

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Januar 2011 (13.01.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/003776 A2

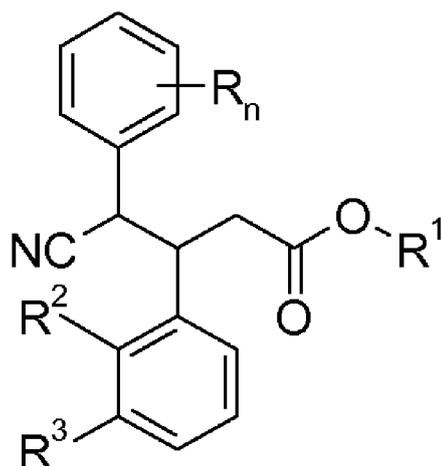
- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 255/41 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/059185
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juni 2010 (29.06.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
09165071.3 9. Juli 2009 (09.07.2009) EP
09180018.5 18. Dezember 2009 (18.12.2009) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SONG, Dschun** [DE/DE]; Eichendorffstr. 15a, 68167 Mannheim (DE). **MAJOR, Julia** [DE/DE]; Lenaustraße 20, 68167 Mannheim (DE). **HUTZLER, Johannes** [DE/DE]; Wilhelm-Röntgen-Str. 25, 67165 Waldsee (DE). **NEWTON, Trevor, William** [GB/DE]; Neubergerstrasse 30, 67435 Neustadt (DE). **VESCOVI, Andrea** [IT/ES]; Carrer Ali Bei, 5; 3°, 2a, E-08010 Barcelona (ES). **REINHARD, Robert** [DE/DE]; Berwartsteinstr. 6, 67117 Limburgerhof (DE). **SIEVERNICH, Bernd** [DE/DE]; Bertolt-Brecht-Str. 18a,

67454 Haßloch (DE). **ZAGAR, Cyrill** [DE/US]; 4520 Wingate Drive, Raleigh, NC 27609 (US). **KIBLER, Eimar** [DE/DE]; Im Wachtelschlag 13, 67454 Haßloch (DE). **NIGGEWEG, Ricarda** [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 22, 68165 Mannheim (DE). **KÜHN, Toralf** [DE/DE]; Meistersingerstr. 1, 68199 Mannheim (DE). **EHRHARDT, Thomas** [DE/DE]; Maulbronner Hof 49, 67346 Speyer (DE). **KREUZ, Klaus** [DE/DE]; Hauptstr. 30/4, 79211 Denzlingen (DE). **GROSSMANN, Klaus** [DE/DE]; Mainstr. 1, 67141 Neuhofen (DE). **MICHROWSKA, Anna, Aleksandra** [PL/DE]; Siegstrasse 20, 68167 Mannheim (DE). **SIMON, Anja** [DE/DE]; Multring 65, 69469 Weinheim (DE). **EVANS, Richard, Roger** [US/DE]; Kropsburgstrasse 24, 67117 Limburgerhof (DE). **HUPE, Eike** [DE/DE]; M 7,2, 68161 Mannheim (DE). **WITSCHSEL, Matthias** [DE/DE]; Höhenweg 12b, 67098 Bad Dürkheim (DE). **MOBERG, William, Karl** [US/DE]; Kellereistrasse 16, 67433 Neustadt (DE). **PARRA RAPADO, Liliana** [ES/DE]; Walther-Blumenstock-Str. 22, 77654 Offenburg (DE). **QU, Tao** [CN/DE]; Von-der-Tann Strasse 40, 67063 Ludwigshafen (DE). **STELZER, Frank** [DE/DE]; Ida-Dehmeling-Ring 40, 68309 Mannheim (DE). **KLOET VAN DER, Andree** [NL/DE]; Bergstrasse 25, 69120 Heidelberg (DE). **SEITZ, Thomas** [DE/DE]; Emil-Nolde-Str. 10, 68519 Viernheim (DE). **REINHARD, Klaus** [DE/DE];

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTITUTED CYANO BUTYRATES HAVING A HERBICIDAL EFFECT

(54) Bezeichnung : SUBSTITUIERTE CYANO BUTYRATE MIT HERBIZIDER WIRKUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to substituted cyanobutyrate of the formula (I), wherein the variables are defined according to the description, to a method and intermediate products for producing the compounds of the formula (I) and the N-oxides thereof, to the agriculturally useful salts thereof, to agents comprising the same, and to the use thereof as herbicides, and to a method for treating undesirable plant growth.

(57) Zusammenfassung: Substituierte Cyanobutyrate der Formel (I), worin die Variablen gemäss der Beschreibung definiert sind, Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und deren N-Oxide, deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze, sie enthaltende Mittel und deren Verwendung als Herbizide, sowie Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

WO 2011/003776 A2



Schulstr. 24, 67354 Römerberg (DE). **BERGTOLD, Matthias** [DE/DE]; Kaiserplatz 6, 80803 München (DE). **KOLLE, Susanne** [DE/DE]; Amselring 9, 68549 Ilvesheim (DE). **TRESCH, Stefan** [DE/DE]; Rieslingweg 18, 67281 Kirchheim (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

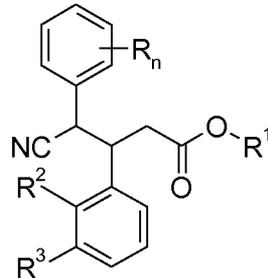
Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Substituierte Cyanobutyrate mit herbizider Wirkung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Cyanobutyrate der Formel I



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl,
- 10 R¹ Wasserstoff, Z-CN, C₁-C₈-Alkyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₈-Haloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl, Z-C(=O)-R^a, Z-P(=O)(R^a)₂, Z-Phenyl, über C oder N gebundener 3- bis 7-gliedriger monocyclischer oder 9- oder 10-gliedriger bicyclischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S, der teilweise oder vollständig durch Gruppen R^a und/oder R^b substituiert sein kann,
- 15 R^a Wasserstoff, OH, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Z-C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, Z-C₁-C₆-Alkoxy, Z-C₁-C₄-Haloalkoxy, Z-C₃-C₈-Alkenyloxy, Z-C₃-C₈-Alkinyloxy, NRⁱRⁱⁱ, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl, Z-Phenyl, Z-Phenoxy, Z-Phenylamino und 5- oder 6-gliedriger monocyclischer oder 9- oder 10-gliedriger bicyclischer Heterocyclus, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S, wobei die cyclischen Gruppen unsubstituiert oder durch 1, 2, 3 oder 4 Gruppen R^b substituiert sind, bedeutet;
- 20 Rⁱ, Rⁱⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkyl, Z-C₁-C₈-Alkoxy, Z-C₁-C₈-Haloalkoxy, Z-C(=O)-R^A, wobei R^A OH oder C₁-C₄-Alkoxy bedeutet;
- 25 Rⁱ und Rⁱⁱ können auch gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen monocyclischen oder 9- oder 10-gliedrigen bicyclischer Heterocyclus bilden, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S;
- 30 R^b unabhängig voneinander Z-CN, Z-OH, Z-NO₂, Z-Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, Z-C₁-C₈-Alkoxy, Z-C₁-C₈-Haloalkoxy, Z-C₃-C₁₀-Cycloalkyl, O-Z-C₃-C₁₀-Cycloalkyl,
- 35

Z-C(=O)-R^a, NRⁱRⁱⁱ, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl, Z-Phenyl und S(O)_mR^{bb},
wobei

R^{bb} C₁-C₈-Alkyl und C₁-C₆-Haloalkyl bedeutet;

m 0, 1 oder 2;

5 R^b kann auch gemeinsam mit der an das benachbarte C-Atom gebundene Gruppe R^b einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Ring bilden, der neben Kohlenstoff- 1, 2 oder 3 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S enthalten kann;

Z eine kovalente Bindung oder C₁-C₈-Alkylen;

10 n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

R², R³ unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, S(O)_mR^{bb}, NRⁱRⁱⁱ, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy;

15 R² und R³ können auch gemeinsam einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten mono- oder bicyclischen Ring bilden, der neben Kohlenstoff- 1, 2 oder 3 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S enthalten kann und durch Gruppen R^b substituiert sein kann;

wobei in Gruppen R und R¹ und deren Untersubstituenten die Kohlenstoffketten und/oder die cyclischen Gruppen teilweise oder vollständig durch Gruppen R^a und/oder R^b substituiert sein können,

20 mit der Maßgabe, dass nicht beide R² und R³ Chlor bedeuten, wenn R Wasserstoff und R¹ Ethyl oder Allyl bedeutet;

sowie deren N-Oxide und landwirtschaftlich geeignete Salze.

25 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen der Formel I und deren N-Oxide, deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze, sie enthaltende Mittel und deren Verwendung als Herbizide, d.h. zur Bekämpfung von Schadpflanzen, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, bei dem man eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes davon auf
30 Pflanzen, deren Samen und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern
35 auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

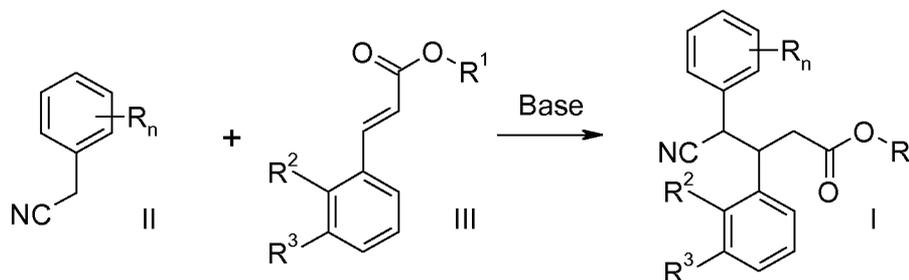
40 Aus EP-A 5 341, EP-A 266 725, EP-A 270 830, JP 04/297 454, JP 04/297 455 und JP 05/058 979 sind herbizide Cyanobutyrate bekannt, ihre herbizide Wirkung, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen, bzw. ihre Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen bleibt jedoch verbesserungsbedürftig.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen mit herbizider Wirkung. Insbesondere sollen Wirkstoffe zur Verfügung gestellt werden, die eine hohe herbizide Wirkung, insbesondere bereits bei niedrigen Aufwandmengen, aufweisen und deren Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen für eine kommerzielle
5 Verwertung hinreichend ist.

Diese und weitere Aufgaben werden durch die eingangs definierten Verbindungen der Formel I und durch ihre N-Oxide, sowie deren landwirtschaftlich geeigneten Salze gelöst.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können analog der in den zitierten Schriften beschriebenen Syntheserouten nach Standardverfahren der organischen Chemie hergestellt werden, beispielsweise nach der folgenden Syntheseroute:

Phenylacetonitril-derivate der Formel II können mit Cinnamatderivaten der Formel III
15 im Sinne einer Michael-Addition zu Verbindungen der Formel I umgesetzt werden. In Formeln II und III haben die Variablen die für Formel I angegebene Bedeutung.



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -100°C bis 150°C , vorzugsweise -78°C bis 50°C , in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Base
20 und/oder eines Katalysators [vgl. J. Chem. Soc. (1945), S. 438].

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und
25 Tetrahydrofuran (THF), Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid und Wasser, besonders bevorzugt THF und Methanol. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

30 Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie
35 Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, metallorganische Verbindungen, insbeson-

dere Alkalimetallalkyle wie Methyllithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Di-isopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden Kalium-tert.-Butanolat, Lithium bis(trimethylsilyl)amid und 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-en.

10 Die Basen werden im Allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Als saure Katalysatoren finden anorganische Säuren wie Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure, Lewis-Säuren wie Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Eisen-III-chlorid, Zinn-IV-chlorid, Titan-IV-chlorid, Scandium-III-triflat und Zink-II-chlorid, sowie organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Camphersulfonsäure, Zitronensäure und Trifluoressigsäure Verwendung.

20 Die Säuren werden im Allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Alternativ können die Verbindungen der Formel I auch erhalten werden durch Umesterung anderer Cyanobutyrate erhalten werden. Das kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, beispielsweise nach den im Folgenden Beschriebenen:

30 Die Umesterung kann in Anwesenheit von Molsieb in einem Alkohol R^1-OH , optional in einem aprotischen Lösungsmittel, durchgeführt werden. Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von $0^{\circ}C$ bis $180^{\circ}C$, vorzugsweise $20^{\circ}C$ bis $80^{\circ}C$ in Gegenwart von einer Lewis- bzw. Brønstedtsäure oder eines Enzyms [vgl. J. Org. Chem. 2002, 67, 431].

