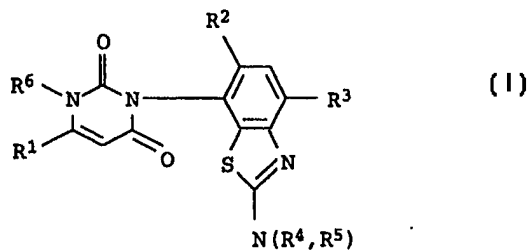




(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 417/04, A01N 43/74, C07D 277/82	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/33796 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. August 1998 (06.08.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00581</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1998 (04.02.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 04 134.5 4. Februar 1997 (04.02.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZAGAR, Cyrill [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 31, D-67061 Ludwigshafen (DE). HEISTRACHER, Elisabeth [DE/DE]; D 3,4, D-68159 Mannheim (DE). REINHARD, Robert [DE/DE]; Pranchstrasse 41, D-67061 Ludwigshafen (DE). HAMPRECHT, Gerhard [DE/DE]; Rote-Turm-Strasse 28, D-69469 Weinheim (DE). MENGES, Markus [DE/DE]; Jacob-Löhr-Strasse 18, D-64625 Bensheim (DE). MENKE, Olaf [DE/DE]; Lerchenweg 3, D-67317 Altleiningen (DE). SCHÄFER, Peter [DE/DE]; Römerstrasse 1, D-67308 Ottersheim (DE). WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Mandelring 74, D-67433 Neustadt (DE).</p>	<p>WALTER, Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: SUBSTITUTED 2-(2,4(1H,3H)-PYRIMIDINDION-3-YL) BENZTHIAZOLES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE 2-(2,4(1H,3H)-PYRIMIDINDION-3-YL)BENZTHIAZOLE



(57) Abstract

Disclosed are substituted 2(2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl) benzthiazoles of formula (I) and the salts thereof, where R¹ = C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-halogenalkyl, R² = H, halogen; R³ = halogen; R⁴ = C₁-C₆-alkyl; R⁵ = C₁-C₆-alkyl; C₁-C₆ alkenyl, C₃-C₆-halogenalkenyl, C₃-C₆-alkynyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₄-alkyl, phenyl-C₁-C₄-alkyl, or R⁴ + R⁵ = tetramethylen chain; R⁶ = H, NH₂, C₁-C₄-alkyl. Applications: as herbicides and as haulm killers/defoliating agents for plants.

(57) Zusammenfassung

Substituierte 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole der Formel (I) sowie deren Salze, wobei: R¹ = C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl; R² = H, Halogen; R³ = Halogen; R⁴ = C₁-C₆-Alkyl; R⁵ = C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, Cyano-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, oder R⁴ + R⁵ zusammen = Tetramethylen-Kette; R⁶ = H, NH₂, C₁-C₄-Alkyl. Verwendung: als Herbizide; zur Desikkation/Defoliation von Pflanzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

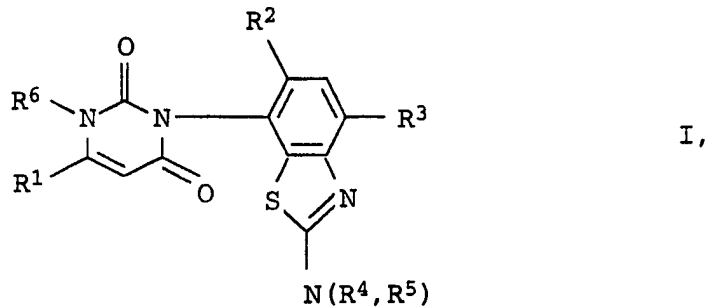
Substituierte 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte
2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole der Formel I

10



15

in der die Substituenten folgende Bedeutungen haben:

20

R¹ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R² Wasserstoff oder Halogen;

R³ Halogen;

25

R⁴ C₁-C₆-Alkyl;

30

R⁵ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, Cyano-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alk-
oxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl,
C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl,
Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

oder R⁴ und R⁵ bilden zusammen eine Tetramethylen-Kette;

35

R⁶ Wasserstoff, Amino oder C₁-C₄-Alkyl;

sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze dieser
Verbindungen I.

