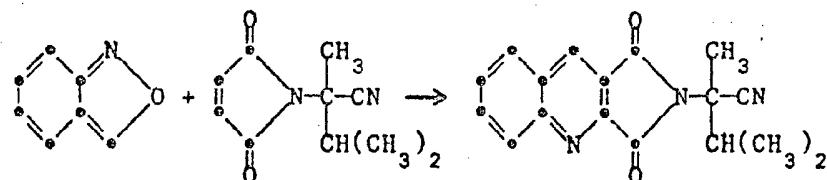
Zu einer gerührten Lösung von 0,32 g Natriumborhydrid in 25 ml absolutem Äthanol gibt man bei 0°C im Verlauf von 10 min unter Rühren eine Lösung mit einem Gehalt an 2,0 g des Dions in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Gemisch wird weitere 3 h bei Zimmertemperatur gerührt, dann in 200 ml Eis-Wasser gegossen, mit Methylenchlorid extrahiert; der Extrakt wird getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wird aus Methylenchlorid-Hexan zur Kristallisation gebracht, und man erhält das angestrebte Produkt. Die analytisch reine Probe hat einen Fp.von 145 bis 149°C.

- 122 - 230506 7

Beispiel 39

Herstellung von 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]chinolin-2-acetonitril

Verfahren A



Anthranil (59,6 g, 0,5 Mol) wird tropfenweise unter Stickstoff und unter Rühren während 45 min zu einer refluxierenden Lösung von α -Isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril in 450 ml o-Dichlorbenzol gegeben. Nach 18 h wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit Methylenechlorid versetzt. Diese Lösung wird durch eine 3 Zoll Silikegelsäule unter Eluierung mit Methylenchlorid geleitet. Das Eluat wird auf 500 ml konzentriert und Hexan wird zugesetzt. Es bildet sich ein Präzipitat, das abfiltriert und an der Luft getrocknet wird. Man erhält 110,6 g (75%) Produkt als hellbraunen Feststoff. Die Kristallisation aus Äthylacetat-Hexan liefert blaßgelbe Kristalle, Fp. 195 bis 196°C.

Analyse: für $C_{17}H_{15}N_3O_2$

berechnet: C 69,61% H 5,15% N 14,33%

gefunden : 69,37 5,15 14,43.

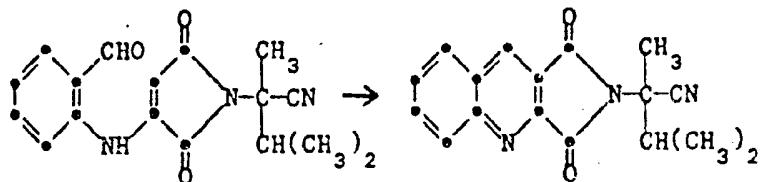
Unter ähnlichen Bedingungen werden die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Verfahren B

Cyclisierung von o-Formylanilino-maleimiden

230506 7

- 123 -



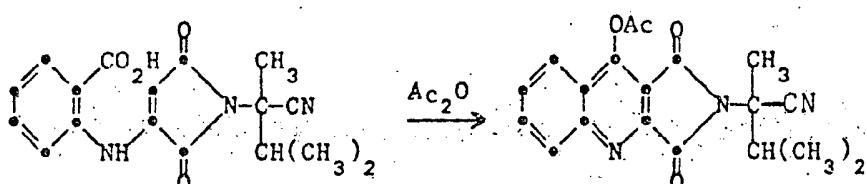
Eine Lösung von N-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(o-formylanilino)-maleimid (7,19 g, 0,023 Mol) in 300 ml Xylol mit einem Gehalt an 0,3 g (0,0016 Mol) p-Toluolsulfonsäure wird unter Verwendung einer Dean-Stark-Falle 4 h unter Rückfluß erhitzt, um eliminiertes Wasser zu sammeln. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, bei verminderem Druck eingedampft und in heißem Äthylacetat aufgelöst, welches durch eine 3 Zoll Silikagel-Säule geleitet wird. Die eluierten Äthylacetat-Faktionen werden kombiniert, und man erhält 5,51 g (81%) festes 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]chinolin-2-acetonitril, Fp. 195 bis 195,5°C.

Andere, nach dieser Verfahrensweise hergestellte Verbindungen sind in Tabelle I aufgeführt.

B e i s p i e l 40

Herstellung von 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]-4-acetoxychinolin-2-acetonitril

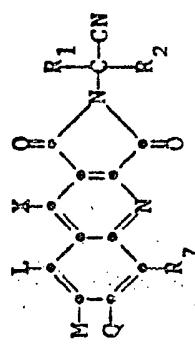
Verfahren C



- 124 - 230506 7

Eine Lösung von N-[1-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-2,5-dioxo-3-pyrrolin-3-yl]-anthranilsäure (3,27 g, 0,01 Mol) in 20 ml Essigsäureanhydrid wird zugleich mit 10 ml Triäthylamin und 0,122 g (0,001 Mol) Dimethylaminopyridin behandelt. Nach 1 stündigem Rühren bei 25°C unter Stickstoff wird das Reaktionsgemisch in Eis-Wasser gegossen. Es bildet sich ein Feststoff, der abfiltriert wird. Die Reinigung erfolgt durch erneute Suspension in Äther, Filtrieren und Trocknen. Man erhält 2,54 g (72%) Produkt, Fp. 145 bis 151°C, m+1/e = 352.

Tabelle I



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>Verfahren</u>	<u>Fmp °C</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	H	H	A	230-232
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	NO ₂	H	A	260-261
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	H	H	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	NO ₂	A		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Br	H	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	H	A, B	139.5-142
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CF ₃	H	H	H	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H	H	B	188

230506 7

126

Tabelle I (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>Verfahren</u>	<u>E_{P,O}C</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	H	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H	B	186-190
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	OCH ₃	H	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	B	
CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	A	

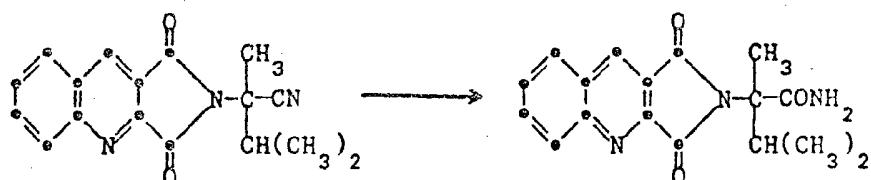
230506 7

Tabelle I. (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>Verfahren</u>	<u>F.p.°C</u>
CH ₃	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	s-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	i-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	cyclopropyl	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	cyclohexyl	H	H	H	H	H	A	
	(CH ₂) ₅	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	H	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	F	H	H	H	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	H	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OH	H	H	H	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H	H	A	202,5-203,5

B e i s p i e l 41

Herstellung von 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]chinolin-2-acetamid



0,44 g (0,0015 Mol) 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]chinolin-2-acetonitril werden in 5 ml konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur aufgelöst und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 50 ml zerstoßenes Eis gegossen. Es bildet sich ein weißes Präzipitat, das abfiltriert, mit Wasser, wässriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 0,34 g (74%) Produkt, Fp. 237 bis 239°C (Zers.).

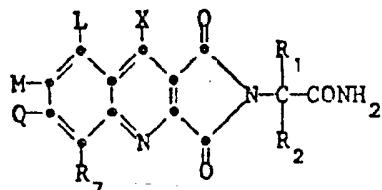
Analyse: für C₁₇H₁₇N₃O₃

berechnet: C 65,58% H 5,50% N 13,50%

gefunden : 65,03 5,63 13,19.

Die folgenden Verbindungen werden auf die oben beschriebene Weise hergestellt.

Tabelle III



R ₁	R ₂	X	L	M	Q	R ₇	mp ^o C
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	H	H	225-227 (Zers.)
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	NO ₂	H	221-224
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Br	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CF ₃	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Cl	H	232-234
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Cl	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H	223-227 (Zers.)
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	OCH ₃	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	

230506 7

Tabelle II (Fortssetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>Fp^oC</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Cl	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	OCH ₃	
CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	
CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	
CH ₃	s-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	
CH ₃	i-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	
CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	
CH ₃		H	H	H	H	H	
CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	H	H	H	H	
CH ₃		H	H	H	H	H	
	(CH ₂) ₅	H	H	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	F	H	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	H	H	

- 131 - 230506 7

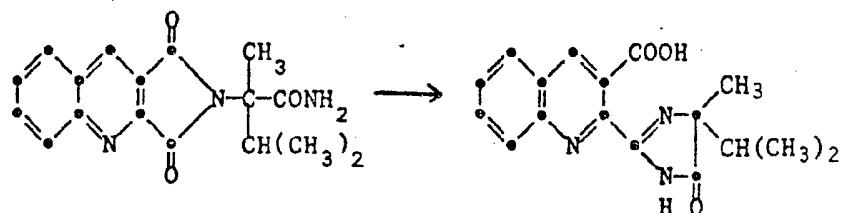
Tabelle II (Fortsetzung)

R ₁	R ₂	X	L	M	Q	R ₇	Fp°C
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OH	H	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OAc	H	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	H	198-199 (Zers.).

B e i s p i e l 42

Herstellung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolincarbonsäure

Verfahren A



Zu einer Aufschlammung von 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]chinolin-2-acetamid (5,76 g, 0,0185 Mol) in 600 ml trockenem Xylol gibt man eine 50%ige Oldispersion von Natriumhydrid (1,33 g, 0,0278 Mol) und erhitzt die Mischung unter Rückfluß, worauf die Reaktionsmischung homogen wird. Nach 3stündigem Refluxieren wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehenlassen, dann langsam mit 15 ml Methanol mit einem Gehalt an 0,1 g Natriummethoxid versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird in noch heißem Zustand filtriert und die organischen Lösungsmittel werden unter Bildung eines Öls und eines Feststoffs abgestreift. Ein Gemisch aus Methylenchlorid

- 132 - 230506 7

und Wasser wird zusammen mit den obigen Rückständen geschüttelt, bis diese aufgelöst sind. Die wässrige Schicht (200 ml) wird abgetrennt und langsam mit 5 ml Essigsäure angesäuert. Es bildet sich ein Präzipitat des Produktes, das durch Filtration gesammelt wird. Man erhält 3,91 g (72%) Produkt, Fp. 219 bis 224°C. Umkristallisation aus Hexan-Äthylacetat liefert ein Produkt mit einem Fp. von 219 bis 222°C (Zers.).

Analyse: für $C_{17}H_{17}N_3O_3$

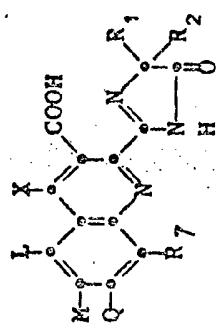
berechnet: C 65,58% H 5,50% N 13,50%

gefunden : 65,09 5,50 13,59.

Die Verfahrensweise dieses Beispiels wird zur Herstellung der folgenden Verbindungen verwendet. Um jedoch eine Esterbildung zu vermeiden, gibt man einfach Methanol und anschließend Wasser (Vorsicht: es könnte sich Wasserstoff bilden) zu der Xylolschicht, statt die unlöslichen Materialien abzufiltrieren und das Xylol abzustreifen.

- 133 - 230506 7

Tabelle III



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>O</u>	<u>R₇</u>	<u>Verfahren</u>	<u>F.p.°C</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	H	A	247-251	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	H	A	241.5-242	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	H	H	A		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	A		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Br	H	H	A		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	C1	H	H	A		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	C1	H	A	238-240	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	C1	A		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C1	H	H	H	A		

230506 7

Tabelle III (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>E</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>Verfahren</u>	<u>F.P.^oC</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	H	A	255-256 (Zers.)
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CF ₃	H	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	F	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	OCH ₃	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	SCH ₃	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	H	H	(Behandl. der vorstehenden Verb. mit Persäure)	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	F	H	H	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	A		

- 135 - 230506 7

Tabelle III (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₂</u>	<u>Verfahren</u>	<u>E_p °C</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	H	CH ₃	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Cl	CH ₃	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	CH ₃	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O ₂	H	H	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OAc	H	H	H	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H	CH ₃	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	OCH ₃	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	C ₃ H ₇ -n	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	C ₄ H ₉ -n	H	H	H	H	H	A	
CH ₃	C ₄ H ₉ -sec	H	H	H	H	H	A	

- 136 - 230506 7

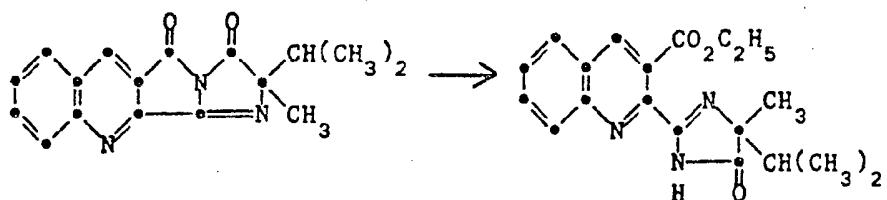
Tabelle III (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R_p</u>	<u>Verfahren</u>	<u>E.p.°C</u>
CH ₃	C ₄ H ₉ -iso		H	H	H	H	A	
CH ₃	C ₄ H ₉ -tert	H	H	H	H	H	A	
CH ₃		H	H	H	H	H	A	
CH ₃	CHCH=CH ₂	H	H	H	H	H	A	
CH ₃		H	H	H	H	H	A	
<u>—(CH₂)₅—</u>		H	H	H	H	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	F	H	A	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	N	CN	H		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	N(CH ₃) ₂	H	A		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	NH ₂	H	(Reduktion Q = NO ₂)		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	I	H	A		

B e i s p i e l 43

Herstellung von Äthyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolincarbonsäure

Verfahren A



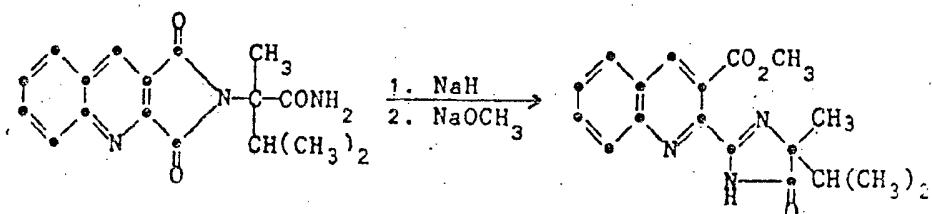
Zu 2 g (0,0068 Mol) 2-Isopropyl-2-methyl-5H-imidazo-[1',2':1,2]pyrazolo[3,4-b]chinolin-3H(2H),5-dion in 40 ml absolutem Äthanol gibt man unter Stickstoff 0,34 g (0,00716 Mol) 50%iges Natriumhydrid unter Kühlen mit Eis zu. Man beobachtet eine Gasentwicklung. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch mit wäßrigem Ammoniumchlorid neutralisiert, abgestreift und zwischen Wasser und Äthylacetat geteilt. Die organische Schicht wird abgetrennt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, abgestreift und der Rückstand aus Äthylacetat-Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält 1,38 g (60%) eines weißen Feststoffs, Fp. 146 bis 147,5°C.

Auf ähnliche Weise können die folgenden, in Tabelle IV aufgeführten Ester nach dem Verfahren A hergestellt werden.

B e i s p i e l 44

Herstellung von Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolincarbonsäure

Verfahren B



- 138 - 230506 7

1,4 g (0,0292 Mol) einer 50%igen Natriumhydrid-Öldispersion wird unter Stickstoff zu 6 g (0,0193 Mol) azeotrop getrocknetem 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]chinolin-2-acetamid gegeben. Das Gemisch wird erhitzt und 6 h unter Rückfluß gerührt, abgekühlt und langsam mit einer Lösung von Natriummethoxid (0,1 g) in 20 ml Methanol abgeschreckt. Nach 3ständigem Erhitzen bei 60°C wird die Mischung filtriert und das Filtrat abgestreift. Man erhält einen weißen Feststoff, der in einem Gemisch aus Methylenechlorid und Wasser aufgelöst wird. Durch Abtrennung der organischen Schicht und Abstreifen erhält man einen Feststoff (0,48 g), der gereinigt wird, indem man ihn durch eine Silikagel-Schicht unter Verwendung von Äthylacetat als Lösungsmittel leitet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Äthylacetat-Hexan zur Kristallisation gebracht, und man erhält 0,4 g des angestrebten Esters in Form weißer Nadeln, Fp. 145 bis 154°C.

Analyse: für C₁₈H₁₉N₃O₃

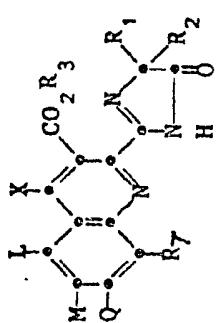
berechnet: C 66,44% H 5,89% N 12,92%

gefunden : 66,35 5,93 12,83.

230506 7

- 139 -

Tabelle IV



<u>R₃</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₂</u>	<u>F P °C</u>	<u>Beispiel</u> <u>Verfahren</u>
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	145-154	44 B
C ₂ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	146-147.5	43 A
CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
CH ₂ —	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
C ₆ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		

Tabelle IV (Fortsetzung)

<u>R₃</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R_T</u>	<u>F.p.°C</u>	<u>Beispiel Verfahren</u>
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H		
CH ₂ O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H		
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	H		
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	C1	H	
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H		
C ₄ H ₉	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	133.5-134.5	43 A
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H		
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H		
CH ₃	CH ₃	sec-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H		
CH ₃		(CH ₂) ₅	H	H	H	H	H		

230506 7

146

43 A

Beispiel 45

Säure-Salze von Chinolincarbonsäureestern:

Herstellung des Hydrochloridsalzes von Methyl-2-(5-iso-propyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolin-carbonsäure

Eine Lösung des Esters wird in einer Äther-Methylen-chlorid-Lösung aufgelöst und trockenes Chlorwasserstoff-gas wird so lange durch die Lösung geleitet, bis sich das feste Hydrochloridsalz gebildet hat. Dieses wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet; Fp. 226 bis 270°C.

Die folgenden Salze können auf ähnliche Weise hergestellt werden, indem man die zweckentsprechende Säure HX einsetzt, obgleich einige der Produkte hygroskopische Öle sind. Dabei wird Äthylacetat als bevorzugtes Lösungsmittel für die Säuresalze eingesetzt.