35 Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und THF, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt Alkohol R^1-OH . Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

40 Alternativ kann die Umesterung durch saures oder basisches Verseifen anderer Cyanobutyrate (a), gefolgt von einer Umsetzung mit einem Alkohol R^1-OH erfolgen. Diese Umsetzungen erfolgen üblicherweise bei Temperaturen von $0^{\circ}C$ bis $120^{\circ}C$, vorzugs-

weise 20°C bis 50°C in Gegenwart einer Base, bzw. einer Säure und/oder eines Katalysators [vgl. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129 (43), 13321; J. Org. Chem. 1984, 49 (22), 4287.].

5 Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und THF, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, 10 Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid und Wasser, besonders bevorzugt (a) Wasser, THF; (b) R¹-OH. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie 20 Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methyllithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Di-isopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt wird Lithiumhydroxid.

Die Basen werden im Allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können 30 aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Als Säuren und saure Katalysatoren finden anorganische Säuren wie Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure,

Lewis-Säuren wie Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Eisen-III-chlorid, Zinn-IV-chlorid, Titan-IV-chlorid und Zink-II-chlorid, sowie organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Campher-sulfonsäure, Zitronensäure und Trifluoressigsäure Verwendung. 35

Die Säuren werden im Allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet 40 werden.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe sind in der Literatur bekannt oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

10 Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

15 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im Allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder in der zu bekämpfenden Schadpflanze erfolgen.

20 Die für die Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Halo(gen)alkyl, Alkenyl, Alkynyl, sowie die Alkylteile und Alkenylteile in Alkoxy, Halo(gen)alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, N-Alkylsulfonylamino, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxyamino, Alkylaminosulfonylamino, Dialkylaminosulfonylamino, Alkenylamino, Alkynylamino, N-(Alkenyl)-N-(alkyl)-amino, N-(Alkynyl)-N-(alkyl)-amino, N-(Alkoxy)-N-(alkyl)-amino, N-(Alkenyl)-N-(alkoxy)-amino oder N-(Alkynyl)-N-(alkoxy)-amino können geradkettig oder verzweigt sein.

30 Das Präfix C_n-C_m- gibt die jeweilige Kohlenstoffzahl der Kohlenwasserstoffeinheit an. Sofern nicht anders angegeben tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome, insbesondere Fluoratome oder Chloratome.

Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Ferner bedeuten beispielsweise:

35 Alkyl sowie die Alkylteile beispielsweise in Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, N-Alkylsulfonylamino, Alkylaminosulfonylamino, Dialkylaminosulfonylamino, N-(Alkenyl)-N-(alkyl)-amino, N-(Alkynyl)-N-(alkyl)-amino, N-(Alkoxy)-N-(alkyl)-amino: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit einem oder mehr C-Atomen, z.B. 1 bis 2, 1 bis 4, oder 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, 40 Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpen-

tyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform steht Alkyl für kleine Alkylgruppen wie C₁-C₄-Alkyl. In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform steht Alkyl für größere Alkylgruppen wie C₅-C₆-Alkyl.

Halogenalkyl (auch als Haloalkyl bezeichnet): einen Alkylrest wie vorstehend genannt, dessen Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert sind, z.B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl und Nonafluorbutyl.

Cycloalkyl sowie die Cycloalkylteile beispielsweise in Cycloalkoxy oder Cycloalkylcarbonyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit drei oder mehr C-Atomen, z.B. 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Alkenyl sowie Alkenylteile beispielsweise in Alkenylamino, Alkenyloxy, N-(Alkenyl)-N-(alkyl)-amino, N-(Alkenyl)-N-(alkoxy)-amino: einfach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit zwei oder mehr C-Atomen, z. B. 2 bis 4, 2 bis 6 oder 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-but-

enyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

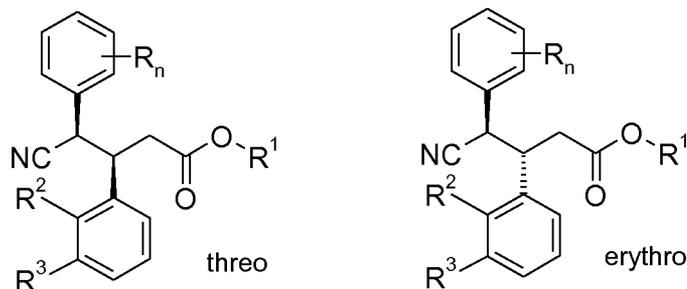
Cycloalkenyl: monocyclische, einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6, vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopenten-1-yl, Cyclopenten-3-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohexen-3-yl, Cyclohexen-4-yl.

Alkynyl sowie Alkynylteile beispielsweise in Alkinyloxy, Alkynylamino, N-(Alkynyl)-N-(alkyl)-amino oder N-(Alkynyl)-N-(alkoxy)-amino: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit zwei oder mehr C-Atomen, z. B. 2 bis 4, 2 bis 6, oder 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in beliebiger Position, z. B. C₂-C₆-Alkynyl wie Ethynyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

Alkoxy: Alkyl, wie vorstehend definiert, das über ein O-Atom gebunden ist: z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy, Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy oder 1-Ethyl-2-methylpropoxy.

5- oder 6-gliedriger Heterocyclus: eine cyclische Gruppe, die 5 oder 6 Ringatome aufweist wobei 1, 2, 3 oder 4 Ringatome Heteroatome sind, die ausgewählt sind aus O, S und N, wobei die cyclische Gruppe gesättigt, partiell ungesättigt oder aromatisch ist.

Die Verbindungen der Formel I enthalten zwei Chiralitätszentren und können, je nach Substitutionsmuster, ein oder mehrere weitere enthalten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können daher als reine Enantiomere oder Diastereomere oder als Enantiomeren- oder Diastereomeregemische vorliegen. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren als auch deren Gemische.



Die Verbindungen der Formel I können auch in Form der N-Oxide und/oder ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im Allgemeinen kommen die Salze derjenigen Kationen oder die
5 Säureadditionssalze derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen, beziehungsweise Anionen, die herbizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.

Es kommen als Kationen insbesondere Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Lithium, Natrium oder Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium oder Magnesium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink oder Eisen in Betracht. Ebenso kann als Kation Ammonium verwendet werden, wobei hier gewünschtenfalls ein bis vier Wasserstoffatome durch C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sein können, vorzugsweise Ammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-ylammonium,
10 Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Trimethylbenzylammonium. Als Ammoniumkation kommt auch das durch Alkylierung oder Arylierung quaternisierte Pyridin-Stickstoffatom der Formel I in Frage. Des Weiteren kommen Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium oder Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexafluorsilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen von C₁-C₄-Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat oder Trifluoracetat.
20

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Gruppen der Formel I.

In einer besonderen Ausführungsform haben die Variablen der Verbindungen der Formel I folgende Bedeutungen, wobei diese sowohl für sich allein betrachtet als auch
30 in Kombination miteinander besondere Ausgestaltungen der Verbindungen der Formel I darstellen:

In einer Ausführungsform der Verbindungen der Formel I steht der Index n für einen Wert von 0 bis 3, bevorzugt für 0 oder 1, insbesondere für 1. In einer weiteren Ausführung steht er für 0. Sofern mindestens eine Gruppe R vorliegt, steht sie bevorzugt in
35 den Positionen 3, 4 und/oder 5, insbesondere 3 oder 4. Sofern der Index n den Wert 2 hat, stehen die Gruppen R bevorzugt in Positionen 2,5 oder 3,4.

Ausführungen der Gruppe(n) R betreffen Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor.
40 Weitere Ausführungen der Gruppe(n) R betreffen Cyano oder Nitro, insbesondere Cyano.

Besonders bevorzugte Ausführungen der Gruppe R_n umfassen die folgenden:
3-F; 3,4-F₂; 3,5-F₂; 3,4,5-F₃; 3-F,4-Cl; 4-Cl; 4-F; 3-CN.

Bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^1 betreffen Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Cyano-
5 C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₈-Haloalkyl, ggf. subst. Z-Phenyl oder
NRⁱRⁱⁱ-C₁-C₄-alkyl, wobei Rⁱ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und Rⁱⁱ für Wasserstoff,
C₁-C₄-Alkyl oder C(=O)-R^A steht. Besonders bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^1
betreffen Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyanomethyl, Allyl, Propargyl, C₁-C₄-Haloalkyl ent-
haltend bevorzugt 1 bis 3 Halogenatome, Phenyl oder Benzyl, welche aromatischen
10 Gruppen teilweise oder vollständig substituiert sein können. Besonders bevorzugte
Ausführungen für R^1 umfassen die folgenden: H, CH₃, C₂H₅, CH₂CN, CH₂C≡CH,
CH₂CH₂F, CH₂CHF₂, CH₂CF₃, CH₂OCH₃.

Bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^2 betreffen Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-
15 Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, S(O)_mR^{bb}, NRⁱRⁱⁱ, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy. Be-
sonders bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^2 umfassen Halogen, CN, NO₂, CH₃,
CHF₂, CF₃, OCHF₂, OCF₃. Insbesondere bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^2 sind
ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod. Weiter besonders bevorzugt steht R^2 nicht
für Chlor.

20 Weiter besonders bevorzugt steht R^2 für Fluor.
Weiter besonders bevorzugt steht R^2 für Brom.
Weiter besonders bevorzugt steht R^2 für Jod.

Bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^3 betreffen Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-
25 Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, S(O)_mR^{bb}, NRⁱRⁱⁱ, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy. Be-
sonders bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^3 betreffen Halogen, CN, NO₂, CH₃,
CHF₂, CF₃, OCHF₂, OCF₃. Insbesondere bevorzugte Ausführungen der Gruppe R^3 sind
ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod. Weiter besonders bevorzugt steht R^3 nicht
für Chlor.

30 Weiter besonders bevorzugt steht R^3 für Fluor.
Weiter besonders bevorzugt steht R^3 für Brom.
Weiter besonders bevorzugt steht R^3 für Jod.

Insbesondere bevorzugt sind folgende Kombinationen von R^2 und R^3 :
35 2,3-F₂; 2-F,3-Cl; 2-F,3-Br; 2-F,3-CN; 2-F,3-NO₂; 2-F,3-CF₃; 2-F,3-OCH₃; 2-Cl,3-F.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen
zusammengestellten Verbindungen der Formel I bevorzugt. Die in den Tabellen für
einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unab-
40 hängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Aus-
gestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen R_n 3-CN bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen R_n 4-Cl bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen R_n 3-F bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

- 10 Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen R_n 4-F bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen R_n 3,4-F₂ bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen R_n 3,5-F₂ bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

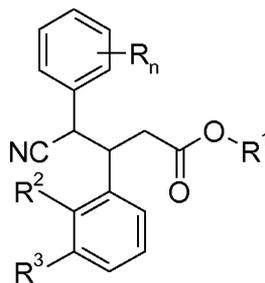
Tabelle 7

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen R_n 3-F,4-Cl bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen R_n 3,4,5-F₃ bedeutet und die Kombination von R^1 , R^2 und R^3 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A - Verbindungen der Formel I



Nr.	R ¹	R ²	R ³
A-1	H	F	F
A-2	H	F	Cl
A-3	H	F	Br
A-4	H	F	CN
A-5	H	F	NO ₂
A-6	H	F	CF ₃
A-7	H	F	OCH ₃
A-8	H	Cl	F

Nr.	R ¹	R ²	R ³
A-9	CH ₃	F	F
A-10	CH ₃	F	Cl
A-11	CH ₃	F	Br
A-12	CH ₃	F	CN
A-13	CH ₃	F	NO ₂
A-14	CH ₃	F	CF ₃
A-15	CH ₃	F	OCH ₃
A-16	CH ₃	Cl	F

Nr.	R ¹	R ²	R ³
A-17	C ₂ H ₅	F	F
A-18	C ₂ H ₅	F	Cl
A-19	C ₂ H ₅	F	Br
A-20	C ₂ H ₅	F	CN
A-21	C ₂ H ₅	F	NO ₂
A-22	C ₂ H ₅	F	CF ₃
A-23	C ₂ H ₅	F	OCH ₃
A-24	C ₂ H ₅	Cl	F
A-25	CH ₂ CN	F	F
A-26	CH ₂ CN	F	Cl
A-27	CH ₂ CN	F	Br
A-28	CH ₂ CN	F	CN
A-29	CH ₂ CN	F	NO ₂
A-30	CH ₂ CN	F	CF ₃
A-31	CH ₂ CN	F	OCH ₃
A-32	CH ₂ CN	Cl	F
A-33	CH ₂ C≡CH	F	F
A-34	CH ₂ C≡CH	F	Cl
A-35	CH ₂ C≡CH	F	Br
A-36	CH ₂ C≡CH	F	CN
A-37	CH ₂ C≡CH	F	NO ₂
A-38	CH ₂ C≡CH	F	CF ₃
A-39	CH ₂ C≡CH	F	OCH ₃
A-40	CH ₂ C≡CH	Cl	F
A-41	CH ₂ CH ₂ F	F	F
A-42	CH ₂ CH ₂ F	F	Cl
A-43	CH ₂ CH ₂ F	F	Br
A-44	CH ₂ CH ₂ F	F	CN
A-45	CH ₂ CH ₂ F	F	NO ₂