40

Außerdem betrifft die Erfindung

45

- die Verwendung von Verbindungen I als Herbizide und/oder zur
Desikkation/Defoliation von Pflanzen,
- herbizide Mittel und Mittel zur Desikkation/Defoliation von
Pflanzen, welche die Verbindungen I als wirksame Substanzen
enthalten,

2

- Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I und von herbiziden Mitteln und Mitteln zur Desikkation/Defoliation von Pflanzen unter Verwendung der Verbindungen I,
- Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs und zur Desikkation/Defoliation von Pflanzen mit den Verbindungen I,
- neue Zwischenprodukte der Formeln III und IV, aus denen die Verbindungen I erhältlich sind, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Zwischenprodukte.

10

Herbizid wirksame Benzthiazole mit bestimmten Heterocyclen in 7-Position sind bereits aus der WO 92/20675 und der DE-A 42 41 658 bekannt. In der WO 92/20675 wird auch auf eine mögliche desikkante/defoliantische Wirkung der dort beschriebenen

15 Verbindungen hingewiesen.

Außerdem werden in der WO 97/08170 Benzthiazolylylpyrimidindione und deren Verwendung als Herbizide beschrieben.

- 20 Die herbizide Wirkung der bekannten Verbindungen bezüglich der Schädelpflanzen ist jedoch nicht immer voll befriedigend. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, neue Benzthiazole mit besseren herbiziden Eigenschaften bereitzustellen. Die Aufgabe erstreckt sich auch auf die Bereitstellung neuer desikkant/
- 25 defoliant wirksamer Verbindungen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole der Formel I gefunden. Ferner wurden herbizide Mittel gefunden, die die

30 Verbindungen I enthalten und eine sehr gute herbizide Wirkung besitzen. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit den Verbindungen I gefunden.

- 35 Des weiteren wurde gefunden, daß die Verbindungen I auch zur Desikkation und Defoliation von Pflanzenteilen geeignet sind, wofür Kulturpflanzen wie Baumwolle, Kartoffel, Raps, Sonnenblume, Sojabohne oder Ackerbohnen, insbesondere Baumwolle, in Betracht kommen. Diesbezüglich wurden Mittel zur Desikkation und/oder
- 40 Defoliation von Pflanzen, Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen mit den Verbindungen I gefunden.

Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster

45 ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und können dann als Enantiomeren- oder Diastereomeregemische vorliegen. Gegen-

stand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren als auch deren Gemische.

Die substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole I können in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im allgemeinen kommen die Salze von solchen Basen und diejenigen Säureadditionssalze in Betracht, bei denen die herbizide Wirkung im Vergleich zu der freien Verbindung I nicht negativ beeinträchtigt ist.

Als basische Salze eignen sich besonders diejenigen der Alkalimetalle, vorzugsweise die Natrium- und Kaliumsalze, die der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium- und Magnesiumsalze, die der Übergangsmetalle, vorzugsweise Zink- und Eisensalze, sowie Ammoniumsalze, bei denen das Ammoniumion gewünschtenfalls ein bis vier C₁-C₄-Alkyl-, Hydroxy-C₁-C₄-alkylsubstituenten und/oder einen Phenyl- oder Benzylsubstituenten tragen kann, vorzugsweise Diisopropylammonium-, Tetramethylammonium-, Tetrabutylammonium-, Trimethylbenzylammonium- und Trimethyl-(2-hydroxyethyl)-ammoniumsalze, des weiteren Phosphoniumsalze, Sulfoniumsalze wie vorzugsweise Tri-(C₁-C₄-alkyl)sulfoniumsalze, und Sulfoxoniumsalze wie vorzugsweise Tri-(C₁-C₄-alkyl)sulfoxoniumsalze.

Unter den Säureadditionssalzen sind in erster Linie die Hydrochloride und -bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Oxalate oder die Dodecylbenzolsulfonate zu nennen.