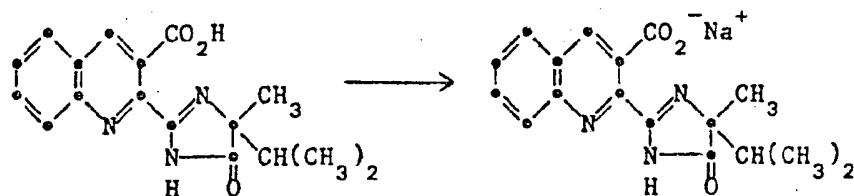
142 - 230506 7

Tabelle V

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>W</u>	<u>A</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>H Säure F.p.°C</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	HCl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	S	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	HCl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	HBr
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	HNO ₃
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H ₂ SO ₄
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	266-270
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ H	H	H	H	H	HCl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CHO	H	H	H	H	HCl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CH ₂ OH	H	H	H	H	HCl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	H	Cl	H	HCl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	H	HCl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	O	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	HCl

B e i s p i e l 46

Herstellung von Natrium-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolincarbonsäure



Eine Lösung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolincarbonsäure (2,33 g, 0,0075 Mol) in 22 ml Wasser mit einem Gehalt an 0,3 g (0,0075 Mol) Natriumhydroxid wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit Methylchlorid gewaschen. Die wässrige Schicht wird abgetrennt und zu einem orangefarbenen Feststoff eingedampft, der mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das Produkt (als Dihydrat) wird in Form eines cremefarbenen Feststoffs, Fp. 235 bis 250°C (Zers.), erhalten.

Analyse: für $C_{17}H_{16}N_3O_3Na + 2H_2O$

berechnet: C 55,27% H 5,45% N 11,37% Na 6,22%

gefunden : 55,56 5,31 11,35 6,30.

Unter Ersatz von Natriumhydroxid werden die folgenden Salze auf ähnliche Weise hergestellt. Die so hergestellten Verbindungen sind in Tabelle VI zusammengestellt.

- 144 - 230506 7

Tabelle VI

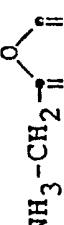
R_1	R_2	X	L	M	Q	R ₇	M'	EPR ^{oC}
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	Na	235-250
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	K	
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₄	128-137
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	H ₃ NCH ₃	
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	H ₂ N(CH ₃) ₂	
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	HN(CH ₃) ₃	
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	H ₂ N(C ₃ H ₇ -i) ₂	237-239
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₃ CH ₂ C≡CH	

230506 7

- 145 -

- 53 -

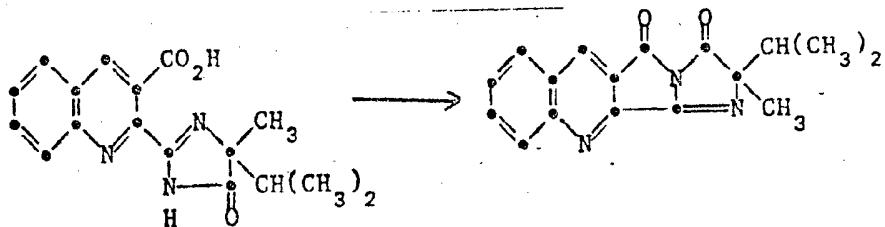
Tabelle VI (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>M'</u>	<u>F.P.^oC</u>
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₃ C ₆ H ₅	
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₃ C ₈ H ₁₇	
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₃ C ₁₈ H ₃₇	
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₃ C ₃ H ₇ -I	
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	NH ₃ -CH ₂ - 	
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H		270-290
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	H	H	Ca	
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H	Cl	H		
H ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	H	H		CH ₃		
H ₃	C ₂ H ₅	H	H	H		H	NH ₂ (C ₃ H ₇ i) ₂	
	-(CH ₂) ₅	H	H	H		H	NH ₃ C ₈ H ₁₇	
						H	NH ₃ C ₁₈ H ₃₇	

B e i s p i e l 47

Herstellung von 2-Isopropyl-2-methyl-5H-imidazo[1'.2':1.2]-pyrazolo]3.4-b]chinolin-3(2H),5-dion; 2-Isopropyl-2-methyl

Verfahren A



3,47 g (0,0168 Mol) Dicyclohexylcarbodiimid in Methylenchlorid werden über Nacht unter Stickstoff zu einer gerührten Suspension von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolincarbonsäure (5,24 g, 0,0168 Mol) in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur gegeben. Da die Reaktion unvollständig war, gibt man weitere 0,3 g Dicyclohexylcarbodiimid zu und röhrt das Gemisch weitere 48 h. Das Reaktionsgemisch wird zu einem gelben Feststoff eingedampft und durch Chromatographie an einer Silikagelsäule gereinigt. Das mit Acetonitril-Methylenchlorid eluierte Produkt ist ein weißer Feststoff, der aus Toluol zur Kristallisation gebracht wird, Fp. 225 bis 227°C.

Analyse: für $C_{17}H_{15}N_3O_2$

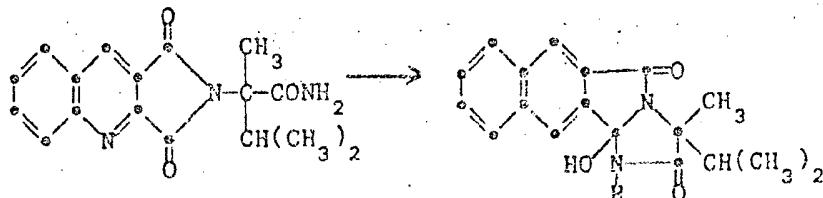
berechnet: C 69,61% H 5,15% N 14,33%

gefunden : 69,76 5,31 14,13.

B e i s p i e l 48

Herstellung von cis- und trans-1,11b-Dihydro-11b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-5H-imidazo[1'.2':1.2]pyrrolo[3.4-b]chinolin-2(3H),5-dion

Verfahren B



Eine Lösung von 1,3-Dihydro- α -isopropyl- α -methyl-1,3-dioxo-2H-pyrrolo[3.4-b]chinolin-2-acetamid (0,5 g, 0,0016 Mol) wird 23 h in Xylool unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein weißer Feststoff (0,17 g), Fp. 191 bis 192°C, aus, und eine weitere Charge (0,1 g), Fp. 187 bis 189°C, bildet sich bei Verdünnung des Filtrats mit Hexan.

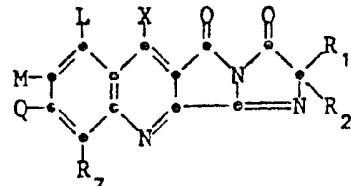
Analyse: für C₁₇H₁₇N₃O₃

berechnet: C 65,58% H 5,50% N 13,50%

gefunden : 66,08 5,65 13,00

Andere tricyclische Verbindungen werden nach Verfahren erhalten, die ähnlich den obigen Verfahren A und B sind.

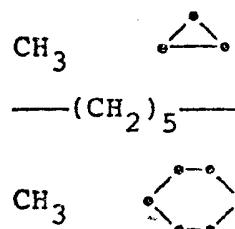
Beispiele tricyclischer Verbindungen:



Q = CH ₃	X, L, M, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂
Q = Cl	X, L, M, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂
M = CH ₃	X, L, Q, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂
M = Cl	X, L, Q, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂
Q = CF ₃	X, L, M, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂
M = N(CH ₃) ₂	X, L, Q, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂
M = OCH ₃	X, L, Q, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂
X = OH	L, M, Q, R ₇ = H	R ₁ = CH ₃	R ₂ = CH(CH ₃) ₂

- 148 - 230506 7

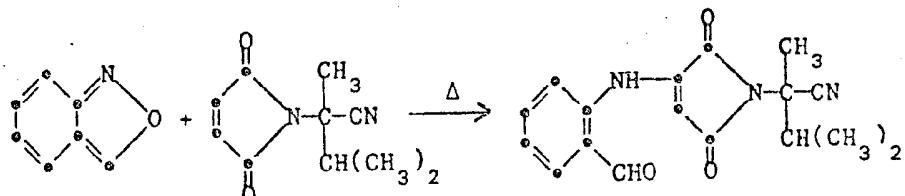
$X, L, M, R_1, Q = H$	R_1	R_2
	CH_3	C_2H_5
	CH_3	C_3H_7
	CH_3	C_4H_9-n
	CH_3	$C_4H_9-\underline{sec}$
	CH_3	C_4H_9-iso



Beispiel 49

Herstellung von N-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(o-formylanilino)-maleimid

Verfahren A



Eine Lösung von 3,55 g (0,0298 Mol) Anthranil und 5,73 g (0,0298 Mol) α -Isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril in 20 ml Xylol wird unter Stickstoff 39 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein gelbes Präzipitat, das abfiltriert wird und 2,78 g Produkt, Fp. 191 bis 192°C, liefert.

Analyse: für $C_{17}H_{17}N_3O_3$

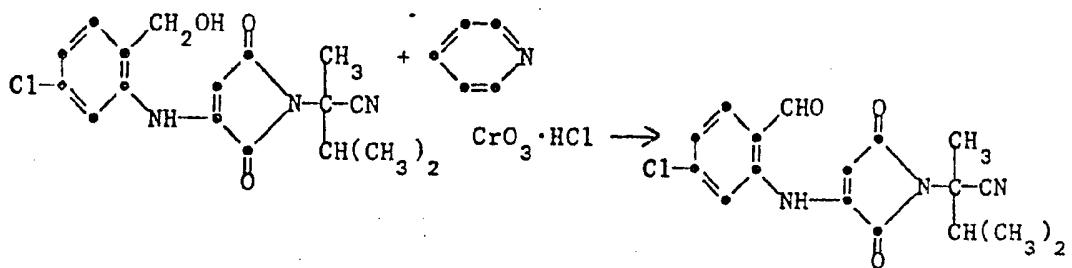
berechnet: C 65,58% H 5,50% N 13,50%

gefunden : 65,33 5,44 13,36.

B e i s p i e l 50

Herstellung von N-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(2-formyl-5-chloranilino)-maleimid

Verfahren B

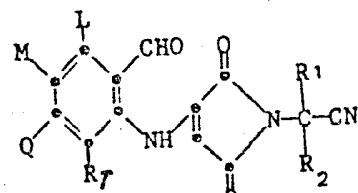


4,4 g (0,0204 Mol) Pyridiniumchlorchromat in 20 ml Methylenchlorid werden schnell zu einer Lösung von 4,75 g (0,0136 Mol) N-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(5-chlor-2-hydroxymethoxyanilino)-maleimid in 20 ml Methylenchlorid zugesetzt. Nach 2 h wird das dunkle Reaktionsgemisch mit 20 ml Äther verdünnt. Dabei bildet sich ein gelbes Präzipitat, das abfiltriert wird. Dieser Feststoff wird erneut in Äthylacetat-Methylenchlorid (1:1) aufgelöst und durch eine Silikagel-Säule geleitet. Man erhält 4,31 g (92%) eines gelben Feststoffs, Fp. 80°C (Zers.).

Die folgenden, in Tabelle VII aufgeführten Aldehyde werden gemäß Verfahren A oder B hergestellt.

- 150 - 230506 7

Tabelle VII



Beispiel
Verfahr. Fp^oC

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>Beispiel</u>	<u>Verfahr.</u>	<u>Fp^oC</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	H			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	50B		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H	49A	80	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Cl			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	H	50B		
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	50B	205-212	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	OCH ₃			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	CH ₃			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	CH ₃			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	CH ₃			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	OCH ₃			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH ₃			
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	CH ₃			

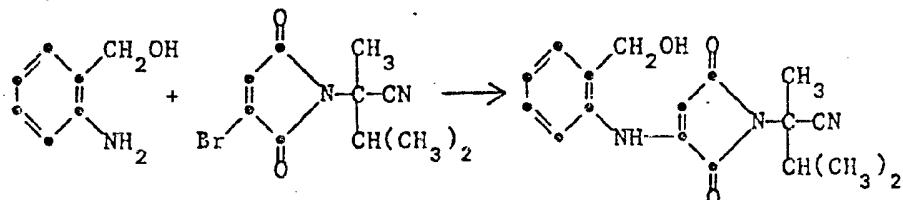
- 151 - 230506 7

Tabelle VII (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>Beispiel</u> <u>Verfahren</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CF ₃	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	H	
—(CH ₂) ₅ —		H	H	H	H	

B e i s p i e l 51

Herstellung von N-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(2-hydroxymethylanilino)-maleimid



Zu 2 g (0,0125 Mol) o-Aminobenzylalkohol und 2,7 g (0,01 Mol) 3-Brom- α -isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril gibt man 100 ml absolutes Äthanol mit einem Gehalt von 3 g 5A-Molekularsieben (pulverisiert). Die Mischung wird 20 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an einer trockenen Silikagel-Säule gereinigt [Eluierungsmittel: Äther-Hexan (2:1)]. Zuerst wird das Ausgangsmaterial Brommaleimid und anschließend ein hellgelber Feststoff (189 g; 60%), Fp. 39 bis 45°C, isoliert.

Analyse: für C₁₇H₁₉N₃O₃

berechnet: C 65,16% H 6,11% N 13,41%

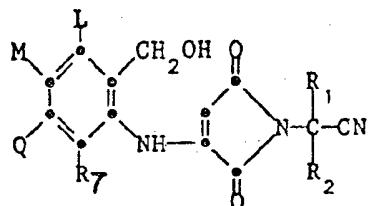
gefunden : 65,94 6,21 12,87.

230506 7

- 152 -

Andere Verbindungen werden nach dem obigen Verfahren hergestellt, indem man unterschiedlich substituierte o-Aminobenzylalkohole einsetzt. Die Verwendung von Isopropanol oder t-Butanol anstelle von Äthanol verbessert im allgemeinen die Produktausbeute. Man kann auch Basen als Säureakzeptoren verwenden.

Tabelle VIII



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>	<u>F.p.°C</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	Gummi
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Cl	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H	98-100
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	H	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	OCH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	OCH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	

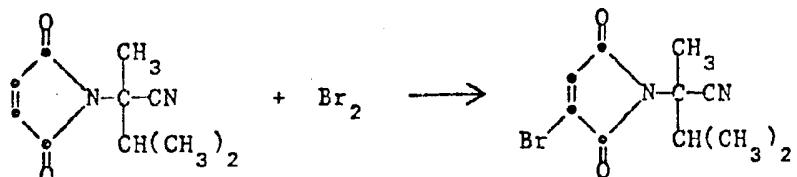
- 153 - 230506 7

Tabelle VIII (Fortsetzung)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R_f</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CF ₃	H	H
—(CH ₂) ₅ —		H	H	H	H

B e i s p i e l 52

Herstellung von 3-Brom- α -isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril



Zu einer auf 75°C erhitzten Lösung von 50 g (0,25 Mol) α -Isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril in 500 ml Essigsäure gibt man tropfenweise unter Rühren 40,76 g (0,255 Mol) Brom in 80 ml Essigsäure. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 85°C gehalten und zu einem Sirup eingedampft. Dieser wird in 300 ml Methylenchlorid aufgelöst, auf 5°C abgekühlt und mit 34,78 ml Triäthylamin versetzt. Nach 2ständigem Rühren wird die braune Methylenchloridlösung mit Äther verdünnt, wobei sich ein weißes Präzipitat bildet, das mit 400 ml Wasser extrahiert wird. Die organische Schicht wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und dann durch ein 2 Zoll Bett aus Silikagel unter Eluierung mit Methylenchlorid geleitet. Das Eluat wird in Form eines dunkelbraunen Öls erhalten.

Analyse: für C₁₀H₁₀N₂O₂Br

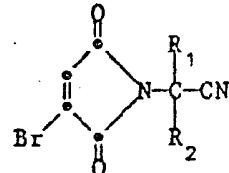
berechnet: C 44,29% H 4,09% N 10,33%

gefunden: 43,37 4,05 10,07.

230506 7

- 154 -

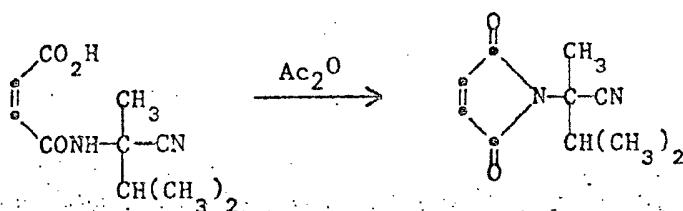
Auf ähnliche Weise werden andere Brommaleimide hergestellt.



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	C ₄ H ₉ - iso
CH ₃	C ₄ H ₉ - sec
CH ₃	C ₄ H ₉ - tert
CH ₃	(CH ₂) ₅
CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂
CH ₃	CH ₃

Beispiel 53

Herstellung von α -Isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril



Eine Lösung von 595 g (2,83 Mol) N-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-maleamidsäure in 3,96 l Essigsäureanhydrid mit einem Gehalt an 13,72 g (0,167 Mol) Natriumacetat wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird bei 120 bis

- 155 - 230506 7

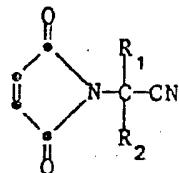
130°C/0,1 mm destilliert (die Topftemperatur sollte 200°C nicht überschreiten), und man erhält 337 g (63%) Produkt.

Analyse: für C₁₀H₁₂N₂O₂

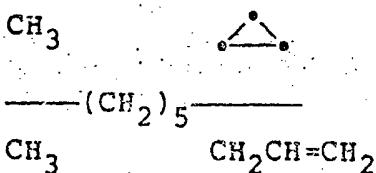
berechnet: C 62,49% H 6,29% N 14,57%

gefunden : 62,32 6,36 14,59.

Auf ähnliche Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt.