Nr.	R ¹	R ²	R ³
A-46	CH ₂ CH ₂ F	F	CF ₃
A-47	CH ₂ CH ₂ F	F	OCH ₃
A-48	CH ₂ CH ₂ F	Cl	F
A-49	CH ₂ CHF ₂	F	F
A-50	CH ₂ CHF ₂	F	Cl
A-51	CH ₂ CHF ₂	F	Br
A-52	CH ₂ CHF ₂	F	CN
A-53	CH ₂ CHF ₂	F	NO ₂
A-54	CH ₂ CHF ₂	F	CF ₃
A-55	CH ₂ CHF ₂	F	OCH ₃
A-56	CH ₂ CHF ₂	Cl	F
A-57	CH ₂ CF ₃	F	F
A-58	CH ₂ CF ₃	F	Cl
A-59	CH ₂ CF ₃	F	Br
A-60	CH ₂ CF ₃	F	CN
A-61	CH ₂ CF ₃	F	NO ₂
A-62	CH ₂ CF ₃	F	CF ₃
A-63	CH ₂ CF ₃	F	OCH ₃
A-64	CH ₂ CF ₃	Cl	F
A-65	CH ₂ OCH ₃	F	F
A-66	CH ₂ OCH ₃	F	Cl
A-67	CH ₂ OCH ₃	F	Br
A-68	CH ₂ OCH ₃	F	CN
A-69	CH ₂ OCH ₃	F	NO ₂
A-70	CH ₂ OCH ₃	F	CF ₃
A-71	CH ₂ OCH ₃	F	OCH ₃
A-72	CH ₂ OCH ₃	Cl	F

- Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerenmische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Sie eignen sich als solche oder als entsprechend formuliertes Mittel. Die herbiziden Mittel, die die Verbindung I, insbesondere die bevorzugten Ausgestaltungen davon, enthalten, bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

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

- 5 Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Avena sativa, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Brassica oleracea, Brassica nigra, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pistacia vera, Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Prunus armeniaca, Prunus cerasus, Prunus dulcis und prunus domestica, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Sinapis alba, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticale, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.
- 10
15
20

Der Begriff Kulturpflanzen schließt auch solche ein, die durch Züchtung, Mutagenese oder gentechnische Methoden verändert wurden. Gentechnisch veränderte Pflanzen sind Pflanzen, deren genetisches Material in einer Weise verändert worden ist, wie sie unter natürlichen Bedingungen durch Kreuzen, Mutationen oder natürliche Rekombination (d.h. Neuzusammenstellung der Erbinformation) nicht vorkommt. Dabei werden in der Regel ein oder mehrere Gene in das Erbgut der Pflanze integriert, um die Eigenschaften der Pflanze zu verbessern.

25

Der Begriff Kulturpflanzen umfasst somit auch Pflanzen, die durch züchterische und gentechnische Maßnahmen eine Toleranz gegen bestimmter Herbizidklassen, wie Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase (HPPD)-Inhibitoren, Acetolactat-Synthase (ALS)-Inhibitoren, wie z. B. Sulfonylharnstoffe (EP-A 257 993, US 5,013,659) oder Imidazolinone (siehe z. B. US 6,222,100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), Enolpyruvylshikimat-3-Phosphat-Synthase (EPSPS)-Inhibitoren wie z. B. Glyphosat (siehe z. B. WO 92/00377), Glutaminsynthetase (GS)-Inhibitoren wie z. B. Glufosinat (siehe z. B. EP-A 242 236, EP-A 242 246) oder Oxynil-Herbizide (siehe z. B. US 5,559,024) erworben haben.

30
35

Mit Hilfe klassischer Züchtungsmethoden (Mutagenese) wurden zahlreiche Kulturpflanzen, z. B. Clearfield®-Raps, erzeugt, die eine Toleranz gegen Imidazolinone, z. B. Imazamox, haben. Mit Hilfe gentechnischer Methoden wurden Kulturpflanzen, wie So-

40

ja, Baumwolle, Mais, Rüben und Raps, erzeugt, die resistent gegen Glyphosat oder Glufosinat sind, erzeugt, welche unter den Handelsnamen RoudupReady® (Glyphosat) und Liberty Link® (Glufosinat) erhältlich sind.

Der Begriff Kulturpflanzen umfasst somit auch Pflanzen, die mit Hilfe gentechnischer Maßnahmen ein oder mehrere Toxine, z. B. solche aus dem Bakterienstamm *Bacillus* ssp., produzieren. Toxine, die durch solche gentechnisch veränderten Pflanzen hergestellt werden, umfassen z. B. insektizide Proteine von *Bacillus* spp., insbesondere von *B. thuringiensis*, wie die Endotoxine Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1, Cry9c, Cry34Ab1 oder Cry35Ab1; oder vegetative insektizide Proteine (VIPs), z. B. VIP1, VIP2, VIP3, oder VIP3A; insektizide Proteine von Nematodenkolonisierenden Bakterien, z. B. *Photorhabdus* spp. oder *Xenorhabdus* spp.; Toxine aus tierischen Organismen, z. B. Wespen-, Spinnen- oder Skorpionstoxine; pilzliche Toxine, z. B. aus Streptomyceten; pflanzliche Lektine, z. B. aus Erbse oder Gerste; Agglutinine; Proteinase-Inhibitoren, z. B. Trypsin-Inhibitoren, Serinprotease-Inhibitoren, Patatin, Cystatin oder Papain-Inhibitoren; Ribosomen-inaktivierende Proteine (RIPs), z. B. Ricin, Mais-RIP, Abrin, Luffin, Saporin oder Bryodin; Steroid-metabolisierende Enzyme, z. B. 3-Hydroxysteroid-Oxidase, Ecdysteroid-IDP-Glycosyl-Transferase, Cholesterinoxidase, Ecdyson-Inhibitoren oder HMG-CoA-Reduktase; Ionenkanalblocker, z. B. Inhibitoren von Natrium- oder Calciumkanälen; Juvenilhormon-Esterase; Rezeptoren für das diuretischen Hormon (Helicokininrezeptoren); Stilbensynthase, Bibenzylsynthase, Chitinasen und Glucanasen. Diese Toxine können in den Pflanzen auch als Prätoxine, Hybridproteine, verkürzte oder anderweitig modifizierte Proteine produziert werden. Hybridproteine zeichnen sich durch eine neue Kombination von verschiedenen Proteindomänen aus (siehe z. B. WO 2002/015701). Weitere Beispiele für derartige Toxine oder gentechnisch veränderte Pflanzen, die diese Toxine produzieren sind in EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/018810 und WO 03/052073 offenbart. Die Methoden zur Herstellung dieser gentechnisch veränderten Pflanzen sind dem Fachmann bekannt und z. B. in den oben erwähnten Publikationen dargelegt. Zahlreiche der zuvor genannten Toxine verleihen den Pflanzen, die diese produzieren, eine Toleranz gegen Schädlinge aus allen taxonomischen Arthropodenklassen, insbesondere gegen Käfer (Coeleropta), Zweiflügler (Diptera) und Schmetterlinge (Lepidoptera) und gegen Nematoden (Nematoda).

Gentechnisch veränderte Pflanzen, die ein oder mehrere Gene, die für insektizide Toxine kodieren, produzieren sind z. B. in den oben erwähnten Publikationen beschrieben und zum Teil kommerziell erhältlich, wie z. B. YieldGard® (Maissorten, die das Toxin Cry1Ab produzieren), YieldGard® Plus (Maissorten, die die Toxine Cry1Ab und Cry3Bb1 produzieren), Starlink® (Maissorten, die das Toxin Cry9c produzieren), Herculex® RW (Maissorten, die die Toxine Cry34Ab1, Cry35Ab1 und das Enzym Phosphinothricin-N-Acetyltransferase [PAT] produzieren); NuCOTN® 33B (Baumwollsorten, die das Toxin Cry1Ac produzieren), Bollgard® I (Baumwollsorten, die das Toxin Cry1Ac produzieren), Bollgard® II (Baumwollsorten, die die Toxine Cry1Ac und Cry2Ab2 produzieren); VIPCOT® (Baumwollsorten, die ein VIP-Toxin produzieren);

NewLeaf® (Kartoffelsorten, die das Toxin Cry3A produzieren); Bt-Xtra®, NatureGard®, KnockOut®, BiteGard®, Protecta®, Bt11 (z. B. Agrisure® CB) und Bt176 von Syngenta Seeds SAS, Frankreich, (Maissorten, die das Toxin Cry1Ab und das PAT-Enzym produzieren), MIR604 von Syngenta Seeds SAS, Frankreich (Maissorten, die eine modifizierte Version des Toxins Cry3A produzieren, siehe hierzu WO 03/018810), MON 863 von Monsanto Europe S.A., Belgien (Maissorten, die das Toxin Cry3Bb1 produzieren), IPC 531 von Monsanto Europe S.A., Belgien (Baumwollsorten, die eine modifizierte Version des Toxins Cry1Ac produzieren) und 1507 von Pioneer Overseas Corporation, Belgien (Maissorten, die das Toxin Cry1F und das PAT-Enzym produzieren).

Der Begriff Kulturpflanzen umfasst somit auch Pflanzen, die mit Hilfe gentechnischer Maßnahmen ein oder mehrere Proteine produzieren, die eine erhöhte Resistenz oder Widerstandsfähigkeit gegen bakterielle, virale oder pilzliche Pathogene bewirken, wie z. B. sogenannte Pathogenesis-related-Proteine (PR-Proteine, siehe EP-A 392 225), Resistenzproteine (z. B. Kartoffelsorten, die zwei Resistenzgene gegen *Phytophthora infestans* aus der mexikanischen Wildkartoffel *Solanum bulbocastanum* produzieren) oder T4-Lysozym (z. B. Kartoffelsorten, die durch die Produktion dieses Proteins resistent gegen Bakterien wie *Erwinia amylovora* ist).

Der Begriff Kulturpflanzen umfasst somit auch Pflanzen, deren Produktivität mit Hilfe gentechnischer Methoden verbessert wurde, indem z. B. die Ertragsfähigkeit (z. B. Biomasse, Kornertrag, Stärke-, Öl- oder Proteingehalt), die Toleranz gegenüber Trockenheit, Salz oder anderen begrenzenden Umweltfaktoren oder die Widerstandsfähigkeit gegenüber Schädlingen und pilzlichen, bakteriellen und viralen Pathogenen gesteigert wird.

Der Begriff Kulturpflanzen umfasst auch Pflanzen, deren Inhaltsstoffe insbesondere zur Verbesserung der menschlichen oder tierischen Ernährung mit Hilfe gentechnischer Methoden verändert wurden, indem z. B. Ölpflanzen gesundheitsfördernde langkettige Omega-3-Fettsäuren oder einfach ungesättigte Omega-9-Fettsäuren (z. B. Nexera®-Raps) produzieren.

Der Begriff Kulturpflanzen umfasst auch Pflanzen, die zur verbesserten Produktion von Rohstoffen mit Hilfe gentechnischer Methoden verändert wurden, indem z. B. der Amylopektin-Gehalt von Kartoffeln (Amflora®-Kartoffel) erhöht wurde.

Des Weiteren wurde gefunden, dass die Verbindungen der Formel I auch zur Defoliation und/oder Desikkation von Pflanzenteilen geeignet ist, wofür Kulturpflanzen wie Baumwolle, Kartoffel, Raps, Sonnenblume, Sojabohne oder Ackerbohnen, insbesondere Baumwolle, in Betracht kommen. Diesbezüglich wurden Mittel zur Desikkation und /oder Defoliation von Pflanzen, Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen mit der Verbindungen der Formel I gefunden.

Als Desikkantien eignen sich die Verbindungen der Formel I insbesondere zur Austrocknung der oberirdischen Teile von Kulturpflanzen wie Kartoffel, Raps, Sonnenblume und Sojabohne aber auch Getreide. Damit wird ein vollständig mechanisches Beernten dieser wichtigen Kulturpflanzen ermöglicht.