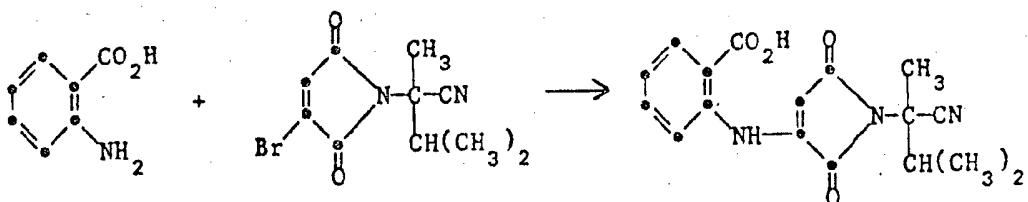
R ₁	R ₂
CH ₃	CH(CH ₃) ₂
CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	C ₄ H ₉ -iso
CH ₃	C ₄ H ₉ -sec
CH ₃	C ₄ H ₉ -tert



- 156 - 230506.7

B e i s p i e l 54

Herstellung von N-[1-(1-Cyano-1,2-dimethylpropyl)-2,5-dioxo-3-pyrrolin-3-yl]-anthranilsäure



Eine Mischung von 13,7 g (0,1 Mol) Anthranilsäure, 27 g (0,1 Mol 3-Brom- α -isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril, 200 ml Isopropanol und 8,2 g Natriumacetat wird 3 Tage bei Zimmertemperatur gerührt und dann 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt und mit Äther versetzt, wobei man 31,6 g (97,7%) eines gelben Feststoffs erhält, Fp. 262 bis 266°C, nach Umkristallisation aus Essigsäure.

Analyse: für C₁₇H₁₇N₃O₄

berechnet: C 62,37% H 5,24% N 12,84%

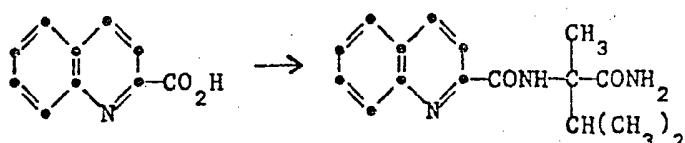
gefunden : 62,24 5,19 12,70.

In ähnlicher Weise können andere Maleimide hergestellt werden.

R ₁	R ₂	L	M	Q	R ₇
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H

B e i s p i e l 55

Herstellung von N-(1-Carbamoyl-1,2-dimethylpropyl)-chinaldramid



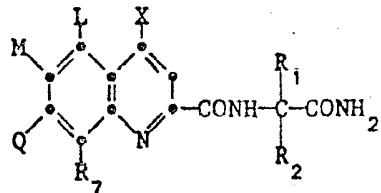
Zu einer auf -9°C gekühlten Lösung von 20 g (0,116 Mol) Chinaldinsäure in 500 ml Tetrahydrofuran gibt man 8,92 g (0,116 Mol) Methylchlorformiat und anschließend 18,4 ml (0,139 Mol) Triäthylamin. Nach 20 min gibt man 15,1 g (0,116 Mol) α-Isopropyl-α-methyl-3-pyrrolin-1-acetamid zu und röhrt die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur. Wasser wird zugesetzt und die Lösung an einem Rotationsverdampfer auf 200 ml reduziert. Es trennt sich ein weißer Feststoff ab, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Umkristallisation aus absolutem Äthanol liefert 26,86 g (87%) des Produktes, Fp. 179 bis 180°C.

Analyse: für C₁₆H₁₉N₃O₂

berechnet: C 67,34% H 6,73% N 14,72%

gefunden : 67,14 6,17 14,72.

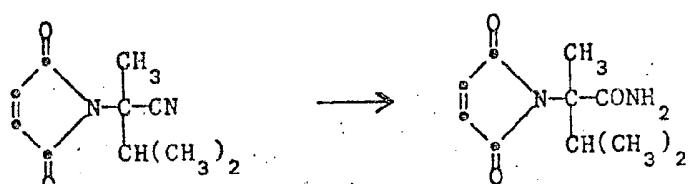
Andere Chinolincarboxamide werden in ähnlicher Weise hergestellt.



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Cl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	NO ₂
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H
CH ₃	C ₄ H ₉ -sec	H	H	H	H	H
<u>(CH₂)₅</u>		H	H	H	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Br

B e i s p i e l 56

Herstellung von α -Isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetamid



Eine Lösung von 2,0 g (0,104 Mol) α -Isopropyl- α -methyl-2,5-dioxo-3-pyrrolin-1-acetonitril in 30 ml Methylenchlorid wird bei Zimmertemperatur in einem feinen Strom zu konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Nach 16stündigem Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur wird die Mischung

- 159 - 230506 7

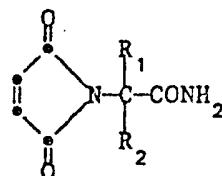
auf Eis mit einem Gehalt an Natriumchlorid und Äthylacetat gegossen. Die organische Schicht wird mit wässriger Natriumbicarbonatlösung und Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Eindampfen nach dem Waschen mit Äther-Pentan liefert einen Feststoff (72%), Fp. 138,5 bis 140°C.

Analyse: für $C_{10}H_{14}N_2O_3$

berechnet: C 57,13% H 6,71% N 13,33%

gefunden : 56,89 6,64 13,16.

In ähnlicher Weise werden andere Imidamide hergestellt.

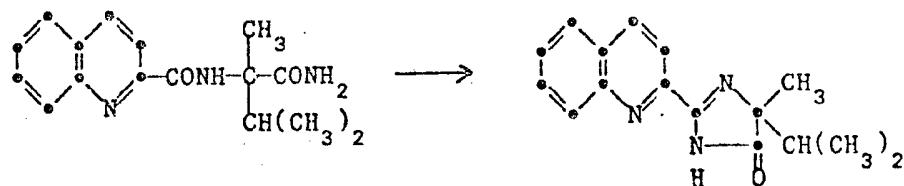


<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	C ₄ H ₉ -n
CH ₃	C ₄ H ₉ -iso
CH ₃	C ₄ H ₉ -sec
CH ₃	C ₄ H ₉ -tert
CH ₃	
CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂
(CH ₂) ₅	

- 160 - 230506 7

B e i s p i e l 57

Herstellung von 5-Isopropyl-5-methyl-2-(2-chinolyl)-2-imidazolin-4-on



Zu einer Aufschämmung von 16,04 g (0,0562 Mol) N-(1-Carbamoyl-1,2-dimethylpropyl)-2-chinoliniccarboxamid in 610 ml Xylool gibt man bei 20°C unter Stickstoff 2,7 g (0,056 Mol) einer 50%igen Oldispersion von Natriumhydrid. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und mit 50 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Schicht wird mit Methylenechlorid extrahiert. Die organischen Schichten werden kombiniert und eingedampft; man erhält 17 g eines gelben Öls. Die Reinigung erfolgt mittels Durchleiten durch eine Silikagel-Säule unter Verwendung von Hexan-Äthylacetat als Lösungsmittel. Der dabei erhaltene, blaßgelbe Feststoff wird aus Äthylacetat umkristallisiert und ergibt 11,77 g (78%) eines weißen Produktes, Fp. 112 bis 117°C.

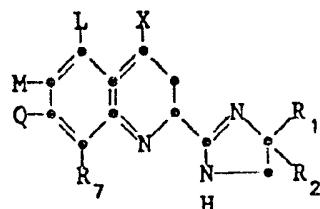
Analyse: für C₁₆H₁₇N₃O

berechnet: C 71,88% H 6,41% N 15,72%

gefunden : 71,91 6,47 15,70.

In ähnlicher Weise hergestellte andere Verbindungen sind in Tabelle IX aufgeführt.

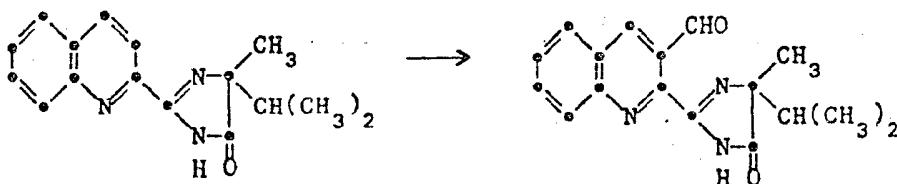
Tabelle IX



<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>R₇</u>
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	H	H	H	H
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Cl
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	NO ₂
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H
CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H
CH ₃	C ₄ H ₉ -n	H	H	H	H	H
CH ₃	C ₄ H ₉ -i	H	H	H	H	H
CH ₃	C ₄ H ₉ -sec	H	H	H	H	H
CH ₃	C ₄ H ₉ -t	H	H	H	H	H
CH ₃	Cyclopropyl	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	H	H	H	H
CH ₃	Cyclohexyl	H	H	H	H	H
—(CH ₂) ₅ —		H	H	H	H	H

B e i s p i e l 58

Herstellung von 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolin-carboxaldehyd



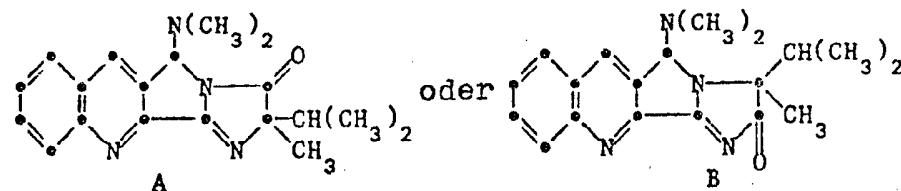
Zu einer Mischung von 3 g (0,0112 Mol) 5-Isopropyl-5-methyl-2-(2-chinolyl)-2-imidazolin-4-on in 150 ml Äther gibt man 3,4 g (0,00225 Mol) Tetramethyläthylendiamin. 17 ml (0,027 Mol) n-Butyllithium in Hexan werden tropfenweise zu dem auf -63°C gekühlten Reaktionsgemisch zugegeben. Es bildet sich eine intensive rote Farbe, und nach der Zugabe wird das Gemisch 2 1/2 h bei -10 bis -20°C gehalten. 5 ml trockenes DMF werden bei -10°C zugesetzt und die Mischung kann unter Rühren über Nacht auf Zimmertemperatur kommen. Die Mischung wird mit 75 ml Wasser verdünnt und mit Essigsäure neutralisiert. Nach der Kristallisation aus 95%igem Äthanol erhält man einen blaßgelben Feststoff (2,57 g; 78%), Fp. 226 bis 227°C . Verdünnung des 95%igen Äthanols mit 5 bis 10 ml Wasser ergibt einen neuen Feststoff, der abfiltriert wird. Durch Waschen des Feststoffs mit 95%igem Äthanol wird die gelbe Farbe entfernt, und man erhält ein Material mit einem Fp. von 168 bis 169°C . Durch m+1/e wird entweder die tricyclische Struktur A oder B bestätigt.)

Analyse: für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$

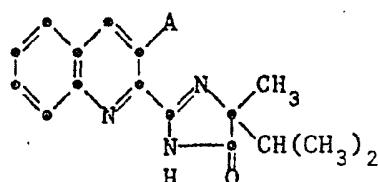
berechnet: C 69,13% H 5,80% N 14,23%

gefunden : 68,98 5,88 14,15.

- 163 - 230506 7



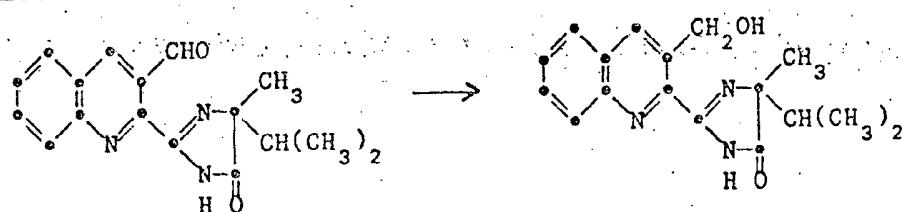
In ähnlicher Weisen werden andere Gruppen A hergestellt.



<u>A</u>	<u>Fip°C</u>
COOH	
CH ₂ CH ₂ OH	
CH ₃	
CH ₂ CO ₂ CH ₃	
CH ₃ CHOH	
C ₆ H ₅ CHOH	
(CH ₃) ₂ COH	181-184
C ₆ H ₅ COH CH ₃	135-199 ein Diastereomeren-Gemisch

Beispiel 59

Herstellung von 2-[3-(Hydroxymethyl)-2-chinoly]-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazolin-4-on

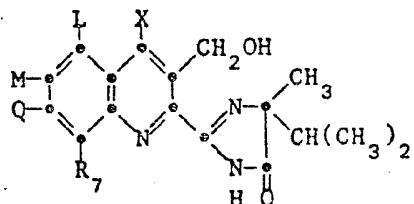


- 164 - 230506 7

0,5 g (0,013 Mol) pulverförmiges Natriumborhydrid werden zu 0,78 g (0,00264 Mol) in 150 ml Äthanol suspendiertem 2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolin-carboxaldehyd unter Stickstoff zugegeben, wobei man eine klare, gelbe Lösung erhält. Nach 20 min wird das Reaktionsgemisch auf 40 ml konzentriert und mit 75 ml Wasser verdünnt. Durch Extraktion mit Methylenechlorid und Eindampfen erhält man einen Feststoff, der aus Hexan-Äthylacetat zur Kristallisation gebracht wird und blaß-gelbe Kristalle, Fp. 138 bis 149°C, liefert; M/e 298.

Nach der obigen Verfahrensweise können andere Verbindungen unter Verwendung des zweckentsprechend substituierten Chinolincarboxaldehyds hergestellt werden. Derartige Verbindungen sind in Tabelle X zusammengestellt.

Tabelle X



X = Cl, Me

L, M, Q, R₇ = H

L = Me, Cl

X, M, Q, R₇ = H

M = Me, Cl

X, L, Q, R₇ = H

Q = Me, Cl

X, L, M, R₇ = H

R₇ = Me, Cl

X, L, M, Q = H

230506 7

- 165 -

Beispiel 60

Bewertung der Post-Emergenz-Herbizidwirkung der Testverbindungen

Die Post-Emergenz-Herbizidwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird anhand der folgenden Tests veranschaulicht. Bei diesen Tests wird eine Vielzahl verschiedener einkeimblättriger und zweikeimblättriger Pflanzen mit den Testverbindungen behandelt, welche in wässrigen Acetonmischungen dispergiert sind. Für die Untersuchungen lässt man Sämlingspflanzen etwa 2 Wochen in flachen Treibhaustöpfen aufwachsen. Die Testverbindungen werden in 50/50 Aceton-Wasser-Mischungen mit einem Gehalt an 0,5% Tween^(R) 20, einem Polyoxyäthylen-sorbitan-monolaurat-Surfactant, von Atlas Chemical Industries, in einer ausreichenden Menge dispergiert, um ein Äquivalent von etwa 0,016 kg bis 10 kg/ha des Wirkstoffes zu schaffen, wenn man das Gemisch mittels einer Sprühdüse, welche während einer vorbestimmten Zeit mit 40 psi betrieben wird, auf die Pflanzen aufträgt. Nach dem Besprühen werden die Pflanzen in einem Gewächshaus auf Regale gestellt und auf übliche Weise versorgt, wobei man die im Gewächshaus gebräuchlichen Praktiken anwendet. 4 bis 5 Wochen nach der Behandlung werden die Sämlingspflanzen untersucht und gemäß dem folgenden Bewertungssystem bewertet. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle XI zusammengestellt.

- 166 - 230506 7

Bewertungssystem	% Wachstumsunterschied bezüglich der Kontrollpflanzen +
0 - kein Effekt	0
1 - möglicherweise ein Effekt	1 - 10
2 - geringer Effekt	11 - 25
3 - mäßiger Effekt	26 - 40
5 - definitive Schädigung	41 - 60
6 - herbizider Effekt	61 - 75
7 - guter herbizider Effekt	76 - 90
8 - fast vollständige Abtötung	91 - 99
9 - vollständige Abtötung	100
4 - von der Norm abweichendes Wachstum, d.h. eine definitive physiologische Mißbildung, wobei jedoch der Gesamteffekt weniger als 5 auf der Bewertungsskala beträgt.	

⁺ In den meisten Fällen sind die Werte für einen einzigen Test angegeben. In mehreren Fällen handelt es sich um Durchschnittswerte, die aus mehr als einem Test ermittelt wurden.

- 167 - 230506 7

Aufstellung der in den folgenden Tabellen XI und XII aufgeführten Pflanzenspecies, die bei den Post-Emergenz-Tests eingesetzt wurden

Barnyardgrass	<i>Echinochloa crus-galli</i>	EC
Green foxtail	<i>Setaria viridis</i>	SV
Purple Nutsedge	<i>Cyperus rotundus L.</i>	CRL
Wild Oats	<i>Avena fatua</i>	AF
Quackgrass	<i>Agropyron repens</i>	AR
Field Bindweed	<i>Convolvulus arvensis L.</i>	CAL
Cocklebur	<i>Xanthium pensylvanicum</i>	XP
Morningglory	<i>Ipomoea purpurea</i>	IP
Ragweed	<i>Ambrosia artemisiifolia</i>	AA
Velvetleaf	<i>Abutilon theophrasti</i>	AT
Barley	<i>Hordeum vulgare</i>	HV
Corn	<i>Zea mays</i>	ZM
Rice	<i>Oryza sativa</i>	OS
Soybean	<i>Glycine max</i>	GM
Sunflower	<i>Helianthus annus</i>	HA
Wheat	<i>Triticum aestivum</i>	TA

Die jeweils verwendeten Raten sind in kg/ha angegeben.

Tabelle IX

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

- 170 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	Tabelle 1: IR-Spektren											
	IR-FREQUENZ cm ⁻¹	DIAH-N APC-3	DIAH-N FOX	PIRAN STOKE	W10 0.15	W10 0.255	PIRAN IRB-10	PIRAN IRB-10	PIRAN IRB-10	PIRAN IRB-10	PIRAN IRB-10	PIRAN IRB-10
Methyl-2-(5,5-dimethyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	3.000	9.0	9.0	9.0	2.0	0.0	4.0	7.0	2.0	0.0	0.0	7.0
	3.500	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	2.0	7.0	3.0	0.0	0.0	7.0
	4.250	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	4.500	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	4.750	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	5.000	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzyl-2-(5,5-dimethyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	1.500	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	2.000	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	2.500	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	3.000	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	3.500	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	4.000	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	4.500	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
	5.000	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
Calcium-2-(5-isopropeny-1,5-dimethyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	2.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	2.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	3.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	3.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	4.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	4.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	5.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Benzyl-2-(5-ethyl-5-methyl-6-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	1.000	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	1.500	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	2.000	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	2.500	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	3.000	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	3.500	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	4.000	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	4.500	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
	5.000	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	0.0	0.0
Z-Propenyl-2-(5-ethyl-5-methyl-6-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	1.500	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	2.000	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	2.500	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	3.000	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	3.500	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	4.000	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	4.500	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0
	5.000	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0	0.0	9.0	9.0	9.0	0.0	0.0

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

- 172 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

- 173 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BAMIR	GREEN	PINTU	WILD	QUACK	FLO ED.	COCKL ED.	XXX ED.	RAGUE	S DAB	CORI:	RICE:	SODA:	SALT
		AFGSA	FOX	STOGG	OATS	GRASS	INDU	FEED	FLY	LA	NATO	AW HI	R XXX	AT EA	
Ethyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate	1.000	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	3.0	9.0	7.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	0.0	6.0	2.0	0.0	7.0	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	0.0	6.0	6.0	2.0	3.0	0.0	6.0	7.0	4.0	6.0	0.0	0.0	1.0	1.0
	.032	0.0	3.0	0.0	1.0	1.0	7.0	6.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
2-(Benzoxy)ethyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinatethione	1.000	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	3.0	9.0	0.0	6.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	1.0	7.0	6.0	6.0	9.0	1.0	0.0	1.0	0.0	7.0	2.0	1.0	0.0	1.0
	.063	0.0	3.0	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
	.032	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3-Isopropyl-3-methyl-[3H]-imidazo[1,2,1,2]pyrrolo[1,4-b]pyridine-2-(3H),5-dion	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	0.0	7.0	9.0	6.0	9.0	3.0	9.0	6.0	6.0	9.0	7.0	6.0	6.0
	.125	4.0	0.0	3.0	6.0	4.0	9.0	3.0	9.0	1.0	0.0	9.0	7.0	6.0	6.0
	.063	3.0	4.0	6.0	6.0	0.0	8.0	2.0	7.0	0.0	3.0	2.0	2.0	7.0	7.0
	.032	1.0	4.0	1.0	0.0	1.0	7.0	0.0	1.0	2.0	4.0	0.0	2.0	6.0	1.0
Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinatethione	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	6.0	7.0	7.0	4.0	0.0	9.0	6.0	6.0	6.0	6.0	9.0	7.0	9.0	6.0
	.032	2.0	6.0	6.0	4.0	0.0	6.0	4.0	4.0	7.0	0.0	9.0	4.0	0.0	4.0
Furfuryl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinatethione	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	6.0	6.0	7.0	7.0	4.0	9.0	6.0	6.0	6.0	6.0	9.0	7.0	9.0	6.0
	.032	7.0	7.0	7.0	3.0	9.0	6.0	6.0	4.0	9.0	1.0	7.0	0.0	9.0	9.0

230506 7

- 174 -

Tabelle XI. (Fortsetzung)

Tabelle XI (Fortsetzung)

RATE	NAME										COTTON N	RICE, NATO	SOYBEAN AD
	BARNY ARAGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLO RYED HORN GRASS	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD			
Verbindung													
1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0
.250	8.0	8.0	7.0	8.0	6.0	9.0	8.0	6.0	8.0	9.0	8.0	8.0	9.0
.125	3.0	3.0	6.0	7.0	7.0	8.0	5.0	6.0	6.0	7.0	6.0	6.0	6.0
.063	1.0	1.0	1.0	6.0	6.0	7.0	1.0	7.0	7.0	3.0	4.0	7.0	7.0
.032	0.0	4.0	0.0	1.0	3.0	7.0	0.0	6.0	2.0	1.0	9.0	3.0	3.0
2-Methylallyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat													
1.000	9.0	9.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	7.0	9.0	7.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	7.0	9.0	6.0	9.0	7.0	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0
.125	4.0	6.0	5.0	7.0	7.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	3.0	7.0	4.0	6.0	6.0	7.0	9.0	1.0	7.0	8.0	1.0	9.0	6.0
.032	1.0	5.0	1.0	2.0	4.0	7.0	0.0	6.0	3.0	0.0	9.0	1.0	3.0
Octadecyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat													
8.000	7.0	1.0	7.0	9.0	9.0	6.0	3.0	9.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.000	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Propyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-imidazolin-2-y1)nicotinat													
8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
1.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	7.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	6.0	9.0	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	2.0	9.0	5.0	7.0	5.0	7.0	6.0	9.0	6.0	7.0	9.0	4.0	6.0
.063	0.0	7.0	1.0	2.0	4.0	5.0	8.0	6.0	7.0	9.0	2.0	2.0	7.0
.032	0.0	6.0	0.0	1.0	3.0	4.0	6.0	6.0	3.0	0.0	9.0	1.0	6.0

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BARNY	GREEN	P-NUT	WILD	QUACK	FLD B	HORNGL	RAGWE	VELVE	S BAR	CORN	COTTO	RICE,	SOYBE
		ARDGR	FOX	SEDGE	OATS	GRASS	INDWD	RY SP	ED	TLEAF	LY LA	FIELD	N	NATO	AN AD
<u>Butyl-2-(5-isopropyl-</u>															
5-methyi-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)-nicotinat	8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	6.0	9.0	7.0	9.0	6.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	2.0	8.0	2.0	7.0	5.0	7.0	4.0	3.0	9.0	9.0	6.0	9.0	7.0	7.0
<u>Methyl-2-(5-isopropyl-</u>															
5-methyi-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)-6-methoxynicotinat	8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	7.0	9.0	7.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	7.0	8.0	7.0	9.0	9.0	0.0	4.0	8.0	9.0	9.0	6.0	7.0
	.250	7.0	9.0	7.0	8.0	6.0	6.0	8.0	0.0	2.0	7.0	8.0	4.0	6.0	6.0
	.125	7.0	8.0	6.0	7.0	6.0	6.0	7.0	0.0	1.0	4.0	4.0	1.0	4.0	4.0
	.063	6.0	7.0	6.0	7.0	4.0	2.0	7.0	0.0	0.0	1.0	7.0	1.0	3.0	3.0
	.032	2.0	4.0	0.0	6.0	1.0	1.0	2.0	0.0	0.0	1.0	7.0	1.0	2.0	2.0
<u>2-Decenyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat.</u>															
	1.000	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	7.0	9.0	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	7.0	8.0	8.0	7.0
	.125	3.0	9.0	6.0	8.0	7.0	7.0	3.0	1.0	8.0	8.0	2.0	7.0	6.0	5.0
	.063	2.0	4.0	2.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	7.0	2.0	3.0	3.0
	.032	0.0	2.0	0.0	4.0	0.0	2.0	0.0	0.0	3.0	3.0	1.0	5.0	1.0	2.0
	8.000	8.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	6.0	6.0	8.0					

N,N-diethyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinamid.

- 176 -

230506 7

- 177 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

- 179 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

- 182 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDIG	MRRGL RY SP	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE	8.000	7.0	9.0	9.0	9.0	0.0	7.0	6.0	7.0					
N-(2-Hydroxyethyl)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinamid	Ammonium-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat.	0.000	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	Methyl-2-(4-isopropyl-1-lauroyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat.	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1,1-Dimethylallyl-1-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-	8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.250	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.125	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.063	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.032	8.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.250	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.125	9.0	3.0	8.0	7.0	9.0	6.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.063	4.0	9.0	0.0	6.0	4.0	7.0	6.0	0.0	6.0	3.0	7.0	7.0
		.032	0.0	6.0	0.0	0.0	1.0	6.0	0.0	0.0	4.0	2.0	5.0	6.0

230506 7

- 183 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

RATE	BARNY AROGT	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B RY IND	MHGL RY SP	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE NATO	SOYBE AN AD
<i>Verbindung</i>														
8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
1.000	9.0	8.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	8.0	8.0	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
.250	6.0	7.0	4.0	9.0	6.0	9.0	9.0	6.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
.125	1.0	7.0	1.0	8.0	5.0	9.0	8.0	5.0	5.0	6.0	7.0	6.0	7.0	5.0
.063	1.0	3.0	0.0	4.0	4.0	6.0	4.0	3.0	3.0	7.0	7.0	4.0	5.0	4.0
.032	0.0	3.0	0.0	4.0	1.0	4.0	2.0	3.0	2.0	7.0	1.0	7.0	4.0	4.0
2-Propinyl-2-(4-oxo-1,3-diazaspiro[4.5]-dec-2-en-2-yl)nicotinat														
5.000	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	6.0	3.0	3.0	7.0	6.0	2.0	7.0	9.0
1.000	6.0	7.0	7.0	9.0	7.0	9.0	3.0	2.0	2.0	6.0	9.0	1.0	6.0	9.0
.500	6.0	6.0	2.0	9.0	3.0	9.0	1.0	1.0	0.0	3.0	6.0	1.0	6.0	8.0
.250	2.0	5.0	0.0	9.0	1.0	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
.125	0.0	4.0	0.0	7.0	1.0	7.0	0.0	0.0	0.0	1.0	8.0	1.0	4.0	8.0
N-(2-Chloroethyl)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinamid														
8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
1.000	8.0	7.0	8.0	9.0	8.0	9.0	8.0	7.0	7.0	8.0	9.0	8.0	8.0	7.0
.500	6.0	6.0	7.0	9.0	7.0	9.0	7.0	7.0	7.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0
.250	4.0	5.0	6.0	7.0	7.0	8.0	7.0	6.0	6.0	7.0	6.0	7.0	6.0	6.0
.125	1.0	3.0	4.0	6.0	4.0	7.0	7.0	6.0	6.0	7.0	6.0	7.0	5.0	4.0
.063	1.0	3.0	2.0	6.0	4.0	6.0	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	6.0	4.0	3.0
.032	0.0	2.0	1.0	5.0	4.0	6.0	3.0	1.0	6.0	7.0	7.0	3.0	5.0	3.0
p-Methoxybenzyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat														
8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	8.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0
1.000	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	8.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	7.0	8.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	6.0	8.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0
.063	4.0	9.0	5.0	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0
.032	2.0	7.0	2.0	7.0	7.0	9.0	7.0	6.0	7.0	8.0	8.0	6.0	7.0	4.0

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

- 185 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BARNY	GREEN	P NUT	WILD	QUACK	FLO B	MRLG	VELVE	S BAR	CORN	COTTO	RICE,	SOYBE	
		ARDGR	FOX	SEED	OATS	GRASS	INDID	RY SP	ED	TLEAF	LY LA	FIELD	N	NATO	AN AO
Magnesium-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat															
1.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	9.0	8.0	7.0	9.0	7.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
.063	9.0	8.0	6.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
.032	9.0	8.0	7.0	9.0	7.0	8.0	9.0	8.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
Piperidinium-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat															
1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
.032	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
p-Chlor-benzyl-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat															
1.000	9.0	9.0	7.0	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	7.0	7.0	7.0	9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
.250	5.0	7.0	4.0	9.0	6.0	8.0	8.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
.125	4.0	6.0	3.0	8.0	6.0	6.0	9.0	7.0	4.0	7.0	8.0	6.0	7.0	5.0	7.0
.063	1.0	6.0	2.0	4.0	3.0	7.0	4.0	0.0	6.0	7.0	5.0	6.0	4.0	4.0	5.0
.032	0.0	3.0	0.0	4.0	1.0	4.0	2.0	0.0	5.0	6.0	4.0	5.0	1.0	3.0	3.0
p-Nitrobenzyl-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat															
1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	9.0	8.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	9.0	8.0	4.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	7.0	4.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.032	5.0	7.0	3.0	7.0	4.0	8.0	8.0	8.0	1.0	7.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung) PARIS IN KLAUS

		BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDE	WILD OATS	GUACK GRASS	FLD B INDWD	MORNGL RY SP	RAGWE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE														
	<u>Verbindung</u>													
	Benzyltrimethyl-1-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	ammonium-2-(5-	.500	9.0	6.0	8.0	9.0	8.0	2.0	7.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0
	isopropyl-1-5-methyl-1-	.250	3.0	8.0	1.0	7.0	4.0	7.0	5.0	9.0	7.0	7.0	4.0	7.0
	4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	.125	3.0	7.0	0.0	5.0	1.0	7.0	3.0	5.0	8.0	7.0	6.0	3.0
		.063	2.0	7.0	0.0	5.0	1.0	6.0	3.0	5.0	5.0	7.0	6.0	3.0
	Omega-Aminohexy1-1-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	ammonium 2-(5-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	isopropyl-1-5-methyl-1-	.250	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	.125	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.063	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.032	8.0	8.0	1.0	9.0	9.0	6.0	3.0	9.0	9.0	8.0	9.0	7.0
	Talg-ammonium 2-	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	(5-isopropyl-5-methyl-1-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		.063	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
		.032	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	3.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	Carbomethoxymethyl-1,2-(5-	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	isopropyl-1-5-methyl-1-4-	1.000	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	oxo-2-imidazolin-2-y1)-nicotinat	.500	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0
		.250	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0
		.125	7.0	7.0	7.0	7.0	6.0	6.0	6.0	7.0	7.0	6.0	7.0	5.0
		.063	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	1.0	7.0	7.0	7.0	7.0	4.0
		.032	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.0	7.0	7.0	7.0	7.0	4.0

230506

- 187 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDRD	HRNGL RY SP	RACHE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
Dodecylammonium-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	6.0	8.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	1.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0
1,1,3,3-Tetramethylbutylammonium-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	3.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	2.0	8.0	3.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	1.0	7.0	0.0	4.0	2.0	4.0	3.0	0.0	3.0	3.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	.032	1.0	4.0	0.0	4.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Diethylammonium-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	8.0	3.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	4.0	8.0	1.0	8.0	5.0	6.0	6.0	3.0	8.0	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	.032	4.0	6.0	0.0	7.0	0.0	6.0	2.0	0.0	0.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
2-(Methylamino)ethyl-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	4.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	2.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B RYND	MNGL RY SP	RAGHE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	COTTO N	CORN FIELD	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE														
Verbindung	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Morpholinium-2-(5-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-y1)nicotinat	.063	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
4-Phenylbutylammonium-	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
2-(5-isopropyl-methyl-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
4-oxo-2-imidazolin-2-	.500	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
y1)nicotinat	.250	4.0	7.0	2.0	9.0	5.0	8.0	7.0	7.0	3.0	3.0	7.0	8.0	4.0
	.125	4.0	9.0	0.0	7.0	7.0	4.0	0.0	4.0	4.0	7.0	7.0	8.0	6.0
	.063	4.0	6.0	0.0	7.0	5.0	3.0	2.0	0.0	3.0	7.0	2.0	7.0	3.0
Phenetethylammonium-2-(5-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-4-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
oxo-2-imidazolin-2-y1)-	.370	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat:	.250	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.105	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	.125	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	.093	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	7.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
Dimethoxymethyl-1-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ammonium-2-(5-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-1-	.350	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-y1)nicotinat	.063	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	.032	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	4.0	9.0	9.0	8.0

- 189 -

230506 7

- 190 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P MUL SEDGE	MUL OATS	QUACK GRASS	FLD B INDW	MULG RY SP	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AO
Verbindung														
2,2'-Diethoxydiethyl-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ammonium 2-(5-isopropyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
5-methyl-4-oxo-2-	.250	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-yl)-	.125	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
nicotinat	.063	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
nicotinat	.032	3.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
3-Methoxypropylammonium	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-(5-isopropyl-5-methyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-	.250	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.125	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.063	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
nicotinat	.032	3.0	3.0	2.0	1.0	5.0	3.0	0.0	6.0	5.0	3.0	2.0	2.0	2.0
3-Carboethoxypropyl 2-	8.000	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(5-isopropyl-5-methyl-	1.000	9.0	9.0	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-2-	.500	7.0	7.0	6.0	9.0	6.0	9.0	9.0	6.0	3.0	9.0	8.0	7.0	7.0
yl)nicotinat	.250	7.0	7.0	6.0	4.0	7.0	3.0	6.0	6.0	2.0	6.0	6.0	6.0	6.0
1-Carbomethoxyethyl 2-	.125	4.0	6.0	6.0	5.0	2.0	6.0	4.0	0.0	7.0	7.0	7.0	7.0	6.0
(5-isopropyl-5-methyl-	.063	1.0	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	5.0	3.0	0.0	6.0	5.0	5.0	5.0
yl)nicotinat	.032	2.0	3.0	3.0	1.0	2.0	1.0	1.0	0.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0

230506

- 191 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	PLANT IN KG/Ha												
		BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDAD	MNGL RY SP	VELVE ED	S BAR LY LA	COPN FIELD	COTTO N	RICE NATO	SOYBE AN AO
Methyl-5-brom-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat.	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	4.0	5.0	7.0	8.0	5.0	3.0	4.0	6.0	5.0	6.0	7.0	8.0	6.0
	.500	3.0	3.0	6.0	7.0	3.0	2.0	3.0	8.0	3.0	7.0	6.0	6.0	5.0
	.250	2.0	3.0	3.0	7.0	3.0	0.0	2.0	7.0	3.0	3.0	5.0	3.0	2.0
	.125	1.0	2.0	1.0	7.0	2.0	0.0	0.0	6.0	1.0	3.0	2.0	6.0	2.0
	.063	0.0	2.0	1.0	6.0	1.0	0.0	0.0	6.0	1.0	2.0	5.0	1.0	4.0
	.032	0.0	1.0	0.0	2.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	3.0	1.0	3.0
3-Carboethoxy-2-propenyl 2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	8.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	7.0	7.0	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	5.0	6.0	4.0	8.0	6.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	.032	3.0	4.0	2.0	7.0	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
3-Butenyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	8.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	8.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	8.0	6.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	8.0	7.0	4.0	9.0	7.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	.032	1.0	6.0	1.0	0.0	4.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
4-Carbomethoxybutyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	6.0	9.0	6.0	9.0	7.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0
	.500	7.0	8.0	6.0	9.0	6.0	9.0	8.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0
	.250	6.0	7.0	5.0	9.0	4.0	8.0	8.0	7.0	9.0	7.0	6.0	6.0	7.0
	.125	3.0	6.0	0.0	7.0	3.0	8.0	7.0	0.0	7.0	7.0	4.0	7.0	6.0
	.063	1.0	3.0	0.0	6.0	0.0	7.0	6.0	0.0	6.0	5.0	3.0	6.0	7.0
	.032	0.0	2.0	0.0	5.0	0.0	6.0	4.0	0.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0