Von wirtschaftlichem Interesse ist ferner die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Zitrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d.h., die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht- oder Blatt- und Sprossenteil der Pflanzen ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen, insbesondere Baumwolle, wesentlich.

Außerdem führt die Verkürzung des Zeitintervalls, in dem die einzelnen Baumwollpflanzen reif werden, zu einer erhöhten Qualität der Faser nach der Ernte.

10

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wässrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Gießen oder Behandlung des Saatgutes bzw. Mischen mit dem Saatgut angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die herbiziden Mittel enthalten eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsstoffe.

Beispiele für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel sind inerte Hilfsstoffe, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Stoffe (wie Dispergiermittel Schutzkolloide, Emulgatoren, Netzmittel und Haftmittel), organische und anorganische Verdicker, Bakterizide, Frostschutzmittel, Entschäumer ggf. Farbstoffe und für Saatgutformulierungen Kleber.

Beispiele für Verdicker (d.h. Verbindungen, die der Formulierung ein modifiziertes Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand) sind Polysaccharide wie Xanthan Gum (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) sowie organische und anorganische Schichtmineralien wie Attaclay® (Firma Engelhardt).

Beispiele für Antischaummittel sind Silikonemulsionen (wie z.Bsp. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, Salze von Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische.

Bakterizide können zur Stabilisierung der wässrigen Herbizid-Formulierung zugesetzt werden. Beispiele für Bakterizide sind Bakterizide basierend auf Diclorophen und Benzylalkoholhemiformal (Proxel® der Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas) sowie Isothiazolinonderivaten wie Alkylisothiazolinonen und Benzisothiazolinonen (Acticide MBS der Fa. Thor Chemie)

Beispiele für Frostschutzmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Harnstoff oder Glycerin.

Beispiele für Farbmittel sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farbstoffe. Als Beispiele genannt seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112 und C.I. Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe, sowie pigment blue 15:4, pigment blue 15:3, pigment blue 15:2, pigment blue 15:1, pigment blue 80, pigment yellow 1, pigment yellow 13, pigment red 112, pigment red 48:2, pigment red 48:1, pigment red 57:1, pigment red 53:1, pigment orange 43, pigment orange 34, pigment orange 5, pigment green 36, pigment green 7, pigment white 6, pigment brown 25, basic violet 10, basic violet 49, acid red 51, acid red 52, acid red 14, acid blue 9, acid yellow 23, basic red 10, basic red 108.

10 Beispiele für Kleber sind Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.

Als inerte Zusatzstoffe kommen beispielsweise in Betracht:

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

20 Wasser.

Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

25

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien, Netz-, Haft-, Dispergier- sowie Emulgiermittel) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Ligninsulfonsäuren (z.B. Borrespers-Typen, Borregaard), Phenolsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren (Morwet-Typen, Akzo Nobel) und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure (Nekal-Typen, BASF SE), sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablauge sowie Proteine, denaturierte Proteine, Polysaccharide (z.B. Methylcellulose), hydrophob modifizierte Stärken, Polyvinylalkohol (Mowiol typen Clariant), Polycarboxylate (BASF SE, Sokalan-Typen), Polyalkoxylate, Polyvinylamin (BASF SE, Lupamin-

30

35

40

Typen), Polyethylenimin (BASF SE, Lupasol-Typen) , Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere in Betracht.

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

5 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden.

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

15 Die Konzentrationen der Verbindungen der Formel I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, mindestens eines Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate

25 10 Gew.-Teile Wirkstoff werden mit 90 Gew.-Teilen Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff. Man erhält auf diese Weise eine Formulierung mit 10 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

B Dispergierbare Konzentrate

30 20 Gew.-Teile Wirkstoff werden in 70 Gew.-Teilen Cyclohexanon unter Zusatz von 10 Gew.-Teilen eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion. Der Wirkstoffgehalt beträgt 20 Gew.-%

C Emulgierbare Konzentrate

35 15 Gew.-Teile Wirkstoff werden in 75 Gew.-Teilen eines organischen Lösungsmittels (z.B. Alkylaromaten)-unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat 15 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

D Emulsionen

40 25 Gew.-Teile Wirkstoff werden in 35 Gew.-Teilen eines organischen Lösungsmittels (z.B. Alkylaromaten) unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (z.B. Ultraturax) in 30 Gew.-Teile Wasser gegeben und zu einer homogenen Emulsion

gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat einen Wirkstoffgehalt von 25 Gew.-%.

E Suspensionen

20 Gew.-Teile Wirkstoff werden unter Zusatz von 10 Gew.-Teilen Dispergier- und
5 Netzmitteln und 70 Gew.-Teilen Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs. Der Wirkstoffgehalt in der Formulierung beträgt 20 Gew.-% .

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate

10 50 Gew.-Teile Wirkstoff werden unter Zusatz von 50 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs. Die Formulierung hat einen Wirkstoffgehalt von 50 Gew.-%.

15 G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver

75 Gew.-Teile Wirkstoff werden unter Zusatz von 25 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs. Der Wirkstoffgehalt der Formulierung beträgt 75 Gew.-%.

20 H Gelformulierungen

In einer Kugelmühle werden 20 Gew.-Teile Wirkstoff, 10 Gew.-Teile Dispergiermittel, 1 Gew.-Teil Geliermittel und 70 Gew.-Teile Wasser oder eines organischen Lösungsmittels zu einer feinen Suspension vermahlen. Bei der Verdünnung mit Wasser ergibt sich eine stabile Suspension mit 20 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

25

2. Produkte für die Direktapplikation

I Stäube

5 Gew.-Teile Wirkstoff werden fein gemahlen und mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel mit 5 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

30 J Granulate (GR, FG, GG, MG)

0,5 Gew.-Teile Wirkstoff werden fein gemahlen und mit 99,5 Gewichtsteilen Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation mit 0,5 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

35 K ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile Wirkstoff werden in 90 Gew.-Teilen eines organischen Lösungsmittels z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation mit 10 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

40 Die Applikation der Verbindungen I oder der sie enthaltenden herbiziden Mittel kann im Vorauf-, im Nachaufverfahren oder zusammen mit dem Saatgut einer Kulturpflanze erfolgen. Es besteht auch die Möglichkeit, die herbiziden Mittel bzw. Wirkstoffe

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

In einer weiteren Ausführungsform kann die Applikation der Verbindungen der Formel I bzw. der herbiziden Mittel durch Behandlung von Saatgut erfolgen.

Die Behandlung von Saatgut umfasst im Wesentlichen alle dem Fachmann geläufigen Techniken (seed dressing, seed coating, seed dusting, seed soaking, seed film coating, seed multilayer coating, seed encrusting, seed dripping, und seed pelleting) basierend auf den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bzw. daraus hergestellten Mitteln. Hierbei können die herbiziden Mittel verdünnt oder unverdünnt aufgetragen werden.

Der Begriff Saatgut umfasst Saatgut aller Arten, wie z.B. Körner, Samen, Früchte, Knollen, Stecklinge und ähnliche Formen. Bevorzugt beschreibt der Begriff Saatgut hier Körner und Samen.

Als Saatgut kann Saatgut der oben erwähnten Nutzpflanzen aber auch das Saatgut transgener oder durch herkömmliche Züchtungsmethoden erhaltener Pflanzen eingesetzt werden.

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0.001 bis 3.0, vorzugsweise 0.01 bis 1.0 kg/ha aktive Substanz (a. S.). Zur Saatgutbehandlung werden die Verbindungen I üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 10 kg pro 100 kg Saatgut eingesetzt.

Es kann auch von Vorteil sein, die Verbindungen der Formel I in Kombination mit Safenern zu verwenden. Safener sind chemische Verbindungen, die Schaden an Nutzpflanzen verhindern oder reduzieren, ohne die herbizide Wirkung der Verbindungen der Formel I auf unerwünschte Pflanzen wesentlich zu beeinflussen. Sie können sowohl vor der Aussaat (beispielsweise bei Saatgutbehandlungen, bei Stecklingen oder Setzlingen) als auch im Vor- oder Nachauflauf der Nutzpflanze verwendet werden. Die Safener und die Verbindungen der Formel I können gleichzeitig oder nacheinander verwendet werden. Geeignete Safener sind beispielsweise (Chinolin-8-oxy)essigsäuren, 1-Phenyl-5-haloalkyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäuren, 1-Phenyl-4,5-dihydro-5-alkyl-1H-pyrazol-3,5-dicarbonsäuren, 4,5-Dihydro-5,5-diaryl-3-isoxazolcarbonsäuren, Dichloroacetamide, alpha-Oximinophenylacetonitrile, Acetophenonoxime, 4,6-Dihalo-2-phenylpyrimidine, N-[[4-(Aminocarbonyl)phenyl]sulfonyl]-2-benzoesäureamide, 1,8-Naphthalsäureanhydrid, 2-Halo-4-(haloalkyl)-5-thiazolcarbonsäuren, Phosphorthiolate und N-Alkyl-O-phenylcarbamate sowie ihre landwirtschaftlich brauchbaren Salze, und

vorausgesetzt sie haben eine Säurefunktion, ihre landwirtschaftlich brauchbaren Derivate, wie Amide, Ester und Thioester.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen oder mit Safenern gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Amino-5 triazole, Anilide, Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-(Hetaroyl/Aroyl)-1,3-cyclohexandione, Heteroaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF₃-Phenyl-10 derivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexenonoximetherderivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-15 Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenylelessigsäure und deren Derivate, 2-Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide, Uracile sowie Phenylpyrazoline und Isoxazoline und deren Derivate in Betracht. 20

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden oder auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit 25 mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch weitere Additive wie nicht phytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Beispiele für Herbizide, die in Kombination mit den Pyridinverbindungen der Formel I gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind:

30 b1) aus der Gruppe der Lipid-Biosynthese-Inhibitoren:

Alloxydim, Alloxydim-natrium, Butoxydim, Clethodim, Clodinafop, Clodinafop-propargyl, Cycloxydim, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, Diclofop, Diclofop-methyl, Fenoxaprop, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P, Fenoxaprop-P-ethyl, Fluazifop, Fluazifop-butyl, Fluazifop-P, Fluazifop-P-butyl, Haloxyfop, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-P, Haloxyfop-P-methyl, Metamifop, Pinoxaden, Profoxydim, Propaquizafop, Quizalofop, Quizalofop-ethyl, Quizalofop-tefuryl, Quizalofop-P, Quizalofop-P-ethyl, Quizalofop-P-tefuryl, Sethoxydim, Tepraloxydim, Tralkoxydim, Benfuresat, Butylat, Cycloat, Dalapon, Dimepiperat, EPTC, Esprocarb, Ethofumesat, Flupropanat, Molinat, Orbencarb, Pebulat, Prosulfocarb, TCA, Thiobencarb, Tiocarbazil, Triallat und Vernolat; 35

40 b2) aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren:

Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron, Bensulfuron-methyl, Bispyribac, Bispyribac-natrium, Chlorimuron, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cloransulam,

Cloransulam-methyl, Cyclosulfamuron, Diclosulam, Ethametsulfuron, Ethametsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Florasulam, Flucarbazon, Flucarbazon-natrium, Flucetosulfuron, Flumetsulam, Flupyrsulfuron, Flupyrsulfuron-methyl-natrium, Foramsulfuron, Halosulfuron, Halosulfuron-methyl, Imazamethabenz, Imazamethabenz-
 5 methyl, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Iodosulfuron-methyl-natrium, Mesosulfuron, Metosulam, Metsulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Orthosulfamuron, Oxasulfuron, Penoxsulam, Primisulfuron, Primisulfuron-methyl, Propoxycarbazon, Propoxycarbazon-natrium, Prosulfuron, Pyrazosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Pyribenzoxim, Pyrimisulfan, Pyrifthalid, Pyriminobac,
 10 Pyriminobac-methyl, Pyriothiobac, Pyriothiobac-natrium, Pyroxsulam, Rimsulfuron, Sulfometuron, Sulfometuron-methyl, Sulfosulfuron, Thiencarbazon, Thiencarbazon-methyl, Thifensulfuron, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron, Tribenuron-methyl, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron, Triflusulfuron-methyl und Tritosulfuron;

b3) aus der Gruppe der Photosynthese-Inhibitoren:

15 Ametryn, Amicarbazon, Atrazin, Bentazon, Bentazon-natrium, Bromacil, Bromofenoxim, Bromoxynil und seine Salze und Ester, Chlorobromuron, Chloridazon, Chlorotoluron, Chloroxuron, Cyanazin, Desmedipham, Desmetryn, Dimefuron, Dimethametryn, Diquat, Diquat-dibromid, Diuron, Fluometuron, Hexazinon, Ioxynil und seine Salze und Ester, Isoproturon, Isouron, Karbutilat, Lenacil, Linuron, Metamitron, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metoxuron, Metribuzin, Monolinuron, Neburon, Paraquat, Paraquat-dichlorid, Paraquat-dimetilsulfat, Pentanochlor, Phenmedipham, Phenmedipham-ethyl, Prometon, Prometryn, Propanil, Propazin, Pyridafol, Pyridat, Siduron, Simazin, Simetryn, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazin, Terbutryn, Thidiazuron und Trietazin;

25 b4) aus der Gruppe der Protoporphyrinogen-IX-Oxidase-Inhibitoren:

Acifluorfen, Acifluorfen-natrium, Azafenidin, Bencarbazon, Benzfendizon, Bifenox, Butafenacil, Carfentrazon, Carfentrazon-ethyl, Chlomethoxyfen, Cinidon-ethyl, Fluazolat, Flufenpyr, Flufenpyr-ethyl, Flumiclorac, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Fluoroglycofen, Fluoroglycofen-ethyl, Fluthiacet, Fluthiacet-methyl, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Pentoxazon, Profluazol, Pyraclonil, Pyraflufen, Pyraflufen-ethyl, Saflufenacil, Sulfentrazon, Thidiazimin, 2-Chlor-5-[3,6-dihydro-3-methyl-2,6-dioxo-4-(trifluormethyl)-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluor-N-[(isopropyl)methylsulfamoyl]benzamid (B-1; CAS 372137-35-4), [3-[2-Chlor-4-fluor-5-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-3-yl)phenoxy]-2-pyridyloxy]essigsäure-
 30 ethylester (B-2; CAS 353292-31-6), N-Ethyl-3-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenoxy)-5-methyl-1H-pyrazol-1-carboxamid (B-3; CAS 452098-92-9), N-Tetrahydrofurfuryl-3-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenoxy)-5-methyl-1H-pyrazol-1-carboxamid (B-4; CAS 915396-43-9), N-Ethyl-3-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenoxy)-5-methyl-1H-pyrazol-1-carboxamid (B-5; CAS 452099-05-7) und N-Tetrahydrofurfuryl-3-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenoxy)-5-methyl-1H-pyrazol-1-carboxamid (B-6; CAS 452100-03-7);
 40

b5) aus der Gruppe der Bleacher-Herbizide:

Aclonifen, Amitrol, Bflubutamid, Benzobicyclon, Benzofenap, Clomazon, Diflufenican, Fluridon, Flurochloridon, Flurtamon, Isoxaflutol, Mesotrion, Norflurazon, Picolinafen, Pyrasulfutol, Pyrazolynat, Pyrazoxyfen, Sulcotrion, Tefuryltrion, Tembotrion, Topramezon, 4-Hydroxy-3-[[2-[(2-methoxyethoxy)methyl]-6-(trifluormethyl)-3-pyridyl]carbonyl]bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one (B-7; CAS 352010-68-5) und 4-(3-Trifluormethylphenoxy)-2-(4-trifluormethylphenyl)pyrimidin (B-8; CAS 180608-33-7);

b6) aus der Gruppe der EPSP-Synthase-Inhibitoren:

Glyphosat, Glyphosat-isopropylammonium und Glyphosat-trimesium (Sulfosat);

b7) aus der Gruppe der Glutamin-Synthase-Inhibitoren:

10 Bilanaphos (Bialaphos), Bilanaphos-natrium, Glufosinat und Glufosinat-ammonium;

b8) aus der Gruppe der DHP-Synthase-Inhibitoren: Asulam;

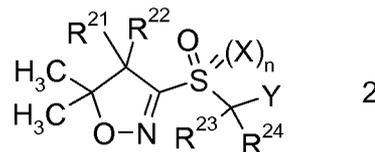
b9) aus der Gruppe der Mitose-Inhibitoren:

15 Amiprophos, Amiprophos-methyl, Benfluralin, Butamiphos, Butralin, Carbetamid, Chlorpropham, Chlorthal, Chlorthal-dimethyl, Dinitramin, Dithiopyr, Ethalfluralin, Fluchloralin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamin, Propham, Propyzamid, Tebutam, Thiazopyr und Trifluralin;

b10) aus der Gruppe der VLCFA-Inhibitoren:

20 Acetochlor, Alachlor, Anilofos, Butachlor, Cafenstrol, Dimethachlor, Dimethanamid, Dimethenamid-P, Diphenamid, Fentrazamid, Flufenacet, Mefenacet, Metazachlor, Metolachlor, Metolachlor-S, Naproanilid, Napropamid, Pethoxamid, Piperophos, Pretilachlor, Propachlor, Propisochlor, Pyroxasulfon (KIH-485) und Thenylchlor;

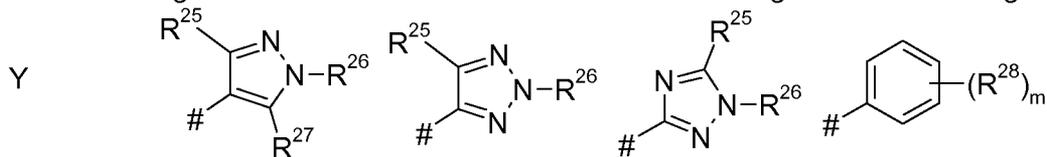
Verbindungen der Formel 2:



worin die Variablen folgende Bedeutungen haben:

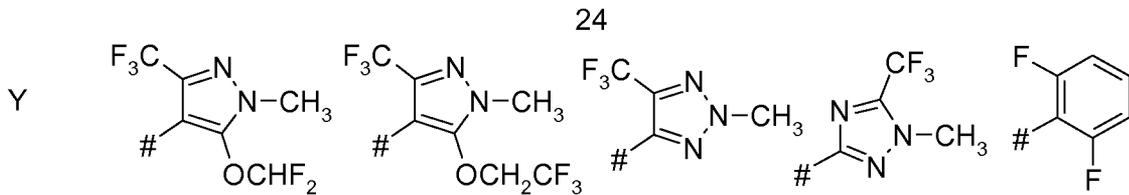
25 Y Phenyl oder 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie eingangs definiert, welche durch eine bis drei Gruppen R^{aa} substituiert sein können; R²¹, R²², R²³, R²⁴ H, Halogen, oder C₁-C₄-Alkyl; X O oder NH; n 0 oder 1.

Verbindungen der Formel 2 weisen insbesondere die folgenden Bedeutungen auf:



30 wobei # die Bindung zu dem Molekülgerüst bedeutet; und R²¹, R²², R²³, R²⁴ H, Cl, F oder CH₃; R²⁵ Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Haloalkyl; R²⁶ C₁-C₄-Alkyl; R²⁷ Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Haloalkoxy; R²⁸ H, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder C₁-C₄-Haloalkoxy; m 0, 1, 2 oder 3; X Sauerstoff; n 0 oder 1.

35 Bevorzugte Verbindungen der Formel 2 weisen folgende Bedeutungen auf:



R²¹ H; R²², R²³ F; R²⁴ H oder F; X Sauerstoff; n 0 oder 1.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel 2 sind:

- 3-[5-(2,2-Difluor-ethoxy)-1-methyl-3-trifluormethyl-1H-pyrazol-4-ylmethansulfonyl]-4-fluor-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol (2-1); 3-[[5-(2,2-Difluor-ethoxy)-1-methyl-3-trifluormethyl-1H-pyrazol-4-yl]-fluor-methansulfonyl]-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol (2-2); 4-(4-Fluor-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol-3-sulfonylmethyl)-2-methyl-5-trifluormethyl-2H-[1,2,3]triazol (2-3); 4-[(5,5-Dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol-3-sulfonyl)-fluor-methyl]-2-methyl-5-trifluormethyl-2H-[1,2,3]triazol (2-4); 4-(5,5-Dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol-3-sulfonylmethyl)-2-methyl-5-trifluormethyl-2H-[1,2,3]triazol (2-5); 3-[[5-(2,2-Difluor-ethoxy)-1-methyl-3-trifluormethyl-1H-pyrazol-4-yl]-difluor-methansulfonyl]-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol (2-6); 4-[(5,5-Dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol-3-sulfonyl)-difluor-methyl]-2-methyl-5-trifluormethyl-2H-[1,2,3]triazol (2-7); 3-[[5-(2,2-Difluor-ethoxy)-1-methyl-3-trifluormethyl-1H-pyrazol-4-yl]-difluor-methansulfonyl]-4-fluor-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol (2-8); 4-[Difluor-(4-fluor-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-isoxazol-3-sulfonyl)-methyl]-2-methyl-5-trifluormethyl-2H-[1,2,3]triazol (2-9);

b11) aus der Gruppe der Cellulose-Biosynthese-Inhibitoren:

Chlorthiamid, Dichlobenil, Flupoxam und Isoxaben;

b12) aus der Gruppe der Entkoppler-Herbizide:

- 20 Dinoseb, Dinoterb und DNOC und seine Salze;

b13) aus der Gruppe der Auxin-Herbizide:

- 2,4-D und seine Salze und Ester, 2,4-DB und seine Salze und Ester, Aminopyralid und seine Salze wie Aminopyralid-tris(2-hydroxypropyl)ammonium und seine Ester, Benazolin, Benazolin-ethyl, Chloramben und seine Salze und Ester, Clomeprop, Clopyralid und seine Salze und Ester, Dicamba und seine Salze und Ester, Dichlorprop und seine Salze und Ester, Dichlorprop-P und seine Salze und Ester, Fluroxypyr, Fluroxypyr-butometyl, Fluroxypyr-meptyl, MCPA und seine Salze und Ester, MCPA-thioethyl, MCPB und seine Salze und Ester, Mecoprop und seine Salze und Ester, Mecoprop-P und seine Salze und Ester, Picloram und seine Salze und Ester, Quinclorac, Quinmerac, TBA (2,3,6) und seine Salze und Ester, Triclopyr und seine Salze und Ester, und 5,6-Dichlor-2-cyclopropyl-4-pyrimidincarbonsäure (B-9; CAS 858956-08-8) und seine Salze und Ester;

b14) aus der Gruppe der Auxin-Transport-Inhibitoren: Diflufenzopyr, Diflufenzopyr-natrium, Naptalam und Naptalam-natrium;

- 35 b15) aus der Gruppe der sonstigen Herbizide: Bromobutid, Chlorflurenol, Chlorflurenol-methyl, Cinmethylin, Cumyluron, Dalapon, Dazomet, Difenzoquat, Difenzoquat-metilsulfate, Dimethipin, DSMA, Dymron, Endothal und seine Salze, Etobenzanid, Flamprop, Flamprop-isopropyl, Flamprop-methyl Flamprop-M-isopropyl, Flamprop-M-methyl, Flurenol, Flurenol-butyl, Flurprimidol, Fosamin, Fosamine-ammonium, Indanofan, Maleinsäure-hydrazid, Mefluidid, Metam, Methylazid, Methylbromid, Methyl-dym-
- 40

ron, Methyljodid, MSMA, Ölsäure, Oxaziclomefon, Pelargonsäure, Pyributicarb, Quinoclammin, Triaziflam, Tridiphan und 6-Chlor-3-(2-cyclopropyl-6-methylphenoxy)-4-pyridazinol (B-10; CAS 499223-49-3) und seine Salze und Ester.

Beispiele für bevorzugte Safener C sind Benoxacor, Cloquintocet, Cyometrinil, Cyprosulfamid, Dichlormid, Dicyclonon, Dietholate, Fenchlorazol, Fenclorim, Flurazol, Fluroxofenim, Furilazol, Isoxadifen, Mefenpyr, Mephenat, Naphthalsäureanhydrid, Oxabetrinil, 4-(Dichloracetyl)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decan (B-11; MON4660, CAS 71526-07-3) und 2,2,5-Trimethyl-3-(dichloracetyl)-1,3-oxazolidin (B-12; R-29148, CAS 52836-31-4). Die Wirkstoffe der Gruppen b1) bis b15) und die Safener C sind bekannte Herbizide und Safener, siehe z. B. The Compendium of Pesticide Common Names (http://www.alanwood.net/pesticides/); B. Hock, C. Fedtke, R. R. Schmidt, Herbizide, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995. Weitere herbizide Wirkstoffe sind aus WO 96/26202, WO 97/41116, WO 97/41117, WO 97/41118, WO 01/83459 und WO 2008/074991 sowie aus W. Krämer et al. (ed.) "Modern Crop Protection Compounds", Vol. 1, Wiley VCH, 2007 und der darin zitierten Literatur bekannt.