230506 7

- 192 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

	BARNY ARDER	GREEN FOX	P MUL SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLOD B INDIO	MNGL RY SP	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
Verbindung														
η_e (III)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0												
η_e (III)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0												
Diethanolammonium-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	8.000 1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	7.0 7.0 7.0 7.0 7.0 7.0 7.0	7.0 7.0 7.0 7.0 7.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	
p-tert-Butylbenzyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	8.000 1.000 .500 .250	9.0 6.0 6.0 4.0	9.0 7.0 6.0 4.0	9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 8.0	8.0 8.0 8.0 2.0	8.0 7.0 5.0 7.0	9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 7.0	8.0 7.0 6.0 6.0	8.0 7.0 5.0 5.0	8.0 7.0 7.0 7.0	

230506

- 193 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

194

Tabelle XI (Fortsetzung)

	, 1/4 FG/HA												
RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDEX	WILD OATS	QUACK GRASS	FLO B INDRD	MANGL RY SP	VELVE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
<u>Verbindung</u>													
3,7-Dimethyl-2,6-octadienyl 2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	0.000 .000 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 4.0	9.0 9.0 9.0 8.0 7.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 2.0	2.0 9.0 9.0 8.0 7.0 9.0	9.0 8.0 8.0 8.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	
2,3-Dihydroxypropyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	0.000 .500 .250 .125 .063 .032	6.0 9.0 9.0 8.0 5.0 1.0	5.0 9.0 7.0 6.0 4.0 0.0	2.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	2.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	5.0 9.0 9.0 8.0 7.0 0.0	6.0 8.0 8.0 8.0 7.0 0.0	6.0 8.0 8.0 8.0 7.0 0.0	6.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	6.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	6.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	6.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	
4-Pentinyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 8.0 8.0 3.0 2.0	9.0 9.0 6.0 6.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 7.0 7.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 6.0	9.0 9.0 8.0 8.0 8.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	
2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)-3-quinolincarbon-säure	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 8.7 8.3 9.0 4.3 1.0	9.0 8.3 8.3 7.3 6.3 6.0	9.0 9.0 9.0 5.3 3.7 3.0	8.5 8.0 7.5 6.5 5.0 4.5	6.0 6.5 6.0 5.0 5.0 4.0	8.0 8.5 8.0 5.0 5.0 4.0	8.3 8.0 8.0 5.0 5.0 4.0	6.0 6.7 5.0 3.7 3.0 2.0	6.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.5	6.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	6.0 9.0 9.0 9.0 9.0 3.0	

Tabelle XI (Fortsetzung)

ՀԱՅՈՒԹ 1

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

	BARNY AROGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDUD	HRNGL RY SP	RAGWE ED	S BAR TLEAF	VELVE LY LA	CORN FIELD	COTTO NATO	RICE, NATO	SOYBE AN AO
RATE	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Verbindung														
10-Undeceny1-2-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(5-isopropyl-1-5-	.500	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.250	7.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-yl)-	.125	4.0	6.0	7.0	9.0	8.0	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
nicotinat.	.063	2.0	6.0	4.0	8.0	6.0	9.0	8.0	4.0	7.0	6.0	7.0	7.0	7.0
	.032	1.0	6.0	1.0	6.0	4.0	4.0	7.0	5.0	8.0	6.0	6.0	4.0	6.0
5-Brom-2-(5-														
isopropyl-5-methyl-1-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-exo-2-imidazolin-2-yl)nicotinsäure	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	5.0	9.0	6.0	2.0	7.0	6.0	6.0	7.0	6.0	7.0	6.0	6.0	3.0
Methylbenzyl-2-														
(5-isopropyl-1-5-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-yl)-	.250	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat.	.125	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.032	8.0	8.0	7.0	7.0	8.0	7.0	8.0	0.0	4.0	6.0	9.0	7.0	6.0
Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-														
imidazolin-2-yl)-	8.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat.	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	7.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0

196

230506

7

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDND	MNGL RY SP	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
Methyl-6-chlor-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.5
	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.5
	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	4.0	9.0	8.5	9.0	9.0	6.0
	.250	9.0	9.0	6.0	9.0	8.0	5.0	9.0	9.0	3.0	9.0	7.0	9.0	9.0	6.0
	.125	7.0	9.0	4.0	9.0	8.0	5.0	6.0	8.0	2.0	6.5	4.5	6.0	6.0	5.0
	.063	7.0	9.0	4.0	9.0	8.0	4.0	6.0	7.0	2.0	6.5	4.5	5.5	9.0	4.5
	.032	6.0	9.0	0.0	9.0	8.0	4.0	5.0	4.0	0.0	4.5	2.5	3.0	8.0	4.0
2-Isopropyl-1-2-methyl-5-H-imidazo[1,2-b]pyrrolo[3,4-b]pyridine-3(2H),5-dion	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
2-[3-(Hydroxymethyl)-2-pyridyl]-5-isopropyl-5-methyl-2-imidazo[4-on]	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	1.000	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.500	7.0	8.0	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	6.0	1.0	9.0	9.0	9.0	8.0	7.0
	.250	3.0	6.0	3.0	7.0	5.0	4.0	7.0	7.0	8.0	9.0	9.0	7.0	6.0	3.0
	.125	2.0	6.0	2.0	5.0	4.0	4.0	4.0	7.0	7.0	9.0	4.0	6.0	7.0	3.0
	.063	1.0	4.0	0.0	2.0	2.0	3.0	2.0	0.0	6.0	6.0	3.0	3.0	4.0	3.0
Carboethoxymethyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	1.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	.063	7.0	8.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.032	7.0	7.0	3.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0

- 197 -

230506 7

- 198 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDWD	MRIGL RY SP	VELVE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD	G/H ₂
RATE	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Verbindung														
Carbobenzylloxymethyl- 2-(5-isopropyl-5- methyl-4-oxo-2- imidazolin-2-yl)- nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 7.0 4.0 0.0	9.0 9.0 9.0 7.0 4.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 0.0	9.0 9.0 9.0 3.0 3.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	
Carboxymethyl-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 6.0	9.0 8.0 9.0 6.0 6.0 0.0	9.0 9.0 9.0 7.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 5.0	9.0 9.0 9.0 7.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 4.0 4.0 1.0	9.0 9.0 9.0 7.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 9.0	9.0 9.0 9.0 7.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0		
Cyanomethyl-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 5.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 7.0 6.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0		
Methyl-(-)-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 8.0 8.0 3.0 1.0 0.0	9.0 6.0 9.0 2.0 1.0 0.0	9.0 8.0 9.0 6.0 2.0 0.0	9.0 9.0 7.0 5.0 3.0 0.0	9.0 9.0 7.0 4.0 3.0 2.0	9.0 9.0 7.0 9.0 6.0 0.0	9.0 9.0 7.0 9.0 6.0 4.0	9.0 9.0 7.0 9.0 6.0 0.0	9.0 9.0 9.0 7.0 5.0 3.0	9.0 9.0 9.0 7.0 5.0 2.0	9.0 9.0 9.0 7.0 7.0 7.0		

230506

199 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

RATE	BARNY	GREEN	P NUT	WILD	QUACK	FLD B	MRLGL	RAGWE	VELVE	S BAR	CORN	COTTO	RICE,	SOYBE
	ARDGR	FOX	SEDGE	OATS	GRASS	IRIDMD	RY SP	ED	TLEAF	LY LA	FIELD	N	NATO	AN AD
Verbindung														
Methyl-(+)-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	6.0	9.0	8.0	8.0	9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	7.0	6.0	9.0	8.0	8.0	8.0	3.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0
Benzyl-(+)-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000	9.0	9.0	4.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	8.0	9.0	4.0	9.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	6.0	9.0	3.0	9.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	7.0
	.125	2.0	7.0	1.0	7.0	7.0	7.0	8.0	3.0	9.0	7.0	6.0	9.0	6.0
	.063	2.0	6.0	1.0	6.0	2.0	9.0	4.0	1.0	9.0	7.0	6.0	8.0	6.0
	.032	0.0	6.0	0.0	2.0	1.0	8.0	3.0	0.0	8.0	5.0	5.0	8.0	5.0
Benzyl-(-)-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	6.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	6.0	9.0	3.0	9.0	8.0	9.0	4.0	1.0	9.0	9.0	9.0	8.0	7.0
(-)-2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinsäure	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	6.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.063	6.0	9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	4.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
	.032	6.0	9.0	2.0	8.0	8.0	9.0	4.0	1.0	9.0	8.0	8.0	9.0	5.0

230506 7

- 200 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDRD	FLD S RY SP	MNGL ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
(+)-2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat-säure	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0													
2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure-hydrochlorid	0.000 1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	2.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0							
Methyl-2-(1-benzoyl-4-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	0.000 1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	1.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	8.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	8.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	
Methyl-6-dimethyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 3.0	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 3.0	0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0	3.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	2.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0	2.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0	6.0 6.0 4.0 2.0 2.0 2.0	3.0 5.0 5.0 2.0 2.0 2.0	5.0 5.0 5.0 2.0 2.0 2.0	6.0 5.0 5.0 3.0 3.0 3.0	

230506

201

Tabelle XI (Fortsetzung)

230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

RATE	DATES IN KG/HA												
	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P MUD SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDRD	MNGL RY SP	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO
Verbindung													
Benzyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-1-propionyl-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 1.0	9.0 7.0 5.0 5.0 7.0 6.0	8.0 9.0 9.0 9.0 1.0 0.0	9.0 9.0 7.0 6.0 3.0 7.0	9.0 9.0 7.0 9.0 9.0 0.0	8.0 8.0 7.0 6.0 1.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 6.0
Benzyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-1-pivaloyl-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 0.0	8.0 8.0 8.0 8.0 8.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 6.0	
Trimethyl-2-(5-isopropyl-1-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)- β -oxo- α -phosphino-3-pyridin propionsäure	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	
Methyl-2-[4-isopropyl-4-methyl-1-(methylsulfonyl)-5-oxo-2-imidazolin-2-y1]nicotinat	1.000 2.0	5.0	4.0	1.0	7.0	7.0	4.0	0.0	9.0	3.0	3.0	4.0	3.0

- 202 -

- 203 - 230506 7

Tabelle XI (Fortsetzung)

Tabelle XI (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INTND	HRNGL RY SP	RAGAE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO
RATE													
<i>Verbindung</i>													
<i>Isopropylammonium</i>													
2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 1.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	
2-Methylallyl-1-ammonium 2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0							
<i>Isobutylammonium</i>													
2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 4.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	
2-Methoxy-1-methyl-1-ethylammonium 2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	1.000 .500 .250 .125 .063 .032	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 4.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0		

- 204 -

230506 7

230506 7

- 205 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BARNY	GREEN	P NUT	WILD	QUACK	FLD B	MHNGL	RAGNIE	S BAR	CORN	COTTO	RICE,	SOYBE
		AROGR	FOX	SEDGE	OATS	GRASS	INDRD	RY SP	LY LA	TLEAF	LY	FIELD	N	NATO
tert-Butylammonium-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-(5-isopropyl-5-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-y1)-	.125	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.063	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	9.0	9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0
2,2,2-Trichlor-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ethyl-2-(5-isopropyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
5-methyl-4-oxo-2-	.250	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-y1)-	.125	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.063	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0
	.032	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	2.0	6.0	9.0	9.0	8.0	6.0
6-Chlor-2-(5-	1.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-y1)nicotinsäure	.125	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	.032	4.0	9.0	7.0	9.0	7.0	7.0	7.0	6.0	1.0	9.0	7.0	5.0	4.0
1-Ethylmethyl-2-(1-	.500	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
carboxy-4-isopropyl-	.250	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-methyl-5-oxo-2-	.125	6.0	8.0	7.0	8.0	7.0	7.0	6.0	4.0	7.0	7.0	7.0	7.0	6.0
imidazolin-2-y1)-	.063	3.0	8.0	1.0	5.0	7.0	7.0	6.0	0.0	4.0	6.0	9.0	7.0	1.0
nicotinat	.032	1.0	1.0	4.0	4.0	7.0	5.0	5.0	0.0	4.0	6.0	9.0	1.0	4.0

230506 7

- 206 -

Tabelle XI (Fortsetzung)

RATE	BARNY	GREEN	P NUT	WILD	GUACK	FLD B	MNRGL	RAGWE	VELVE	S BAR	CORN	COTTO	RICE,	SOYBE
	ARDGR	FOX	SEDGE	OATS	GRASS	INDWD	RY SP	ED	TLEAF	LY LA	FIELD	N	NATO	AN AD
<i>Verbindung</i>														
Methyl-2-[4-isopropyl- 4-methyl-5-oxo-1-(P- -tolysulfonyl)-2- imidazolin-2-yl]- nicotinat	1.000	9.0	7.0	7.0	6.0	9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	6.0	9.0
	.500	4.0	6.0	4.0	4.0	7.0	7.0	6.0	7.0	9.0	9.0	7.0	5.0	9.0
	.250	2.0	9.0	2.0	0.0	7.0	7.0	3.0	0.0	3.0	7.0	9.0	4.0	7.0
	.125	1.0	6.0	0.0	0.0	6.0	6.0	1.0	0.0	1.0	5.0	9.0	3.0	7.0
	.063	0.0	5.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	9.0	3.0	6.0
	.032	0.0	3.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	8.0	3.0	4.0

5-Butyl-2-(5-
isopropyl-5-methyl-
4-oxo-2-imidazolin-
2-yl)nicotinsäure.

B e i s p i e l 61

Bewertung der Prä-Emergenz-Herbizidwirkung der Testverbindungen

Die Prä-Emeregenz-Herbizidwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird anhand der folgenden Tests beispielhaft belegt. Bei diesen Tests werden Samen einer Vielzahl unterschiedlicher ein- und zweikeimblättriger Pflanzen gesondert mit Pflanzerde vermischt und auf eine etwa 1 Zoll dicke Bodenschicht in gesonderten Pflanzgefäßen (pint cups) gepflanzt. Nach dem Pflanzen werden die Gefäße mit der gewählten, wäßrigen Acetonlösung besprüht, welche die Testverbindung in einer ausreichenden Menge enthält, um ein Äquivalent von etwa 0,016 bis 10 kg/ha der Testverbindung pro Gefäß zu schaffen. Die behandelten Gefäße werden anschließend auf Gewächshausregale gestellt, gewässert und nach herkömmlichen Gewächshausverfahrensweisen versorgt. 4 bis 5 Wochen nach der Behandlung werden die Tests beendet, und jedes Gefäß wird untersucht und nach dem oben angegebenen Bewertungssystem bewertet. Die Herbizidwirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ergibt sich überzeugend aus den Testergebnissen, die in der folgenden Tabelle XII zusammgestellt sind. Falls bei einer gegebenen Verbindung mehr als ein Test durchgeführt wurde, handelt es sich bei den angegebenen Daten um Durchschnittswerte.

230506 7

- 208 -

Tabelle XIII

Tabelle XII (Fortsetzung)

Tabelle XII (Fortsetzung)

Tabelle XII (Fortsetzung)

230506 7

-23212 -

Tabelle XII (Fortsetzung)

230506 7

- 213 -

Tabelle XIII (Fortsetzung)

Verbindung	Dose	DAGENY	GREEN FOX	P MUL- T SEDGE	MILD OATS	QUACK GRASS	FLO THORN	COCKL EYED	WICK M LY LA	RAGET ED	S DAB FIELD	CORN FIELD	DUICE, NATO	SOINE AT HI	SCALF AT XOC	3 MILK AT ER
Phenyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazo-1-in-2-yl)nicotinat	.200	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	.016	3.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	4.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Isopropyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazo-1-in-2-yl)nicotinat	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	6.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	1.0	6.0	7.0	6.0	9.0	9.0	7.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	0.0	7.0	6.0	7.0	6.0	9.0	3.0	9.0	6.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	0.0	1.0	6.0	2.0	6.0	9.0	6.0	2.0	4.0	6.0	7.0	6.0	2.0	3.0	4.0
	.016	0.0	1.0	6.0	6.0	9.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0	6.0	1.0	6.0	3.0
Benzyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazo-1-in-2-yl)nicotinat	.300	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	1.0	0.0	6.0	2.0	9.0	9.0	2.0	9.0	0.0	9.0	3.0	2.0	6.0	3.0	7.0
	.016	0.0	1.0	1.0	0.0	9.0	9.0	1.0	9.0	0.0	9.0	0.0	9.0	1.0	6.0	9.0
2-Decinyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazo-1-in-2-yl)nicotinat	.500	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	6.0	0.0	6.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.016	2.0	4.0	4.0	7.0	1.0	9.0	6.0	6.0	7.0	9.0	6.0	7.0	7.0	7.0	7.0
2-Methoxymethyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	6.0	0.0	6.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.016	1.0	7.0	7.0	4.0	3.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	1.0	6.0	9.0

230506 7

- 214 -

Tabelle XII (Fortsetzung)

230506 5

Tabelle XII (Fortsetzung)

RATES IN KG/HA														
RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P. NUT SEDE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDRD	MNGL RY SP	RAGRE ED	VELVE LY LA	S BAR FIELD	CORN N	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
<u>Verbindung</u>														
2-Methylallyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 2.0	7.0 7.0 7.0 9.0 3.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 3.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 2.0	
2-Butenyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 5.0	7.0 7.0 7.0 9.0 4.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 6.0		
Octadecyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate	.000 .500 .250 .125 .063 .016	8.0 8.0 8.0 8.0 6.0 4.0	8.0 8.0 8.0 8.0 7.0 5.0	8.0 8.0 8.0 8.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	7.0 7.0 7.0 7.0 5.0 3.0	8.0 8.0 8.0 8.0 6.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 5.0	7.0 7.0 7.0 7.0 6.0 4.0	
Propyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-imidazolin-2-yl)nicotinate	.000 .500 .250 .125 .063 .020	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 6.0									

215 -

230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung)

RATES (kg./ha)

Verbindung	RATE	BARNY	GREEN	P NUT	WILD	QUACK	FLO 8	MANGL	RAGHE	VELVE	S BAR	CORN	COTTO	RICE,	SOYBE
		ARDGR	FOX	SEDGE	OATS	GRASS	INDUD.	RY SP	ED	TLEAF	LY LA	FIELD	N	NATO	AN AD
Butyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	8.000 .500 .250 .125 .063	9.0 9.0 7.0 3.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 6.0 1.0 0.0	9.0 9.0 6.0 9.0 8.0	9.0 9.0 8.0 8.0 8.0	9.0 9.0 8.0 8.0 8.0	9.0 9.0 8.0 8.0 8.0	9.0 9.0 8.0 8.0 8.0	9.0 9.0 8.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 7.0 6.0	
Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-6-methoxynicotinat	8.000 .500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 7.0											
2-Decenyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	8.000 .500 .250 .125 .063	9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0										
N,N-Diethyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinamid	8.000	7.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0

- 216 -

- 217 - 230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung)

(continued.)

Tabelle XIII (Fortsetzung)

CONTINUATION

Verbindungen	RATE	RATES IN KG/HA													
		BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDWD	MRNGL RY SP	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
Hexyl-2-(5-isopropyl-1- 5-methyl-4-oxo-2- imidazolin-2-yl)- nicotinate	.0000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	7.0	9.0	6.0	9.0	6.0	9.0	9.0	3.0	6.0	9.0	6.0	9.0	9.0	8.0
	.063	2.0	9.0	7.0	6.0	9.0	9.0	6.0	2.0	7.0	9.0	3.0	7.0	7.0	4.0
	.032	2.0	7.0	6.0	2.0	9.0	9.0	4.0	1.0	7.0	6.0	3.0	4.0	7.0	4.0
	.016	1.0	2.0	2.0	0.0	9.0	2.0	4.0	0.0	3.0	4.0	2.0	2.0	7.0	2.0
1-Methyl-1-2-buteneyl-2- (5-isopropyl-1-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin-2- yl)nicotinate	.0000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	.063	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	6.0
	.032	5.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0	2.0	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	6.0
	.016	1.0	8.0	3.0	4.0	6.0	9.0	7.0	1.0	8.0	8.0	2.0	4.0	4.0	4.0
Methyl-2-(4-isopropyl- 1,4-dimethyl-5-oxo-2- imidazolin-2-yl)- nicotinate	.0000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	6.0	9.0	7.0	9.0	4.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	0.0	2.0	4.0	0.0
	.250	1.0	7.0	4.0	2.0	0.0	9.0	7.0	0.0	4.0	7.0	1.0	2.0	5.0	0.0
	.125	1.0	4.0	3.0	0.0	0.0	9.0	0.0	0.0	3.0	7.0	0.0	1.0	4.0	0.0
	.063	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	8.0	0.0	0.0	2.0	7.0	0.0	1.0	1.0	0.0
	.032	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	7.0	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	6.0	1.0	0.0
	.016	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	3.0	1.0	0.0
Methyl-2-(4-isopropyl- 4-methyl-5-oxo-1- Pivaloyl-2-imidazolin- 2-yl)nicotinate	.0000	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	8.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	8.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	6.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	3.0	7.0	9.0	9.0
	.032	2.0	8.0	6.0	8.0	6.0	7.0	9.0	1.0	8.0	8.0	1.0	4.0	7.0	7.0
	.016	1.0	2.0	4.0	1.0	7.0	9.0	3.0	1.0	7.0	9.0	1.0	3.0	4.0	2.0

L218 - 230506 7

230506 7

- 219 -

(continued)
Tabelle XII (Fortsetzung)

RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P'NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLO B INDID	MRNL RY SP	VELVE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD.	
														MAIS
Verbindung														
Methyl-2-(4-oxo-1,3-diazaspiro[4.5]dec-2-en-2-yl)nicotinate	0.000 .500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 7.0 6.0 4.0 1.0 0.0 0.0 0.0	9.0 7.0 6.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0	9.0 6.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	9.0 3.0 2.0 1.0 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0	7.0 3.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	MRNL RY SP	VELVE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD.	
3-Methyl-2-buteneyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate	0.000 .500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0		
Benzyl-2-(4-oxo-1,3-diazaspiro[4.5]dec-2-en-2-yl)nicotinate	0.000 .500	9.0 0.0	9.0 6.0	9.0 6.0	9.0 6.0	9.0 9.0	8.0 9.0	9.0 9.0	9.0 9.0	9.0 8.0	9.0 9.0	9.0 9.0	9.0 9.0	
2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinohydroxamsäure	0.000 .500 .250 .125 .063	9.0 9.0 7.0 7.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	8.0 8.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0		

230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung)

	RATE	BARNY AROGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLO B IRONGR	HRNGL RY SP	RAGHE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
Verbindung															
Benzyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinat	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	6.0	6.0	8.0	7.0	7.0
	.500	3.0	9.0	7.0	9.0	7.0	6.0	9.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	5.0
	.250	1.0	4.0	6.0	7.0	4.0	7.0	7.0	6.0	6.0	3.0	4.0	6.0	6.0	5.0
6-Methoxy-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinsäure															
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	3.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	1.0	4.0	7.0	3.0	7.0	9.0	3.0
	.032	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
2-(4-Oxo-1,3-diazaspiro[4.5]-deca-2-en-2-yl)nicotinsäure															
	.500	6.0	6.0	6.0	7.0	9.0	8.0	7.0	9.0	8.5	4.5	8.5	9.0	1.0	1.0
	.250	1.0	7.0	2.0	3.0	1.0	9.0	3.0	3.0	9.0	5.0	1.5	7.5	6.0	0.0
α-Methylbenzylammonium-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate															
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.063	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
	.032	3.0	9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
	.016	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0

220 -

230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung) in μ /A

(continued)

Tabelle XII (Fortsetzung)

	BARNY AROGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD S INDUD	MNLG RY SP	VELVE ED	S BAR TLEAF	CORN LY LA	COTTO FIELD	RICE NATO	SOYBE AN AD
RATE													
Verbindung													
N-(2-Hydroxyethyl)-2-(5-isopropyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinamid	.000	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	7.0	6.0	6.0	6.0
	.500	4.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	7.0	6.0	6.0	6.0
	1.0	3.0	4.0	7.0	9.0	8.0	7.0	7.0	8.0	7.0	6.0	6.0	6.0
	2.0	2.0	3.0	5.0	9.0	7.0	5.0	5.0	8.0	7.0	6.0	6.0	6.0
	0.0	0.0	1.0	0.0	4.0	2.0	0.0	0.0	2.0	1.0	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0
Ammonium-2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	0.063	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	0.032	4.0	9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	7.0	8.0	8.0	9.0	7.0	8.0
	0.016	0.0	9.0	2.0	7.0	9.0	0.0	0.0	8.0	8.0	7.0	4.0	6.0
Methyl-2-(4-isopropyl-1-1-lauroyl-4-methoxy-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	2.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	0.125	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	0.063	3.0	9.0	4.0	9.0	3.0	7.0	2.0	0.0	9.0	6.0	7.0	8.0
	0.032	0.0	4.0	0.0	6.0	1.0	7.0	0.0	7.0	7.0	3.0	1.0	6.0
1,1-Dimethylallyl-2-(5-isopropyl-5-methoxy-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	1.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	2.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	0.125	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	0.063	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	0.032	2.0	7.0	6.0	8.0	3.0	9.0	6.0	1.0	8.0	9.0	7.0	6.0
	0.016	0.0	1.0	3.0	4.0	1.0	9.0	2.0	3.0	8.0	8.0	6.0	7.0

- 222 -

230506 7

230506 7

- 223 -

Tabelle XII (Fortsetzung)

RATES IN KG./HA.													
	BARNY AFDR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDRD	HRNL RY SP	VELVE ED	S BAR TLEAF	CORN LY LA	COTTO FIELD	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE													
Verbindung													
2-Propinyl-2-(5-cyclopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate	.250	6.0	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	1.0	6.0	9.0	6.0	8.0	9.0
	.125	4.0	3.0	8.0	4.0	9.0	9.0	7.0	1.0	8.0	6.0	4.0	9.0
	.063	0.0	1.0	0.0	1.0	3.0	9.0	0.0	4.0	4.0	2.0	3.0	2.0
	.032	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	9.0	0.0	3.0	3.0	1.0	0.0	2.0
	.016	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	7.0	0.0	0.0	2.0	1.0	0.0	1.0
2-Propinyl-2-(4-oxo-1,3-diazaspiro[4.5]dec-2-en-2-yl)nicotinate	5.000	8.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	1.0	6.0	9.0
	.500	9.0	4.0	6.0	7.0	8.0	8.0	0.0	7.0	7.0	0.0	8.0	0.0
	.250	1.0	2.0	3.0	7.0	2.0	9.0	0.0	6.0	2.0	0.0	1.0	0.0
N-(2-Chlor-ethyl)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotamide	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	.250	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.125	4.0	7.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
	.063	2.0	6.0	7.0	9.0	7.0	9.0	6.0	8.0	9.0	8.0	9.0	5.0
	.032	1.0	3.0	4.0	8.0	6.0	9.0	5.0	7.0	9.0	7.0	6.0	5.0
	.016	0.0	2.0	1.0	7.0	4.0	3.0	4.0	2.0	2.0	9.0	6.0	5.0
p-Methoxybenzyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinate	8.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	2.0	9.0	9.0	8.0	6.0
	.063	3.0	7.0	6.0	8.0	7.0	9.0	8.0	2.0	9.0	6.0	9.0	6.0
	.032	0.0	4.0	4.0	3.0	3.0	9.0	8.0	0.0	7.0	6.0	6.0	5.0
	.016	0.0	2.0	1.0	1.0	0.0	9.0	0.0	0.0	6.0	2.0	2.0	3.0

230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung); ^{in kg/m³}

230506

Tabelle XII (Fortsetzung)

(Continued)

Tabelle XIII (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BARNY	P HUT	WILD	QUACK	FLD B	MNGL	RAGWE	VELVE	S BAR	CORN	COTTO	RICE,	SOYBE	
		ARDGR	FOX	SEEDGE	OATS	GRASS	RYED	RY SP	ED	TLEAF	LY LA	FIELD	N	NATO	AN AD
Benzyltrimethyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ammonium-2-(5-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-	.125	7.0	6.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
4-oxo-2-imidazolin-	.063	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
2-y1)nicotinat	.032	0.0	3.0	5.0	5.0	9.0	8.0	0.0	7.0	8.0	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	.016	0.0	1.0	4.0	4.0	7.0	9.0	4.0	6.0	8.0	4.0	2.0	6.0	4.0	
Omega-Aminohexyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ammonium-2-(5-	.250	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-	.125	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-	.063	3.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	7.0
2-y1)nicotinat	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Talg-ammonium-2-	.125	7.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(5-isopropyl-5-methyl-	.063	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
4-oxo-2-imidazolin-2-	.032	2.0	6.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
y1)nicotinat	.016	0.0	2.0	0.0	6.0	6.0	9.0	6.0	5.0	7.0	9.0	3.0	5.0	2.0	
	.500	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Carbomethoxymethyl-2-(5-	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
isopropyl-5-methyl-4-	.063	6.0	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0	9.0	3.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
oxo-2-imidazolin-2-y1)-	.032	1.0	3.0	8.0	6.0	7.0	9.0	8.0	0.0	7.0	3.0	4.0	7.0	4.0	
nicotinat	.016	1.0	3.0	1.0	2.0	4.0	9.0	2.0	0.0	3.0	7.0	3.0	2.0	3.0	2.0

226 -

230506 7

230506 7

- 227 -

Tabelle XII. (Fortsetzung)

230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung), Fortsetzungen

230506 7

- 229 -

Tabelle XII (Fortsetzung) *cont.*

RATE	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P. NUT SEDGE	WTLD OATS	QUACK GRASS	FLD B INHLD	MPNGL RY SP.	RAGWE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AO
<i>Verbindung</i>													
.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.032	4.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	2.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0
Morpholinium-2-(5-													
isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-yl)nicotinat													
0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	4.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.032	1.0	4.0	7.0	7.0	7.0	9.0	9.0	0.0	9.0	6.0	9.0	6.0	6.0
.016	0.0	2.0	4.0	2.0	3.0	9.0	4.0	0.0	4.0	4.0	2.0	2.0	3.0
4-Phenylbutylammonium- 2-(5-isopropyl-methyl- 4-oxo-2-imidazolin-2- yl)nicotinat													
0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	3.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.032	1.0	7.0	6.0	3.0	9.0	9.0	3.0	0.0	7.0	6.0	3.0	7.0	9.0
.016	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
phenethylammonium-2-(5- isopropyl-5-methyl-4- oxo-2-imidazolin-2-yl)- nicotinat													
0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	3.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.032	1.0	7.0	6.0	3.0	9.0	9.0	3.0	0.0	7.0	6.0	3.0	7.0	9.0
.016	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dimethoxymethyl- ammonium-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-yl)nicotinat													
0.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.125	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
.063	3.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0

230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung) W.G. HA

230506 5

231

Tabelle XIII (Fortsetzung) II. /g/Hr.

	RATE	BARNY ARDER	GREEN FOX	P NUT SEDE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLO B INDIA	MNHGL RY SP	RAGUE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
<u>Verbindung</u>														
Methyl-5-brom-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0
	.250	9.0	7.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.0
	.125	7.0	6.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0	6.0	9.0	1.0
	.063	2.0	1.0	6.0	5.0	4.0	9.0	7.0	7.0	3.0	4.0	2.0	7.0	
	.032	1.0	1.0	4.0	2.0	3.0	9.0	4.0	2.0	4.0	6.0	1.0	6.0	
	.016	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	9.0	0.0	0.0	0.0	5.0	1.0	0.0	0.0
3-Carboethoxy-2-propenyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	0.000	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.063	5.0	7.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	7.0	3.0	8.0	9.0	9.0	4.0
	.032	4.0	6.0	9.0	6.0	7.0	9.0	7.0	1.0	6.0	6.0	4.0	7.0	
	.016	2.0	2.0	3.0	3.0	4.0	9.0	0.0	1.0	3.0	7.0	3.0	2.0	6.0
3-Butenyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	0.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	2.0	9.0	9.0	8.0	
	.063	3.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.0	8.0	9.0	9.0	7.0	
	.032	1.0	0.0	3.0	7.0	6.0	6.0	7.0	0.0	4.0	8.0	5.0	3.0	4.0
	.016	0.0	1.0	1.0	4.0	3.0	1.0	0.0	0.0	2.0	7.0	2.0	1.0	
4-Carbomethoxybutyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	0.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	9.0
	.125	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	7.0	6.0	9.0
	.063	8.0	4.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	5.0	7.0	6.0	6.0	7.0	
	.032	4.0	4.0	9.0	6.0	7.0	9.0	9.0	0.0	8.0	8.0	3.0	6.0	4.0
	.016	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	9.0	9.0	0.0	3.0	0.0	2.0	1.0	5.0

230506 7

- 232 -

(continued)
Tabelle XII (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDWD	HRNGL RY SP	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE													
Verbindung													
Fe(II)-2-(5-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-1-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinate	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.032	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	7.0
	.016	9.0	6.0	3.0	8.0	8.0	9.0	8.0	7.0	9.0	7.0	9.0	5.0
Fe(III)-2-(5-isopropyl-1-5-methyl-1-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinate	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.063	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0
	.032	6.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0
	.016	3.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	8.0	7.0
Diethanolammonium 2-(5-isopropyl-1-5-methyl-1-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinate	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0
	.063	4.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	7.0
	.032	2.0	6.0	8.0	7.0	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0	7.0
	.016	1.0	3.0	0.0	6.0	4.0	9.0	0.0	6.0	9.0	7.0	3.0	5.0
p-tert-Butylbenzyl 2-(5-isopropyl-1-5-methyl-1-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinate	.000	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	9.0	9.0	7.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.250	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0	6.0
	.125	4.0	7.0	9.0	7.0	9.0	7.0	4.0	7.0	7.0	7.0	3.0	4.0
	.063	1.0	1.0	3.0	4.0	7.0	9.0	7.0	2.0	7.0	6.0	3.0	7.0

230506 ✓

- 233 -

Tabelle XII (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FUD B INDWD	MNG L RY SP	RAGHE ED	VELVE LY LA	S BAR TLEAF	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>Verbindung</i>														
Phenethyl-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 4-oxo-2-imidazolin- 2-y1)nicotinat	.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Cinnamyl-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-y1)nicotinat	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
5-2-Hydroxy-3 α - isopropyl-3-methyl- 5H-imidazo[1',2':1,2]- pyrrolol[3,4-b]pyridin- 2-(3H)dion	.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
5-Isopropyl-5-methyl- 2-(3-methyl-2-pyridyl)- 2-imidazolin-4-on,	.000	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	1.0	2.0	1.0
	.500	0.0	4.0	0.0	9.0	2.0	9.0	3.0	6.0	4.0	9.0	1.0	2.0	1.0

230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung)

	BARNY AROGR	GREEN FOX	P NUT SEED	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDHD	MNRGL RY SP	RAGWE ED	S BAR LY LA	CORH FIELD	COTTO N	RICE, NATO	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
Verbindung 3,7-Dimethyl-2,6- octadienyl 2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-y1)nicotinat.	.500 .250 .125 .063 .032 .016	.9.0 9.0 9.0 9.0 1.0 0.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 1.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 6.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 1.0	.9.0 7.0 6.0 0.0 0.0 0.0	.9.0 9.0 9.0 3.0 3.0 1.0	.9.0 9.0 9.0 2.0 3.0 7.0	.9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 4.0	
2,3-Dihydroxypropyl- 2-(5-isopropyl-5- methyl-4-oxo-2- imidazolin-2-y1)- nicotinat.	.500 .250 .125 .063 .032 .016	.8.0 7.0 6.0 3.0 2.0 0.0	.9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 7.0 7.0 4.0	.9.0 7.0 5.0 2.0 0.0 0.0	.9.0 9.0 9.0 7.0 6.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 7.0 6.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 7.0 6.0 5.0	.9.0 9.0 9.0 7.0 6.0 5.0	.9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 5.0	.9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 5.0	
4-Pentinyl 2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-y1)nicotinat.	.000 1.000 .500 .250 .125 .063 .032 .016	.9.0 9.0 8.5 9.0 6.0 3.0 2.0 0.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0 6.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 4.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 0.0									
2-(5-Isopropyl-5- methyl-4-oxo-2- imidaozolin-2-y1)-3-	.000 2.0 .500 .250 .125 .063 .032	.7.5 7.5 6.0 6.0 5.0 2.0	.8.5 8.5 8.5 7.5 7.5 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	.9.0 7.0 6.5 7.5 7.0 2.0	.9.0 9.0 8.0 8.0 8.0 2.0	.9.0 9.0 8.5 8.5 8.5 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	.9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 2.0	