Die Verbindungen I und die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch eine pflanzenstärkende Wirkung aufweisen. Sie eignen sich daher zu Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen, wie Schadpilze, aber auch Viren und Bakterien. Unter pflanzenstärkenden (resistenz-induzierenden) Stoffen sind in diesem Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von behandelten Pflanzen so zu stimulieren, dass diese bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Die Verbindungen I können eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch unerwünschte Mikroorganismen zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im Allgemeinen auf 1 bis 28 Tage, vorzugsweise 1 bis 14 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Verbindungen I bzw. nach Behandlung des Saatguts, auf bis zu 9 Monate nach Aussaat.

Die Verbindungen I und die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages.

Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Im Folgenden wird die Herstellung von Pyridinverbindungen der Formel I anhand von Beispielen erläutert ohne dabei den Gegenstand der vorliegenden Erfindung auf die gezeigten Beispiele zu begrenzen.

Synthesebeispiele

40

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer

Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

- Die Charakterisierung der im Folgenden gezeigten Produkte erfolgte durch Bestimmung des Schmelzpunktes, durch NMR-Spektroskopie oder anhand der durch HPLC-MS-Spektrometrie ermittelten Massen ($[m/z]$) oder Retentionszeit (RT; [min.]).

[HPLC-MS = High Performance Liquid Chromatographie kombiniert mit Massenspektrometrie; HPLC-Säule:

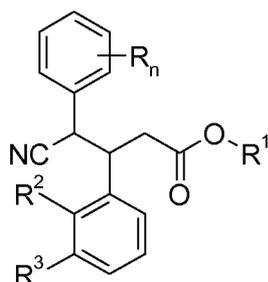
- 10 RP-18 Säule (Chromolith Speed ROD von Merck KgaA, Deutschland), 50*4,6 mm; Eluent: Acetonitril + 0,1 % Trifluoressigsäure (TFA)/ Wasser + 0,1 % TFA, mit einem Gradienten von 5 : 95 bis 100 : 0 in 5 Minuten bei 40°C, Flussrate 1,8 ml/min. MS: Quadrupol Elektrospray-Ionisation, 80 V (Positiv-Modus).]

- 15 I. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von 3-(3-Chlor-2-fluor-phenyl)-4-cyano-4-(4-fluor-phenyl)-buttersäuremethylester [I-46]

- Zu einer Lösung von 52,5 mg 3-(3-Chlor-2-fluor-phenyl)-acrylsäuremethylester in THF wurden 0,33 g 4-Fluorphenylacetonitril unter Schutzgas (Ar) zugegeben. Nach 5 min wurden 0,42 ml 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 d bei 50°C gerührt. Anschließend wurde Ethylacetat hinzugefügt und die Reaktionsmischung mit gesätt. NH_4Cl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rückstand wurde nach Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan:Ethylacetat 10:1-4:1) 25 60 mg der Titelverbindung (threo/erythro-Verhältnis 3:1) erhalten.

Tabelle I: Verbindungen der Formel I:



Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-1	4-F	CH ₃	F	CF ₃	3,739 / 330 [M+H] ⁺
I-2	4-F	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,785 / 369 [M+23] ⁺
I-3	3-F,4-Cl	CH ₃	F	F	3,516 / 369 [M+H] ⁺
I-4	3-F,4-Cl	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,713 / 409 [M+H] ⁺
I-5	-	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,488 / 357 [M+H] ⁺
I-6	4-F	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,56 / 401 [M+H] ⁺

Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-7	3-CN	H	F	F	2,907 / 327 [M+H] ⁺
I-8	3-F,4-Cl	H	F	F	3,375 / 355 [M+H] ⁺
I-9	3-F	H	F	F	2,96 / 320 [M+H] ⁺
I-10	4-Cl	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,806 / 401 [M+H] ⁺
I-11	4-Cl	CH ₂ CF ₃	F	F	3,958 / 419 [M+H] ⁺
I-12	-	H	F	Cl	3,14 / 300 [M-18] ⁺
I-13	3,4-F ₂	CH ₃	F	Cl	3,676 / 336 [M-31] ⁺
I-14	4-F	H	F	CF ₃	3.355 / 384 [M+H] ⁺
I-15	4-F	H	F	F	3,12 / 320 [M+H] ⁺
I-16	3,4-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,568 / 402 [M+H] ⁺
I-17	3,4-F ₂	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,661 / 382 [M+H] ⁺
I-18	4-Cl	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,554 / 381 [M+H] ⁺
I-19	3,5-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,696 / 320 [M+H] ⁺
I-20	-	CH ₃	F	Cl	3,575 / 300 [M-31] ⁺
I-21	3,4,5-F ₃	H	F	Br	3,28 / 439 [M+23] ⁺
I-22	F	CH ₃	F	CN	3,143 / 341 [M+H] ⁺
I-23	4-F	CH ₂ C≡CH	F	F	3,632 / 358 [M+H] ⁺
I-24	4-F	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,311 / 364 [M+H] ⁺
I-25	-	CH ₃	F	F	3,255 / 316 [M+H] ⁺
I-26	3-CN	CH ₃	F	F	3,07 / 341 [M+H] ⁺
I-27	4-Cl	CH ₃	F	F	3,752 / 351 [M+H] ⁺
I-28	-	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,479 / 367 [M+H] ⁺
I-29	-	CH ₃	F	Br	3,65 / 377 [M+H] ⁺
I-30	4-F	CH ₃	F	Br	3,683 / 395 [M+H] ⁺
I-31	3,5-F ₂	H	F	F	3,054 / 338 [M+H] ⁺
I-32	3-CN	H	F	Cl	2,96 / 343 [M+H] ⁺
I-33	-	H	F	F	3,073 / 302 [M+H] ⁺
I-34	4-Cl	H	F	F	3,336 / 337 [M+H] ⁺
I-35	3,4,5-F ₃	H	F	F	3,169 / 355 [M+H] ⁺
I-36	3-F	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,364 / 364 [M+H] ⁺
I-37	3,4,5-F ₃	CH ₃	F	Br	3,84 / 431 [M+H] ⁺
I-38	3,4,5-F ₃	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,546 / 400 [M+H] ⁺
I-39	3-F	CH ₃	F	Cl	3,611 / 318 [M-31] ⁺
I-40	4-F	H	F	F	3,12 / 338 [M+H] ⁺
I-41	4-Cl	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,686 / 391 [M+H] ⁺
I-42	3,5-F ₂	CH ₃	F	F	3,581 / 352 [M+H] ⁺
I-43	3,4,5-F ₃	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,657 / 420 [M+H] ⁺
I-44	3-F	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,501 / 383 [M+H] ⁺
I-45	4-F	H	F	Br	3,247 / 381 [M+H] ⁺

Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-46	4-F	CH ₃	F	Cl	3,554 / 351 [M+H] ⁺
I-47	4-F	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,685 / 383 [M+H] ⁺
I-48	4-F	CH ₂ CF ₃	F	F	3,85 / 402 [M+H] ⁺
I-49	-	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,326 / 346 [M+H] ⁺
I-50	3,4-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,568 / 402 [M+H] ⁺
I-51	3,4-F ₂	H	F	F	3,051 / 338 [M+H] ⁺
I-52	3,4-F ₂	CH ₃	F	Br	3,737 / 413 [M+H] ⁺
I-53	3,5-F ₂	CH ₃	F	Br	3,741 / 413 [M+H] ⁺
I-54	4-F	CH ₂ C≡CH	F	CF ₃	3,705 / 408 [M+H] ⁺
I-55	4-F	CH ₃	F	CH ₃	3,739 / 330 [M+H] ⁺
I-56	3,4-F ₂	CH ₃	F	F	3,574 / 352 [M+H] ⁺
I-57	3-CN	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,661 / 371 [M+H] ⁺
I-58	3,5-F ₂	H	F	Br	3,276 / 400 [M+2] ⁺
I-59	4-F	CH ₂ OCH ₃	F	Cl	3,447 / 397 [M+18] ⁺
I-60	4-F	CH ₃	F	OCH ₃	3,634 / 346 [M+H] ⁺
I-61	4-F	CH ₃	F	NO ₂	3,21 / 361 [M+H] ⁺
I-62	3,4,5-F ₃	CH ₃	F	F	3,717 / 370 [M+H] ⁺
I-63	3-F	CH ₃	F	F	3,51 / 334 [M+H] ⁺
I-64	3-CN	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,299 / 391 [M+H] ⁺
I-65	3-F,4-Cl	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,725 / 399 [M+H] ⁺
I-66	-	H	F	Br	3,195 / 363 [M+H] ⁺
I-67	3,5-F ₂	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,564 / 404 [M+H] ⁺
I-68	3,4-F ₂	H	F	Br	3,788 / 354 [M-31] ⁺
I-69	3,4,5-F ₃	CH ₃	F	Cl	3,788 / 354 [M-31] ⁺
I-70	4-F	H	F	Cl	3,067 / 318 [M-17] ⁺
I-71	3,4,5-F ₃	CH ₃	Cl	Cl	3,901 / 370 [M-31] ⁺
I-72	3-CN	CH ₃	Cl	Cl	3,495 / 373 [M+H] ⁺
I-73	4-F	CH ₃	Cl	Cl	3,813 / 367 [M+H] ⁺
I-74	4-F	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,685 / 406 [M+Na] ⁺
I-75	4-F	CH ₂ CF ₃	F	F	3,850 / 302 [M-100] ⁺
I-76	4-F	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,560 / 422 [M+Na] ⁺
I-77	-	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,479 / 388 [M+Na] ⁺
I-78	3-CN	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,299 / 413 [M+Na] ⁺
I-79	3-F,4-Cl	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,853 / 440 [M+Na] ⁺
I-80	3,4-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,568 / 424 [M+Na] ⁺
I-81	3,4,5-F ₃	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,657 / 442 [M+Na] ⁺
I-82	3-F	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,501 / 406 [M+Na] ⁺
I-83	4-Cl	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,806 / 317 [M-82] ⁺
I-84	4-Cl	CH ₂ CF ₃	F	F	3,958 / 317 [M-100] ⁺

Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-85	3,5-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,696 / 424 [M+Na] ⁺
I-86	4-F	CH ₂ CH ₂ F	F	F	3,362 / 388 [M+Na] ⁺
I-87	3-CN	CH ₃	F	Cl	3,388 / 357 [M+H] ⁺
I-88	3-CN	CH ₃	Cl	Cl	3,495 / 373 [M+H] ⁺
I-89	3-I	CH ₃	F	F	3,580 / 464 [M+Na] ⁺
I-90	4-I	CH ₃	F	F	3,790 / 464 [M+Na] ⁺
I-91	3-I	H	F	F	3,177 / 451 [M+Na] ⁺
I-92	4-I	H	F	F	3,230 / 450 [M+Na] ⁺
I-93	-	H	Cl	F	2,943 / 300 [M+17] ⁺
I-94	3,4-F ₂	CH ₃	Cl	Cl	3,774 / 384 [M+H] ⁺
I-95	-	CH ₃	Cl	Cl	3,743 / 348 [M+H] ⁺
I-96	3,4,5-F ₃	H	Cl	Cl	3,265 / 316 [M-17] ⁺
I-97	3-CN	CH ₃	Cl	F	3,342 / 357 [M+H] ⁺
I-98	4-F	CH ₃	Cl	F	3,607 / 350 [M+H] ⁺
I-99	3-F	CH ₃	Cl	F	3,596 / 350 [M+H] ⁺
I-100	3,4-F ₂	CH ₃	Cl	F	3,648 / 368 [M+H] ⁺
I-101	3,5-F ₂	CH ₃	Cl	F	3,668 / 368 [M+H] ⁺
I-102	3,4,5-F ₃	CH ₃	Cl	F	3,756 / 386 [M+H] ⁺
I-103	H	CH ₃	Cl	F	3,581 / 332 [M+H] ⁺
I-104	4-Cl	CH ₃	Cl	F	3,801 / 366 [M+H] ⁺
I-105	3-F	CH ₃	Cl	Cl	3,706 / 366 [M+H] ⁺
I-106	3-CN	H	Cl	Cl	3,061 / 359 [M+H] ⁺
I-107	3-F	H	F	Cl	3,178 / 318 [M-17] ⁺
I-108	3,4-F ₂	H	F	Cl	3,243 / 354 [M+H] ⁺
I-109	3,4-F ₂	H	Cl	Cl	3,347 / 352 [M-17] ⁺
I-110	3-F	H	Cl	Cl	3,247 / 334 [M-17] ⁺
I-111	3-F	CH ₃	F	Br	3,462 / 411 [M+17] ⁺
I-112	3-F	H	F	Br	3,06 / 399 [M+19] ⁺
I-113	3,4,5-F ₃	H	F	Cl	3,38 / 354 [M-17] ⁺
I-114	-	H	Cl	Cl	3,265 / 316 [M-17] ⁺
I-115	4-F	H	Cl	Cl	3,304 / 334 [M-17] ⁺
I-116	3-CN	CH ₃	Cl	Cl	3,401 / 459 [M+59] ⁺
I-117	4-F	H	Cl	F	3,157 / 318 [M-17] ⁺
I-118	3-F	H	Cl	F	3,154 / 317 [M-18] ⁺
I-119	3,4-F ₂	H	Cl	F	3,240 / 335 [M-18] ⁺
I-120	3-CN	H	Cl	F	3,210 / 335 [M-7] ⁺
I-121	3,5-F ₂	H	Cl	F	3,206 / 336 [M-17] ⁺
I-122	3,4,5-F ₃	H	Cl	F	3,321 / 354 [M-17] ⁺
I-123	4-Cl	H	Cl	F	3,327 / 334 [M-18] ⁺

Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-124	3-CN	H	F	Br	2,823 / 410 [M+23] ⁺
I-125	4-F	CH ₂ -(E)-CH=CHCOOCH ₃	F	F	3,384 / 418 [M+H] ⁺
I-126	4-F	CH ₂ -(E)-CH=CH-CH ₃	F	F	3,736 / 396 [M+Na] ⁺
I-127	2,6-F ₂	CH ₃	F	F	3,186 / 375 [M+Na] ⁺
I-128	2,3-F ₂	CH ₃	F	F	3,346 / 352 [M+Na] ⁺
I-129	2,4-F ₂	CH ₃	F	F	3,362 / 352 [M+H] ⁺
I-130	2,5-F ₂	CH ₃	F	F	3,341 / 352 [M+H] ⁺
I-131	2,4,6-F ₃	CH ₃	F	F	3,325 / 370 [M+H] ⁺
I-132	2,3,6-F ₃	CH ₃	F	F	3,276 / 370 [M+H] ⁺
I-133	3-CN	CH ₃	Br	F	3,137 / 418 [M+17] ⁺
I-134	3,4,5-F ₃	H	Br	F	3,161 / 375 [M-41] ⁺
I-135	4-F	CH ₃	Br	F	3,371 / 411 [M+17] ⁺
I-136	3,5-F ₂	CH ₃	Br	F	3,415 / 411 [M-1] ⁺
I-137	3,4-F ₂	H	Br	F	3,089 / 379[M-19] ⁺
I-138	3-F	H	Br	F	2,91 / 397 [M+17] ⁺
I-139	4-Cl	H	Br	F	3,108 / 414 [M+18] ⁺
I-140	H	H	Br	F	2,863 / 379 [M+17] ⁺
I-141	2,6-F ₂	H	F	F	2,831 / 360 [M+Na] ⁺
I-142	2,3-F ₂	H	F	F	2,862 / 338 [M+Na] ⁺
I-143	2,4-F ₂	H	F	F	2,914 / 360 [M+H] ⁺
I-144	2,5-F ₂	H	F	F	2,873 / 320 [M-18] ⁺
I-145	2,4,6-F ₃	H	F	F	3,244 / 356 [M+H] ⁺
I-146	3-CN	H	Br	F	3,354 / 102 [M-285] ⁺
I-147	3,5-F ₂	H	Br	F	3,643 / 102 [M-296] ⁺
I-148	4-F	H	Br	F	3,502 / 102 [M-278] ⁺
I-149	2,3,6-F ₃	H	F	F	3,156 / 356 [M+H] ⁺
I-150	4-F	4-F-C ₆ H ₅	F	F	3,81 / 431 [M+18] ⁺
I-151	4-F	2-F-C ₆ H ₅	F	F	3,791 / 302 [M-111] ⁺
I-152	4-F	3-F-C ₆ H ₅	F	F	3,826 / 414 [M+H] ⁺
I-153	4-F	3,5-F ₂ -C ₆ H ₅	F	F	3,909 / 432 [M+H] ⁺
I-154	4-F	CH ₂ -2-F-C ₆ H ₅	F	F	3,849 / 428 [M+H] ⁺
I-155	4-F	CH ₂ -2,5-F ₂ -C ₆ H ₅	F	F	3,862 / 446 [M+H] ⁺
I-156	4-F	CH ₂ -2,4-F ₂ -C ₆ H ₅	F	F	3,881 / 446 [M+H] ⁺
I-157	4-F	CH ₂ -2,6-F ₂ -C ₆ H ₅	F	F	3,833 / 446 [M+H] ⁺
I-158	4-F	CH ₂ -2,3-F ₂ -C ₆ H ₅	F	F	3,867 / 446 [M+H] ⁺
I-159	4-F	CH ₂ -4-Cl-C ₆ H ₅	F	F	3,975 / 302 [M-127] ⁺
I-160	4-F	CH ₂ -2-Cl-C ₆ H ₅	F	F	3,888 / 447 [M+18] ⁺
I-161	4-F	CH ₂ -3-Cl-C ₆ H ₅	F	F	3,974 / 447 [M+18] ⁺
I-162	4-F	CH ₂ -2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₅	F	F	4,023 / 481 [M+17] ⁺

Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-163	4-F	CH ₂ -2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₅	F	F	4,095 / 486 [M+22] ⁺
I-164	4-F	CH ₂ -3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₅	F	F	4,221 / 487 [M+23] ⁺
I-165	4-F	CH ₂ C≡N	F	F	3,315 / 358 [M+H] ⁺
I-166	4-F	CH ₂ C ₆ H ₅	F	F	3,848 / 410 [M+H] ⁺
I-167	4-F	CH ₂ CH=CH ₂	F	F	3,624 / 360 [M+H] ⁺
I-168	4-F	CH ₂ CH ₃	F	F	3,553 / 348 [M+H] ⁺
I-169	4-F	CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	3,728 / 362 [M+H] ⁺
I-170	4-F	CH ₂ CCl ₃	F	F	3,938 / 474 [M+24] ⁺
I-171	4-F	CH ₂ CCl ₂	F	F	4,017 / 433 [M+17] ⁺
I-172	4-F	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₅	F	F	4,363 / 485 [M+21] ⁺
I-173	4-F	2,4,6-Cl ₃ -C ₆ H ₅	F	F	4,548 / 521 [M+23] ⁺
I-174	4-F	CH ₂ -P(=O)(OCH ₃) ₂	F	F	3,225 / 442 [M+H] ⁺
I-175	3,5-F ₂	CH ₃	Cl	Cl	3,947 / 383 [M-H] ⁺
I-176	3,5-F ₂	H	Cl	Cl	3,441 / 375 [M+5] ⁺
I-177	2,5-F ₂	H	Cl	Cl	3,377 / 399 [M+H] ⁺
I-178	4-F	CH ₂ CF ₃	F	Cl	3,97 / 318 [M-99] ⁺
I-179	3-CN	CH ₃	F	Cl	3,471 / 324 [M-32] ⁺
I-180	3-CN	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,582 / 397 [M+17] ⁺
I-181	3-CN	CH ₂ CF ₃	F	Cl	3,802 / 441 [M+17] ⁺
I-182	4-F	CH ₂ -(E)-CH=CH-C≡CH	F	F	3,54 / 384 [M+H] ⁺
I-183	4-F	CH ₂ -(E)-CH=CClCH ₃	F	F	3,759 / 408 [M+H] ⁺
I-184	4-F	CH ₂ -(E)-CH=C(CH ₃) ₂	F	F	3,783 / 410 [M+Na] ⁺
I-185	3,4-F ₂	CH ₃	Br	F	3,449 / 411 [M-1] ⁺
I-186	3,4,5-F ₃	CH ₃	Br	F	3,544 / 431 [M+H] ⁺
I-187	3-F	CH ₃	Br	F	3,402 / 413 [M+19] ⁺
I-188	4-Cl	CH ₃	Br	F	3,566 / 429 [M+19] ⁺
I-189	-	CH ₃	Br	F	3,361 / 395 [M+19] ⁺
I-190	4-F	CH ₃	-O-CF ₂ -O-		3,464 / 395 [M+18] ⁺
I-191	4-F	H	-O-CF ₂ -O-		3,099 / 381 [M+18] ⁺
I-192	4-F	CH ₂ -(E)-CH=CCl ₂	F	F	3,368 / 452 [M+Na] ⁺
I-193	4-F	CH ₂ -(E)-CH=CHCF ₃	F	F	3,288 / 450 [M+Na] ⁺
I-194	4-F	CH ₂ -(Z)-CH=CHCH ₃	F	F	3,728 / 396 [M+H] ⁺
I-195	4-F	CH ₂ CH ₂ F	F	F	3,362 / 379 [M+Na] ⁺
I-196	3-CN	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,635 / 423 [M+17] ⁺
I-197	3-CN	CH ₂ OCH ₃	F	Cl	3,501 / 403 [M+17] ⁺
I-198	2,4-F ₂	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,627 / 382 [M+H] ⁺
I-199	2,5-F ₂	CH ₂ OCH ₃	F	F	3,589 / 382 [M+H] ⁺
I-200	-	CH ₂ C≡CH	Cl	Cl	3,809 / 315 [M-57] ⁺
I-201	-	CH ₂ CHF ₂	Cl	Cl	3,870 / 315 [M-83] ⁺

Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-202	-	CH ₂ CF ₃	Cl	Cl	4,121 / 315 [M-101] ⁺
I-203	-	CH ₂ OCH ₃	Cl	Cl	3,748 / 348 [M-30] ⁺
I-204	4-F	CH ₂ C≡CH	Cl	Cl	3,898 / 333 [M-57] ⁺
I-205	4-F	CH ₂ CHF ₂	Cl	Cl	3,947 / 333 [M-83] ⁺
I-206	4-F	CH ₂ OCH ₃	Cl	Cl	3,787 / 395 [M-1] ⁺
I-207	3,4-F ₂	CH ₂ C≡CH	Cl	Cl	3,943 / 351 [M-57] ⁺
I-208	3,4-F ₂	CH ₂ CHF ₂	Cl	Cl	3,954 / 352 [M-82] ⁺
I-209	3,4-F ₂	CH ₂ CF ₃	Cl	Cl	4,132 / 351 [M-101] ⁺
I-210	3,4-F ₂	CH ₂ OCH ₃	Cl	Cl	3,862 / 435 [M+21] ⁺
I-211	3-CN	CH ₂ C≡CH	Cl	Cl	3,646 / 397 [M+H] ⁺
I-212	3-CN	CH ₂ CHF ₂	Cl	Cl	3,739 / 341 [M-82] ⁺
I-213	3-CN	CH ₂ CF ₃	Cl	Cl	3,859 / 340 [M-101] ⁺
I-214	3-CN	CH ₂ OCH ₃	Cl	Cl	3,570 / 372 [M-31] ⁺
I-215	3-F	CH ₂ C≡CH	Cl	Cl	3,898 / 333 [M-57] ⁺
I-216	3-F	CH ₂ CHF ₂	Cl	Cl	3,963 / 333 [M-83] ⁺
I-217	3-F	CH ₂ OCH ₃	Cl	Cl	3,780 / 363 [M-33] ⁺
I-218	3,5-F ₂	CH ₂ C≡CH	Cl	Cl	3,942 / 351 [M-57] ⁺
I-219	3,5-F ₂	CH ₂ CHF ₂	Cl	Cl	3,975 / 351 [M-83] ⁺
I-220	3,5-F ₂	CH ₂ CF ₃	Cl	Cl	4,075 / 361 [M-101] ⁺
I-221	3,5-F ₂	CH ₂ OCH ₃	Cl	Cl	3,887 / 381 [M-33] ⁺
I-222	3,4,5-F ₃	CH ₂ C≡CH	Cl	Cl	4,027 / 369 [M-57] ⁺
I-223	3,4,5-F ₃	CH ₂ OCH ₃	Cl	Cl	3,946 / 454 [M-22] ⁺
I-224	4-F	CH ₂ CF ₃	Cl	Cl	4,064 / 333 [M-101] ⁺
I-225	3,5-F ₂	CH ₃	F	Cl	3,765 / 336 [M-31] ⁺
I-226	-	CH ₂ CF ₃	F	Cl	3,917 / 273 [M-126] ⁺
I-227	-	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,749 / 404 [M+Na] ⁺
I-228	-	CH ₂ OCH ₃	F	Cl	3,619 / 384 [M+Na] ⁺
I-229	2,4-F ₂	CH ₂ C≡CH	F	F	3,623 / 398 [M+Na] ⁺
I-230	2,4-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,684 / 424 [M+Na] ⁺
I-231	2,4-F ₂	CH ₂ CF ₃	F	F	3,849 / 442 [M+Na] ⁺
I-232	2,5-F ₂	CH ₂ C≡CH	F	F	3,587 / 376 [M+H] ⁺
I-233	2,5-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	F	3,639 / 424 [M+Na] ⁺
I-234	2,5-F ₂	CH ₂ CF ₃	F	F	3,807 / 420 [M+H] ⁺
I-235	3,4,5-F ₃	CH ₂ OCH ₃	F	Cl	3,82 / 438 [M+Na] ⁺
I-236	3,4,5-F ₃	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,873 / 432 [M+Na] ⁺
I-237	3,4,5-F ₃	CH ₂ CF ₃	F	Cl	4,06 / 354 [M-99] ⁺
I-238	3,4,5-F ₃	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,925 / 457 [M+Na] ⁺
I-239	3,5-F ₂	H	F	Cl	3,296 / 336 [M-23] ⁺
I-240	3,4-F ₂	CH ₂ CF ₃	F	Cl	3,984 / 335 [M-100] ⁺