230506

Tabelle XII (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	P NUT FOX	WILD SEDE	QUACK OATS	FLD B GRASS INDRD	RAGNGL RY SP	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Verbindung	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
6,6-Dimethyl-2-	.250	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
norpinene-2-ethyl	.125	3.0	9.0	7.0	9.0	9.0	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-(5-isopropyl-5-	.063	1.0	6.0	6.0	9.0	7.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-yl)-	.032	1.0	4.0	4.0	8.0	7.0	4.0	4.0	8.0	7.0	7.0
nicotinat	.016	1.0	4.0	2.0	7.0	7.0	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0
								5.0	5.0	6.0	3.0
								3.0	6.0	1.0	
-Carbomethoxy-	.600	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
benzyl 2-(5-isopropyl	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
-5-methyl-4-oxo-	.250	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0
2-imidazolin-2-yl)-	.125	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.063	3.0	9.0	8.0	9.0	9.0	0.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	1.0	7.0	0.0	4.0	9.0	6.0	6.0	8.0	5.0	6.0
Methyl-2-(1-acetyl-	.500	0.0	7.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0
4-isopropyl-4-methyl-	.250	0.0	6.0	1.0	7.0	9.0	6.0	6.0	7.0	7.0	7.0
5-oxo-2-imidazolin-2-	.125	0.0	3.0	3.0	2.0	3.0	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0
y1)nicotinat. -1-oxid	.063	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	2.0	3.0	3.0
	.032	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	2.0
	.016	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
3-Methyl-3-butene-1-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-(5-isopropyl-5-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.125	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0	8.0	7.0
imidazolin-2-yl)-	.063	6.0	7.0	8.0	9.0	9.0	6.0	6.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.032	2.0	6.0	6.0	9.0	9.0	4.0	4.0	6.0	7.0	4.0
	.016	2.0	5.0	4.0	5.0	7.0	1.0	1.0	6.0	7.0	5.0

235

230506 7

- 236 -

Tabelle XII (Fortsetzung) KENYA

RATE	BARNY ARGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD CATS	QUACK GRASS	FLD B GRASS	HRNL RYWD	RAGWE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD	
Verbindung															
10-Undeceny 1-2-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(5-isopropyl-1-5-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.125	7.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-y1)-	.063	3.0	6.0	7.0	9.0	8.0	9.0	8.0	1.0	8.0	9.0	7.0	8.0	8.0	4.0
nicotinat	.032	2.0	3.0	7.0	7.0	7.0	9.0	7.0	0.0	8.0	7.0	6.0	7.0	3.0	3.0
	.016	1.0	0.0	7.0	3.0	5.0	1.0	0.0	6.0	7.0	7.0	1.0	4.0	1.0	1.0
5-Brom -2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinsäureid	8.000	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.500	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0
	.250	8.0	9.0	7.0	6.0	9.0	6.0	9.0	6.0	7.0	8.0	8.0	9.0	9.0	4.0
	.125	3.0	6.0	9.0	6.0	8.0	9.0	8.0	8.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	3.0
	.063	1.0	6.0	8.0	3.0	6.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	5.0	4.0	9.0	2.0
	.032	0.0	6.0	2.0	2.0	1.0	9.0	1.0	1.0	2.0	3.0	3.0	9.0	9.0	1.0
	.016	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0
α -Methylbenzyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)-nicotinate	8.000	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
	.125	3.0	8.0	5.0	8.0	6.0	7.0	6.0	1.0	7.0	8.0	7.0	8.0	8.0	3.0
	.063	1.0	8.0	3.0	6.0	7.0	7.0	5.0	1.0	4.0	6.0	6.0	1.0	5.0	3.0
	.032	0.0	7.0	1.0	3.0	2.0	4.0	0.0	2.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0
Methyl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)-nicotinate-1-oxid	8.000	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0	7.0	9.0	9.0
	.500	2.0	6.0	7.0	9.0	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	7.0	7.0	7.0	8.0	8.0
	.250	1.0	9.0	6.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	7.0	7.0	7.0	6.0
	.125	0.0	3.0	3.0	9.0	7.0	9.0	7.0	0.0	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0	6.0
	.063	0.0	3.0	2.0	7.0	7.0	9.0	6.0	0.0	8.0	4.0	3.0	5.0	4.0	2.0
	.032	0.0	2.0	1.0	7.0	4.0	9.0	6.0	0.0	7.0	4.0	3.0	4.0	3.0	2.0
	.016	0.0	2.0	0.0	6.0	2.0	9.0	2.0	0.0	2.0	3.0	3.0	2.0	3.0	1.0

230506 7

- 237 -

Tabelle XII. (Fortsetzung)

230506 7

- 238 -

Tabelle XII (Fortsetzung) (G/H)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P MUL SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDRD	MULSL RY SP	VELVE LY LA	S BAR TLEAF	CORN FIELD	COTTO N	RICE. NATO	SOYBE AN AD
RATE													
Verbindung													
Carbobenzylloxymethyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-(5-isopropyl-5-	.250	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
methyl-4-oxo-2-	.125	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
imidazolin-2-yl)-	.063	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0
nicotinat	.032	2.0	7.0	3.0	8.0	9.0	9.0	3.0	0.0	8.0	9.0	8.0	5.0
Carboxymethyl-2-(5-	.016	1.0	4.0	1.0	4.0	7.0	9.0	3.0	0.0	8.0	9.0	3.0	4.0
isopropyl-5-methyl-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
4-oxo-2-imidazolin-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0
2-yl)nicotinat	.125	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	7.0
Cyanomethyl-2-(5-	.063	5.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	2.0	9.0	9.0	8.0	9.0
isopropyl-5-methyl-	.032	3.0	7.0	2.0	9.0	9.0	9.0	7.0	0.0	8.0	9.0	8.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-	.016	0.0	4.0	0.0	2.0	5.0	3.0	6.0	0.0	7.0	8.0	3.0	6.0
Methyl-(-)-2-(5-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-	.250	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0
4-oxo-2-imidazolin-	.125	3.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	6.0	9.0	9.0	8.0	5.0
2-yl)nicotinat	.063	1.0	2.0	4.0	1.0	5.0	9.0	0.0	0.0	5.0	9.0	3.0	4.0
	.032	0.0	3.0	0.0	8.0	0.0	7.0	0.0	7.0	0.0	5.0	2.0	3.0

230506

- 239 -

Tabelle XIIo (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	PER CENT IN KG/HA										
		BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B RY SP ED	MNGL LY LA	RAGWE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N
Methyl-(+)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	.125 .063 .032 .016	9.0 7.0 6.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 7.0 4.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 6.0	9.0 9.0 9.0 8.0
Benzyl-(-)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	.500 .250 .125 .063 .032 .016	8.0 4.0 3.0 1.0 1.0 0.0	9.0 7.0 5.0 1.0 1.0 0.0	9.0 8.0 7.0 0.0 0.0 0.0	9.0 9.0 6.0 2.0 2.0 0.0	9.0 9.0 6.0 0.0 2.0 0.0	9.0 2.0 1.0 0.0 1.0 0.0	9.0 9.0 4.0 4.0 4.0 0.0	9.0 6.0 5.0 4.0 3.0 3.0	9.0 6.0 7.0 4.0 3.0 2.0	9.0 8.0 4.0 3.0 3.0 2.0	9.0 8.0 3.0 2.0 2.0 1.0
Benzyl-(-)-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)nicotinat	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 7.0 7.0 6.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 0.0	9.0 9.0 6.0 6.0 7.0 0.0	9.0 9.0 6.0 1.0 7.0 0.0	9.0 9.0 4.0 0.0 1.0 0.0	9.0 9.0 4.0 4.0 3.0 0.0	9.0 9.0 5.0 4.0 3.0 0.0	9.0 9.0 7.0 6.0 6.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 6.0 4.0 4.0 2.0
(-)-2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-y1)-nicotinsäure	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 7.0 1.0 0.0 0.0	9.0 9.0 9.0 8.0 5.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 5.0 6.0 0.0	9.0 9.0 9.0 1.0 6.0 0.0	9.0 7.0 7.0 1.0 0.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 7.0 5.0 7.0	9.0 9.0 9.0 8.0 5.0 <br; 4.0<="" td=""><td>9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0</td><td>9.0 9.0 6.0 4.0 5.0 7.0</td></br;>	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 6.0 4.0 5.0 7.0

230506 7

- 240 -

Tabelle XII (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLO B INHWD	MRIGL RY SP	RAGWE ED	VELVE LY	S BAR TLEAF	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE														
<u>Verbindung</u>														
(+)-2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinatsäure	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0											
2-(5-Isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure-hydrochlorid	.000 .500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0							
Methyl-2-(1-benzoyl-4-isopropyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinate	.000 .500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 4.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 3.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 6.0 5.0										
Methyl-6-dimethylaminoo-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinate	.500 .250 .125 .063	9.0 8.0 3.0 0.0	9.0 9.0 6.0 3.0	0.0 0.0 0.0 0.0	7.0 5.0 1.0 0.0	6.0 2.0 1.0 0.0	0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 2.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0 0.0	7.0 3.0 3.0 3.0	2.0 2.0 1.0 0.0	6.0 9.0 5.0 2.0	6.0 9.0 4.0 4.0	

230506

241

Tabelle XII (Fortsetzung)

	RATE	DARNY ARDGR	GREEN FOX	P RUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B THIND	MNGL RY SP	VELVE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
<i>Verbindung</i>														
Methyl-2-(1-Chlor- acetyl-4-isopropyl- 4-methyl-5-oxo-2- imidazolin-2-y1)- nicotinat	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 6.0 3.0 2.0	9.0 9.0 9.0 6.0 8.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	8.0 8.0 8.0 9.0 1.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	
Methyl-2-(4-isopropyl- 4-methyl-5-oxo-1- propionyl-2-imidazolin- 2-y1)nicotinat	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 8.0 8.0 5.0 3.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 6.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 6.0	8.0 5.0 1.0 1.0 1.0 1.0	9.0 5.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0	
0-[2-(5-Isopropyl-5- methyl-4-oxo-2- imidazolin-2-y1)- nicotinoyl]acetone- oxim	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 8.0 8.0 6.0 4.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 3.0	7.0 6.0 6.0 1.0 1.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 5.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 3.0	
2-(3-Acetyl-2-pyridyl)- 5-isopropyl-5-methyl- 2-imidazolin-4-on	.500 .250 .125 .063	7.0 1.0 0.0 0.0	8.0 1.0 0.0 0.0	9.0 7.0 4.0 0.0	9.0 6.0 1.0 0.0	9.0 7.0 9.0 0.0	0.0 0.0 1.0 1.0	9.0 8.0 7.0 0.0	9.0 8.0 7.0 0.0	7.0 5.0 5.0 3.0	7.0 6.0 5.0 4.0	7.0 6.0 5.0 4.0	7.0 6.0 5.0 4.0	

230506 7

- 242 -

Tabelle XII (Fortsetzung) (continued)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P HUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INDRD	RAGWE RY SP	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE												
<u>Verbindung</u>												
Benzyl-2-(4-isopropyl- 4-methyl-5-oxo-1- propionyl-2-imidazolin- 2-yl)nicotinat	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 7.0 3.0 4.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 3.0	9.0 9.0 8.0 7.0 7.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 5.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 7.0	9.0 9.0 9.0 9.0 5.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 6.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 5.0 4.0	9.0 9.0 9.0 9.0 5.0 4.0
Benzyl-2-(4-isopropyl- 4-methyl-5-oxo-1- pivaloyl-2-imidazolin- 2-yl)nicotinat	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 8.0 7.0 3.0 2.0 0.0	9.0 9.0 8.0 9.0 6.0 1.0	9.0 9.0 8.0 9.0 5.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 5.0 2.0	9.0 9.0 9.0 9.0 5.0 0.0						
Trimethyl-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-yl)- β -oxo-2-phosphino- 3-pyridinepropionsäure	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 9.0 9.0 9.0 7.0 0.0										
Methyl-2-[4-isopropyl- 4-methyl-1-(methyl- sulfonyl)-5-oxo-2- imidazolin-2-yl)- nicotinat	.500 .250 .125	2.0 1.0 0.0	4.0 2.0 0.0	6.0 2.0 1.0	7.0 3.0 1.0	9.0 1.0 1.0	6.0 3.0 0.0	4.0 2.0 0.0	7.0 6.0 2.0	6.0 5.0 2.0	6.0 5.0 3.0	9.0 9.0 3.0

230506 7

- 243 -

Tabelle XII (Fortsetzung) in §. 14

	BARNY AFDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B INHOND	MRNGL RY SP	RAGGE ED	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	COTTO N	SOYBE AN AD
RATE	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Verbindung														
2-Propinyl-2-(1-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
Acetyl-4-isopropyl-1-	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-methyl-5-oxo-2-	.063	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
imidazolin-2-yl)--	.032	6.0	9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	7.0	4.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0
nicotinat-	.016	2.0	6.0	6.0	6.0	9.0	9.0	5.0	2.0	7.0	9.0	4.0	9.0	4.0
2-Ethanolammonium-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-(5-isopropyl-5-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-yl)--	.063	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat-	.032	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinate-	.016	0.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	8.0	5.0	9.0	8.0	7.0	7.0	9.0
Pyrrolidinium-2-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(5-isopropyl-5-	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.063	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0
imidazolin-2-yl)--	.032	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	8.0	9.0	7.0
nicotinate-	.016	0.0	7.0	9.0	6.0	9.0	9.0	5.0	0.0	9.0	7.0	4.0	9.0	6.0
Diethylammonium-2-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(5-isopropyl-5-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.125	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-yl)--	.063	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	1.0	9.0	9.0	8.0	9.0
nicotinate-	.032	0.0	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	0.0	7.0	9.0	9.0	9.0	7.0

230506 7

- 244 -

Tabelle XII (Fortsetzung).

- 245 - 230506 7

Tabelle XII (Fortsetzung)

Verbindung	RATE	BAPM ARDGR	GREEN FOX	P RUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B IMHOD	PRMLG RY SP	RAGGE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SORGE AN AD
tert-Butylammonium -	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-(5-isopropyl-5-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
methyl-4-oxo-2-	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-yl)-	.063	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.032	4.0	6.0	6.0	7.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	9.0	9.0	7.0	9.0	4.0
	.016	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	3.0
2,2,2-Trichlor -	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ethyl-2-(5-isopropyl-	.250	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
5-methyl-4-oxo-2-	.125	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
imidazolin-2-yl)-	.063	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
nicotinat	.032	1.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	9.0	9.0	0.0	0.0	6.0
	.016	0.0	6.0	2.0	1.0	7.0	9.0	0.0	0.0	4.0	6.0	9.0	2.0	7.0	3.0
5-Chlor -2-(5-	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
isopropyl-5-methyl-	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-oxo-2-imidazolin-	.125	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2-yl)nicotinsäure	.063	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.032	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	.016	3.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	3.0	7.0	9.0	7.0	7.0	7.0	7.0
1-Ethylmethyl-2-(1-	.500	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
carboxy-4-isopropyl-	.250	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
4-methyl-5-oxo-2-	.125	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
imidazolin-2-yl)-	.063	4.0	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
nicotinat	.032	3.0	7.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	.016	1.0	4.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	3.0	3.0	5.0

230506 7

- 246 -

Tabelle XII (Fortsetzung)

	BARNY ARDGR	GREEN FOX	P NUT SEDGE	WILD OATS	QUACK GRASS	FLD B IMWDO	MRNGL RY SP	RAGUE ED	VELVE TLEAF	S BAR LY LA	CORN FIELD	COTTO N	RICE, NATO	SOYBE AN AD
RATE	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Verbindung														
Methyl-2-[4-isopropyl- 4-methyl-5-oxo-1-(2- -tolysulfonyl)-2- imidazolin-2-y1)- nicotinsäure]	.500 .250 .125 .063 .032 .016	2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	9.0 7.0 5.0 2.0 0.0 0.0	6.0 6.0 4.0 3.0 0.0 1.0	7.0 7.0 4.0 0.0 0.0 0.0	8.0 9.0 9.0 9.0 0.0 9.0	8.0 9.0 0.0 0.0 0.0 0.0	9.0 9.0 9.0 0.0 0.0 0.0	8.0 7.0 2.0 2.0 0.0 1.0	6.0 6.0 4.0 3.0 2.0 2.0	4.0 2.0 3.0 2.0 1.0 2.0	7.0 6.0 3.0 3.0 1.0 1.0	9.0 9.0 9.0 9.0 0.0 0.0	
5-Butyl-2-(5- isopropyl-5-methyl- 4-oxo-2-imidazolin- 2-y1)nicotinsäure]	.500 .250 .125 .063 .032 .016	9.0 6.0 2.0 1.0 0.0 0.0	9.0 7.0 2.0 0.0 0.0 0.0	7.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0	9.0 9.0 8.0 4.0 4.0 4.0	7.0 9.0 9.0 3.0 2.0 0.0	7.0 9.0 6.0 3.0 1.0 0.0	7.0 8.0 8.0 3.0 1.0 0.0	8.0 7.0 3.0 3.0 1.0 0.0	6.0 6.0 6.0 4.0 1.0 0.0	4.0 4.0 1.0 1.0 0.0 0.0	9.0 9.0 9.0 9.0 0.0 0.0	3.0 3.0 1.0 1.0 0.0 0.0	

B e i s p i e l 62

Bewertung des Entlaubungseffekts der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Baumwolle

Für die folgenden Tests werden die zweckentsprechenden Verbindungen in Aceton-Wasser (1:1)-Mischungen aufgelöst oder dispergiert, und zwar zu Endkonzentrationen, die den in der folgenden Tabelle XIII angegebenen kg/ha-Raten entsprechen. Die Lösungen enthalten außerdem 0,1 bis 0,25% (Vol./Vol.) kolloidalen Biofilm^(R) (ein Produkt von Colloidal Products Corp.), wobei es sich um eine Mischung aus Alkylaryl-polyoxyäthanol, freie und kombinierte Fettsäuren, Glykoläther, Dialkylbenzol-carboxylat und 2-Propanol handelt.

Die für diese Tests verwendete Pflanzenspecies ist Baumwolle (*Gossypium hirsutum*, var. Stoneville 213).

Die Lösung oder Dispersion der untersuchten Verbindung wird mit einer Rate von 40 ml/Topf (eine Pflanze/Topf) den Blättern appliziert. Bei den Pflanzen handelt es sich um gut entwickelte Sämlinge, die sich zum Zeitpunkt des Tests im vierten Blattstadium befinden.

Die Töpfe werden unmittelbar vor der Behandlung gewässert. Anschließend an die Behandlung werden die Pflanzen nach dem Zufallsprinzip auf Gewächshausregale gestellt. Es werden normale Bewässerungs- und Düngungspraktiken durchgeführt. (Falls erforderlich, werden den Pflanzen Pestizide verabreicht.) Während der kühleren Jahreszeiten wird eine minimale Tag- und Nachttemperatur von 18,3°C aufrechterhalten. Während der Sommerzeit treten normale Tagestemperaturschwankungen auf. Die Pflanzen werden so besprüht, daß die in der folgenden Tabelle XIII angegebenen kg/ha-Raten gewährleistet sind.

- 248 - 230506 7

Jede Behandlung wird sechs Mal als Replikat wiederholt und die Kontrollversuche werden zwölf Mal wiederholt.

Die Pflanzen werden 15 Tage nach der Post-Emergenz-Behandlung mit den Testlösungen geerntet. Die Anzahl der abgefallenen, ausgetrockneten oder gealterten Blätter an jeder Pflanze wird gezählt. Die Pflanzen werden auch hinsichtlich des Knospenwachstums untersucht. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle XIII zusammengestellt, und zwar als Durchschnittsergebnisse jeder Behandlung.

230506 :

- 249 -

Tabelle XIII

Bewertung des Entblätterungs-, Austrocknungs- und/oder Alterungseffekts der Testverbindungen auf Baumwollpflanzen

Verbindung	Rate kg/ha	Anzahl d. abge- fallenen, aus- getrockneten oder gealterten Blätter	Neuwachs- tum von jungen Knospen
Kontrolle	-	0,5	5,5
Methyl-2-(5-isopropyl- 5-methyl-4-oxo-2-imid- azolin-2-yl)-nicotinat	2,0 1,0 0,5	3,7 1,8 3,3	2,0 0,5 0,83
2-(5-Isopropyl-5-me- thy1-4-oxo-2-imidazo- lin-2-yl)-nicotinsäure	2,0 1,0 0,5	3,53 4,63 2,13	0 0 0
Methyl-2-(5-äthyl-5- methyl-4-oxo-2-imid- azolin-2-yl)-nicotinat	2,0 1,0 0,5	5,33 5,33 3,79	2,6 3,0 4,3
2-(5-Äthyl-5-methyl-4- oxo-2-imidazolin-2-yl)- nicotinsäure	2,0 1,0 0,5	1,0 3,3 2,5	5,0 3,5 4,8
2-Propinyl-2-(5-iso- propyl-5-methyl-4-oxo- 2-imidazolin-2-yl)- nicotinat	2,0 1,0 0,5	5,2 3,3 2,5	0 0,33 0
2-(5,5-Dimethyl-4-oxo- 2-imidazolin-2-yl)- nicotinsäure	2,0 1,0 0,5	5,36 6,5 6,5	5,5 7,0 7,8
Calcium-2-(5-isopro- pyl-5-methyl-4-oxo-2- imidazolin-2-yl)-ni- cotinat	4,0 2,0 1,0	5,0 4,0 3,1	0 0 1,2
Furfuryl-2-(5-isopro- pyl-5-methyl-4-oxo-2- imidazolin-2-yl)- nicotinat	4,0 2,0 1,0	4,0 4,5 2,83	0 0 0
Triäthylammonium-2-(5- isopropyl-5-methyl-4- oxo-2-imidazolin-2- yl)-nicotinat	4,0 2,0 1,0	4,3 5,0 3,2	0 0 0,5

230506 7

- 250 -

Beispiel 63

Bewertung der Testverbindungen als aquatische Herbizide
unter Verwendung der Wasserhyazinthe *Eichhornia
crassipes* als Pflanzenspecies

Bei diesem Test werden Tümpel mit entwickelten Wasserhyazinthen-Populationen, die außerdem mit fünf Tilapia besetzt sind, 11 Monate vor den Bewertungen der Verbindungen mit 333 l/ha der Testlösung besprüht. Die Testlösung enthält 0,5 Gew.% eines oberflächenaktiven Mittels und eine ausreichende Menge der Testverbindung, um eine Anwendungsmenge von 0,125 bis 1,0 kg/ha der Testverbindung zu gewährleisten.

44 Tage nach der Post-Emergenz-Behandlung werden die Testtümpel untersucht und die Ergebnisse aufgezeichnet. Diese Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

230506 7

- 251 -

Tabelle XIV
Bewertung der Testverbindungen als aquatische Herbizide, unter Verwendung der Wasserhyazinthe *Eichhornia crassipes*

Verbindung	Rate kg/ha	Bewertung der Phytotoxizität	% Wieder- wachstum
2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinsäure	0,125	3	0
	0,25	6	0
	0,50	7	0
	1,0	9	0
Calcium-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	0,125	4	0
	0,25	6	0
	0,50	8	0
	1,0	9	0
Furfuryl-2-(5-isopropyl-5-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-nicotinat	0,125	3	0
	0,25	5	0
	0,50	7	0
	1,0	9	0
unbehandelte Kontrolle	-	-	100+

Bewertung der Phytotoxizität (0 - 9): 0 = kein Effekt; 9 = Unkraut vollkommen abgetötet

+ Es werden kontinuierlich neue Pflänzchen gebildet.

Erfindungsanspruch:

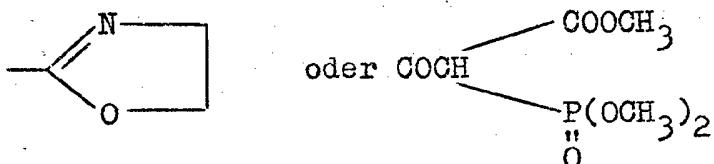
1. Verfahren zur Bekämpfung von einkeimblättrigen und zweikeimblättrigen, einjährigen, mehrjährigen, perennierenden und aquatischen Pflanzenspecies, sowie zum Entblättern von Baumwollpflanzen, gekennzeichnet dadurch, daß man entweder
 1.) den Blättern der Pflanzen oder dem Boden oder dem Wasser, die Samen oder andere Fortpflanzungsorgane derselben enthalten, eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung mit einer der Formeln a, b, c, d oder e verabreicht,
 wobei

R_1 für C_{1-4} -Alkyl steht;

R_2 für C_{1-4} -Alkyl oder C_{3-6} -Cycloalkyl;

wobei R_1 und R_2 , wenn sie zusammengefaßt sind, C_{3-6} -Cycloalkyl bedeuten können, das gegebenenfalls mit Methyl substituiert ist;

A für COOR_3 , CONHR_6 , CHO , CH_2OH , COCH_3 , COOC_6H_5 , CN , CH_3 ,
 $\text{CH}=\text{NOH}$, CH_2COOH , CONHOH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, CHR_8OH ,



steht; wobei

R_3 für Wasserstoff;

Di-niederalkylimino;

C_{1-12} -Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit einer der folgenden Gruppen: C_{1-3} -Alkoxy, Halogen, Hydroxyl, C_{3-6} -Cycloalkyl, Benzyloxy, Furyl, Phenyl, Halogenphenyl, Niederalkylphenyl, Niederalkoxyphenyl, Nitrophenyl, Carboxyl, Niederalkoxycarbonyl, Cyano oder Tri-niederalkylammonium,

C_{3-12} -Alkenyl, gegebenenfalls substituiert mit einer der folgenden Gruppen: C_{1-3} -Alkoxy, Phenyl, Halogen oder Niederalkoxycarbonyl oder mit zwei C_{1-3} -Alkoxygruppen oder mit zwei Halogenatomen;

230506 7

- 253 -

C_{3-6} -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mit zwei C_{1-3} -Alkylgruppe(n);

C_{3-10} -Alkinyl, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mit zwei C_{1-3} -Alkylgruppe(n); oder

ein Kation, ausgewählt unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Mangan, Kupfer, Eisen, Zink, Kobalt, Blei, Silber, Nickel, Ammonium und organischen Ammoniumverbindungen steht;

R_6 für Wasserstoff, Hydroxyl, C_3 -Alkenyl, C_3 -Alkinyl oder C_{1-4} -Alkyl, das gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe oder mit einer Chlorgruppe substituiert ist,

B für H, COR_4 oder SO_2R_5 , mit der Maßgabe, daß dann, wenn B COR_4 oder SO_2R_5 bedeutet, A für $COOR_3$, wobei R_3 eine andere Bedeutung hat als H oder ein salzbildendes Kation, für CH_3 oder CN steht; W für O steht;

und Y und Z nicht Alkylamino, Hydroxyl oder Hydroxyniederalkyl bedeuten;

R_4 für C_{1-11} -Alkyl, Chlormethyl oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einer Chlor-, einer Nitro- oder einer Methoxygruppe substituiert ist;

R_5 für C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einer Methylgruppe substituiert ist;

W für O oder S;

R_8 für C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl;

X für Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl oder Methyl, mit der Maßgabe, daß dann, wenn Y und Z zur Bildung eines Rings zusammengefaßt sind und YZ für die Struktur $(CH_2)_n$ - steht, wobei n 3 oder 4 bedeutet, X für Wasserstoff steht;

Y und Z jeweils ausgewählt sind unter Wasserstoff, Halogen, C_{1-6} -Alkyl, Hydroxy-niederalkyl, C_{1-6} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio, Phenoxy, C_{1-4} -Halogenalkyl, Nitro, Cyano, C_{1-4} -Alkylamino, Di-niederalkylamino oder C_{1-4} -Alkylsulfonyl oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einer C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Alkoxygruppe oder mit

230506 7

- 254 -

Halogen substituiert ist; und wobei Y und Z, wenn sie zusammengefaßt werden, einen Ring bilden können, in dem YZ für die Struktur $-(CH_2)_n-$ steht, wobei n eine ganze Zahl, ausgewählt unter 3 und 4, ist, unter der Voraussetzung, daß X für Wasserstoff steht;

L M Q R₇

oder in dem YZ für die Struktur $-C=C-C=C-$ steht, wobei L, M, Q und R₇ jeweils ausgewählt sind unter Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, NO₂, CN, Phenyl, Phenoxy, Amino, C₁₋₄-Alkylamino, Di-niederalkylamino, Chlorphenyl, Methylphenyl oder Phenoxy, das mit einer Cl-, CF₃- oder NO₂-Gruppe substituiert ist, mit der Maßgabe, daß nur eines der Symbole L, M, Q oder R₇ für einen Substituenten stehen darf, der nicht Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy ist;

sowie die N-Oxide derselben in den Fällen, in denen W für O steht und A CN, CH₃ oder COOR₃ bedeutet, vorausgesetzt, daß R₃ keine ungesättigte Alkylgruppe ist und Y und Z nicht für Alkylamino, Dialkylamino oder Alkylthio stehen können;

sowie die optischen Isomeren derselben, falls R₁ und R₂ nicht die gleiche Bedeutung haben;

sowie die Säureadditionssalze derselben, ausgenommen den Fall, daß R₃ für ein salzbildendes Kation steht; oder

2.) den Blättern der Baumwollpflanzen etwa 5 bis 15 Tage vor dem vorgesehenen Erntezeitpunkt eine zur Austrocknung und Entblätterung ausreichende Menge einer Verbindung der Formel a verabreicht, wobei R₁, R₂, A, B, W, X, Y, Z wie oben angegeben definiert sind.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man die Verbindung den Blättern der Pflanzen oder dem Boden oder Wasser, die Samen oder andere Fortpflanzungsorgane der Pflanzen

230506 7

- 255 -

enthalten, in einer Menge zwischen 0,016 kg/ha und 4,0 kg/ha verabreicht.

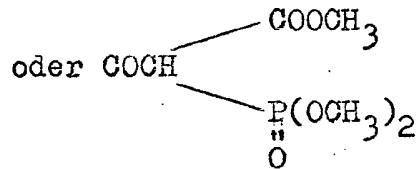
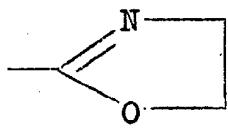
3. Herbizides Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß ein ein inertes, festes oder flüssiges Verdünnungsmittel und eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel a, b, c, d oder e enthält, wobei

R₁ für C₁₋₄-Alkyl steht;

R₂ für C₁₋₄-Alkyl oder C₃₋₆-Cycloalkyl;

wobei R₁ und R₂, wenn sie zusammengefaßt sind, C₃₋₆-Cycloalkyl bedeuten können, das gegebenenfalls mit Methyl substituiert ist;

A für COOR₃, CONHR₆, CHO, CH₂OH, COCH₃, COC₆H₅, CN, CH₃, CH=NOH, CH₂COOH, CONHOH, CH₂CH₂COOH, CHR₈OH,



steht; wobei

R₃ für Wasserstoff,
Di-niederalkylimino,

C₁₋₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit einer der folgenden Gruppen: C₁₋₃-Alkoxy, Halogen, Hydroxyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, Benzyloxy, Furyl, Phenyl, Halogenphenyl, Niederalkylphenyl, Niederalkoxyphenyl, Nitrophenyl, Carboxyl, Niederalkoxycarbonyl, Cyano oder Tri-niederalkylammonium,

C₃₋₁₂-Alkenyl, gegebenenfalls substituiert mit einer der folgenden Gruppen: C₁₋₃-Alkoxy, Phenyl, Halogen oder Niederalkoxy-carbonyl oder mit zwei C₁₋₃-Alkoxygruppen oder mit zwei Halogenatomen;

C₃₋₆-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mit zwei C₁₋₃-Alkylgruppe(n);

C₃₋₁₀-Alkinyl, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mit

230506 7

- 256 -

zwei C₁₋₃-Alkylgruppe(n); oder

ein Kation, ausgewählt unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Mangan, Kupfer, Eisen, Zink, Kobalt, Blei, Silber, Nickel, Ammonium und organischen Ammoniumverbindungen, steht;

R₆ für Wasserstoff, Hydroxyl, C₃-Alkenyl, C₃-Alkinyl oder C₁₋₄-Alkyl, das gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe oder mit einer Chlorgruppe substituiert ist;

B für H, COR₄ oder SO₂R₅, mit der Maßgabe, daß dann, wenn B COR₄ oder SO₂R₅ bedeutet, A für COOR₃, wobei R₃ eine andere Bedeutung hat als H oder ein salzbildendes Kation, für CH₃ oder CN steht; W für O steht; und Y und Z nicht Alkylamino, Hydroxyl oder Hydroxyniederalkyl bedeuten;

R₄ für C₁₋₁₁-Alkyl, Chlormethyl oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einer Chlor-, einer Nitro- oder einer Methoxygruppe substituiert ist;

R₅ für C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einer Methylgruppe substituiert ist;

W für O oder S;

R₈ für C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl;

X für Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl oder Methyl, mit der Maßgabe, daß dann, wenn Y und Z zur Bildung eines Rings zusammengefaßt sind und YZ für die Struktur -(CH₂)_n- steht, wobei n 3 oder 4 bedeutet, X für Wasserstoff steht;

Y und Z jeweils ausgewählt sind unter Wasserstoff, Halogen, C₁₋₆-Alkyl, Hydroxy-niederalkyl, C₁₋₆-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, Phenoxy, C₁₋₄-Halogenalkyl, Nitro, Cyano, C₁₋₄-Alkylamino, Di-niederalkylamino oder C₁₋₄-Alkylsulfonyl oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einer C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-Gruppe oder mit Halogen substituiert ist; und wobei Y und Z, wenn sie zusammengefaßt werden, einen Ring bilden können, in dem YZ für die Struktur -(CH₂)_n- steht, wobei n eine ganze Zahl, ausgewählt unter 3 und 4, ist, unter der Voraussetzung, daß X für Wasserstoff steht;

L M Q R₇

oder für die Struktur $-C=C-C=C-$ steht, wobei L, M, Q und R₇ jeweils ausgewählt sind unter Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, NO₂, CN, Phenyl, Phenoxy, Amino, C₁₋₄-Alkylamino, Di-niederalkylamino, Chlorphenyl, Methylphenyl oder Phenoxy, das mit einer Cl-, CF₃- oder CH₃-Gruppe substituiert ist, mit der Maßgabe, daß nur eines der Symbole L, M, Q oder R₇ für einen Substituenten stehen darf, der nicht Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy ist; sowie die N-Oxide derselben in den Fällen, in denen W für O steht und A CN, CH₃ oder COOR₃ bedeutet, vorausgesetzt, daß R₃ keine ungesättigte Alkylgruppe ist und Y und Z nicht für Alkylamino, Dialkylamino oder Alkylthio stehen können, sowie die optischen Isomeren derselben, falls R₁ und R₂ nicht die gleiche Bedeutung haben, sowie die Säureadditionssalze derselben, ausgenommen den Fall, daß R₃ für ein salzbildendes Kation steht.

4. Festes, herbizides Mittel nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß es aus 20 bis 40 Gew.% eines feinzerteilten, fester inerten Trägers, 45 bis 80 Gew.% des herbiziden Wirkstoffes der Formeln a, b, c, d und e, etwa 2 bis 5 Gew.% eines Dispersionsmittels und etwa 2 bis 5 Gew.% eines oberflächenaktiven Mittels besteht.

5. Flüssiges, herbizides Mittel nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß es aus 5 bis 25 Gew.% des herbiziden Wirkstoffes der Formeln a, b, c, d und e, etwa 65 bis 90 Gew.% eines inerten, organischen Lösungsmittels und etwa 5 bis 10 Gew.% eines oberflächenaktiven Mittels besteht.

6. Granulatförmiges, herbizides Mittel nach Punkt 3, gekenn-

230506 7

- 258 -

zeichnet dadurch, daß es aus etwa 80 bis 97 Gew.% eines inneren, granulatförmigen Trägers und etwa 3 bis 20 Gew.% des herbiziden Wirkstoffs der Formeln a, b, c, d und e besteht.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

100%

3306006