Nr.	R _n	R ¹	R ²	R ³	phys. Daten (HPLC: RT[min]/m/z)
I-241	3,4-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,83 / 336 [M-81] ⁺
I-242	3,5-F ₂	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,788 / 409 [M+18] ⁺
I-243	3,5-F ₂	CH ₂ CF ₃	F	Cl	3,986 / 336 [M-99] ⁺
I-244	3,5-F ₂	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,832 / 425 [M+18] ⁺
I-245	3-F	CH ₂ OCH ₃	F	Cl	3,585 / 348 [M-31] ⁺
I-246	3-F	CH ₂ CF ₃	F	Cl	3,873 / 318 [M-99] ⁺
I-247	3-F	CH ₂ CHF ₂	F	Cl	3,71 / 318 [M-81] ⁺
I-248	3-F	CH ₂ C≡CH	F	Cl	3,877 / 396 [M+Na] ⁺

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch Gewächshaus-
5 versuche zeigen:

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

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

Zum Zweck der Nachaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.
20

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

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:
30

Bayercode	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
ALOMY	<i>Alopecurus myosuroides</i>	Ackerfuchsschwanzgras	Blackgrass
AMARE	<i>Amaranthus retroflexus</i>	Krummer Amarant	Carelessweed
AVEFA	<i>Avena fatua</i>	Flughafer	spring wild-oat
SETVI	<i>Setaria viridis</i>	grüner Fennich	green foxtail
POLCO	<i>Fallopia convolvulus</i>	Windenknoeterich	cornbind

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf. Eine gute herbizide Aktivität ist bei Werten von wenigstens 70 und eine sehr gute herbizide Aktivität ist bei Werten von wenigstens 85 gegeben.

- 1) Der Wirkstoff I-105 zeigte bei einer Aufwandmenge von 0,125 kg/ha im Nachauf-
 10 lauf gegen ALOMY eine gute und die Wirkstoffe I-94, I-99, I-114, I-119, I-120, bzw. I-121 eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 2) Der Wirkstoff I-100 zeigte bei einer Aufwandmenge von 0,25 kg/ha im Nachauf-
 15 lauf gegen ALOMY eine gute und die Wirkstoffe I-87, I-88, I-89, I-101, I-102, I-174, I-224, I-226, I-227, bzw. I-228 eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 3) Die Wirkstoffe I-32, I-94, I-96, I-106, I-107, I-108, I-109, I-110, I-112, I-113, I-122,
 20 I-124, bzw. I-192 zeigten bei einer Aufwandmenge von 0,125 kg/ha im Nachauf-
 lauf gegen AMARE eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 4) Die Wirkstoffe I-176, bzw. I-223 zeigten bei einer Aufwandmenge von 0,13 kg/ha
 im Nachauf-
 25 lauf gegen AMARE eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 5) Die Wirkstoffe I-79, I-87, I-88, I-89, I-125, I-126, I-173, I-175, I-178, I-182, I-183, I-
 184, I-197, I-205, I-206, I-207, I-208, I-209, I-210, I-211, I-212, I-213, I-214, I-215, I-
 216, I-217, I-218, I-219, I-220, I-221, I-222, bzw. I-244 zeigten bei einer Aufwandmen-
 30 ge von 0,25 kg/ha im Nachauf-
 lauf gegen AMARE eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 6) Die Wirkstoffe I-76, I-99, I-100, I-114, I-144, I-150, I-151, I-152, I-153, I-154, I-155,
 25 I-156, I-159, bzw. I-171 zeigten bei einer Aufwandmenge von 0,125 kg/ha im Nachauf-
 lauf gegen AVEFA eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 7) Die Wirkstoffe I-160, bzw. I-161 zeigten bei einer Aufwandmenge von 0,13 kg/ha
 im Nachauf-
 30 lauf gegen AVEFA eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 8) Die Wirkstoffe I-95, I-101, I-125, I-130, I-143, I-164, I-165, I-166, I-167, I-168, I-
 169, I-170, I-172, I-179, I-180, I-181, I-182, I-183, I-184, I-196, I-197, I-222, I-224, I-
 226, I-227, I-228, bzw. I-244 zeigten bei einer Aufwandmenge von 0,25 kg/ha im
 Nachauf-
 35 lauf gegen AVEFA eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 9) Die Wirkstoffe I-110, bzw. I-121 zeigten bei einer Aufwandmenge von 0,125 kg/ha
 im Nachauf-
 40 lauf gegen SETVI eine sehr gute herbizide Wirkung.
- 10) Die Wirkstoffe I-118, bzw. I-154 zeigten bei einer Aufwandmenge von 0,125
 kg/ha im Nachauf-
 45 lauf gegen POLCO eine gute und die Wirkstoffe I-32, I-76, I-94, I-96,

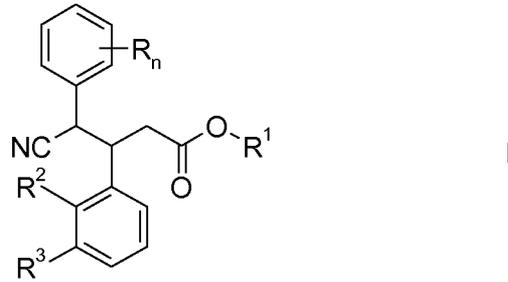
I-105, I-106, I-107, I-108, I-109, I-112, I-113, I-119, I-120, I-122, I-124, I-144, I-150, I-151, I-152, I-153, I-155, I-156, I-159, I-171, bzw. I-192 eine sehr gute herbizide Wirkung.

11) Die Wirkstoffe I-160, I-161, I-176, bzw. I-223 zeigten bei einer Aufwandmenge
5 von 0,13 kg/ha im Nachauflauf gegen POLCO eine sehr gute herbizide Wirkung.

12) Die Wirkstoffe I-87, I-95, I-130, I-215, bzw. I-216 zeigten bei einer Aufwand-
menge von 0,25 kg/ha im Nachauflauf gegen POLCO eine gute und die Wirkstoffe I-79,
I-88, I-102, I-126, I-143, I-164, I-165, I-166, I-167, I-168, I-169, I-170, I-172, I-173, I-
174, I-175, I-178, I-179, I-180, I-181, I-196, I-205, I-206, I-207, I-208, I-209, I-210, I-
10 211, I-212, I-213, I-214, I-217, I-218, I-219, I-220, bzw. I-221 eine sehr gute herbizide
Wirkung.

Patentansprüche:

1. Cyanobutyrate der Formel I



5 worin die Variablen folgende Bedeutung haben

R Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl,

10 R¹ Wasserstoff, Z-CN, C₁-C₈-Alkyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₈-Haloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl, Z-C(=O)-R^a, Z-P(=O)(R^a)₂, Z-Phenyl, über C oder N gebundener 3- bis 7-gliedriger monocyclischer oder 9- oder 10-gliedriger bicyclischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S, der teilweise oder vollständig durch Gruppen R^a und/oder R^b substituiert sein kann,

15 R^a Wasserstoff, OH, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Z-C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, Z-C₁-C₆-Alkoxy, Z-C₁-C₄-Haloalkoxy, Z-C₃-C₈-Alkenyloxy, Z-C₃-C₈-Alkynyloxy, NRⁱRⁱⁱ, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl, Z-Phenyl, Z-Phenoxy, Z-Phenylamino und 5- oder 6-gliedriger monocyclischer oder 9- oder 10-gliedriger bicyclischer Heterocyclus, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S, wobei die cyclischen Gruppen unsubstituiert oder durch 1, 2, 3 oder 4 Gruppen R^b substituiert sind, bedeutet;

20 Rⁱ, Rⁱⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, Z-C₃-C₆-Cycloalkyl, Z-C₁-C₈-Alkoxy, Z-C₁-C₈-Haloalkoxy, Z-C(=O)-R^A, wobei R^A OH oder C₁-C₄-Alkoxy bedeutet;

30 Rⁱ und Rⁱⁱ können auch gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen monocyclischen oder 9- oder 10-gliedrigen bicyclischer Heterocyclus bilden, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S;

R^b unabhängig voneinander Z-CN, Z-OH, Z-NO₂, Z-Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, Z-C₁-C₈-Alkoxy, Z-C₁-C₈-Haloalkoxy, Z-C₃-C₁₀-Cycloalkyl, O-Z-C₃-C₁₀-

Cycloalkyl, Z-C(=O)-R^a, NRⁱRⁱⁱ, Z-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silyl, Z-Phenyl
und S(O)_mR^{bb}, wobei

R^{bb} C₁-C₈-Alkyl und C₁-C₆-Haloalkyl bedeutet;

m 0, 1 oder 2;

5 R^b kann auch gemeinsam mit der an das benachbarte C-Atom gebundene Gruppe R^b einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Ring bilden, der neben Kohlenstoff- 1, 2 oder 3 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S enthalten kann;

10 Z eine kovalente Bindung oder C₁-C₈-Alkylen;

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

R², R³ unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, S(O)_mR^{bb}, NRⁱRⁱⁱ, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy;

15 R² und R³ können auch gemeinsam einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten mono- oder bicyclischen Ring bilden, der neben Kohlenstoff- 1, 2 oder 3 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S enthalten kann und durch Gruppen R^b substituiert sein kann;

wobei in Gruppen R und R¹ und deren Untersubstituenten die Kohlenstoffketten und/oder die cyclischen Gruppen teilweise oder vollständig durch Gruppen R^a

20 und/oder R^b substituiert sein können,

mit der Maßgabe, dass nicht beide R² und R³ Chlor bedeuten, wenn R Wasserstoff und R¹ Ethyl oder Allyl bedeutet;

sowie deren N-Oxide und landwirtschaftlich geeignete Salze.

25 2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin R² und R³ nicht gemeinsam einen Ring bilden.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, worin R² und R³ nicht beide Chlor bedeuten, wenn R Wasserstoff bedeutet.

30

4. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, worin R² und R³ nicht beide Chlor bedeuten, wenn R Methyl bedeutet.

5. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R² und R³
35 nicht beide Chlor bedeuten.

6. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, worin R² und R³ für 2,3-F₂; 2-F,3-Cl; 2-F,3-Br; 2-F,3-CN; 2-F,3-NO₂; 2-F,3-CF₃; 2-F,3-OCH₃ oder 2-Cl,3-F stehen.

40

7. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, worin R² Fluor bedeutet.
- 5 8. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, worin R² und R³ Fluor bedeuten.
9. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, worin R Chlor, Fluor, Cyano oder Nitro bedeutet und der Index n den Wert 1 oder 2 hat.
- 10 10. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, worin R_n für 3-F; 3,4-F₂; 3,5-F₂; 3,4,5-F₃; 3-F,4-Cl; 4-Cl; 4-F oder 3-CN steht.
11. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, worin R Fluor bedeutet und der Index n den Wert 1 hat.
- 15 12. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, worin R¹ für H, CH₃, C₂H₅, CH₂CN, CH₂CH₂F, CH₂CHF₂, CH₂CF₃, CH₂OCH₃ oder CH₂C≡CH steht.
- 20 13. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, worin R¹ für CH₃ steht.
14. Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Cyanobutyratverbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich geeigneten Salzes davon nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.
- 25 15. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Cyanobutyratverbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes davon nach einem der Ansprüche 1 bis 13 auf Pflanzen, deren Samen und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.
- 30