Die bei der Definition der Substituenten R¹ und R⁴ bis R⁶ genannten organischen Molekülteile stellen - wie die Bedeutung Halogen - Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenstoffketten, also alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Cyanoalkyl-, Phenylalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl- und Alkinyl-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Halogenierte Substituenten tragen vorzugsweise ein bis fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Ferner stehen beispielsweise:

- 40 - C₁-C₄-Alkyl für: CH₃, C₂H₅, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl;
- 45 - C₁-C₄-Halogenalkyl für: einen C₁-C₄-Alkylrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. CH₂Cl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, CH₂F, CHF₂, CF₃, Chlorfluormethyl, Dichlor-

- fluormethyl, Chlordifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl, $\text{CH}_2\text{-CHF}_2$, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, C_2F_5 , 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, $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_2\text{-C}_2\text{F}_5$, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl oder Nonafluorbutyl;
- 5
- 10
- $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ für: $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ wie vorstehend genannt, sowie z.B. n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl, vorzugsweise für CH_3 , C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, n-Butyl, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, n-Pentyl oder n-Hexyl;
- 15
- 20
- $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Halogenalkyl}$ für: einen $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylrest}$ wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. einen der unter
- 25
- 30
- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$ genannten Reste oder für 5-Fluor-1-pentyl, 5-Chlor-1-pentyl, 5-Brom-1-pentyl, 5-Iod-1-pentyl, 5,5,5-Trichlor-1-pentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluor-1-hexyl, 6-Chlor-1-hexyl, 6-Brom-1-hexyl, 6-Iod-1-hexyl, 6,6,6-Trichlor-1-hexyl oder Dodecafluorhexyl;
- Cyano- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$ für: CH_2CN , 1-Cyanoethyl, 2-Cyanoethyl, 1-Cyanoprop-1-yl, 2-Cyanoprop-1-yl, 3-Cyanoprop-1-yl, 1-Cyanobut-1-yl, 2-Cyanobut-1-yl, 3-Cyanobut-1-yl, 4-Cyanobut-1-yl, 1-Cyanobut-2-yl, 2-Cyanobut-2-yl, 3-Cyanobut-2-yl, 4-Cyanobut-2-yl, 1-(CH_2CN)eth-1-yl, 1-(CH_2CN)-1-(CH_3)-eth-1-yl oder 1-(CH_2CN)prop-1-yl;
- 35
- Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$ für: Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl, 1-Phenylbut-1-yl, 2-Phenylbut-1-yl, 3-Phenylbut-1-yl, 4-Phenylbut-1-yl, 1-Phenylbut-2-yl, 2-Phenylbut-2-yl, 3-Phenylbut-2-yl, 4-Phenylbut-2-yl, 1-(Phenylmethyl)-eth-1-yl, 1-(Phenylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl oder 1-(Phenylmethyl)-prop-1-yl, vorzugsweise für Benzyl oder 2-Phenylethyl;
- 40
- 45

- C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl für: durch C₁-C₄-Alkoxy - wie OCH₃, OC₂H₅, OCH₂-C₂H₅, OCH(CH₃)₂, n-Butoxy, OCH(CH₃)-C₂H₅, OCH₂-CH(CH₃)₂ und C(CH₃)₃, insbesondere OCH₃, OC₂H₅ und OCH(CH₃)₂ - substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. für CH₂-OCH₃, CH₂-OC₂H₅, n-Propoxymethyl, CH₂-OCH(CH₃)₂, n-Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, CH₂-OC(CH₃)₃, 2-(Methoxy)ethyl, 2-(Ethoxy)ethyl, 2-(n-Propoxy)ethyl, 2-(1-Methylethoxy)ethyl, 2-(n-Butoxy)ethyl, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methylpropoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(n-Propoxy)propyl, 2-(1-Methylethoxy)propyl, 2-(n-Butoxy)propyl, 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl, 3-(Ethoxy)propyl, 3-(n-Propoxy)propyl, 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(n-Butoxy)propyl, 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl, 2-(Ethoxy)butyl, 2-(n-Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl, 2-(n-Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl, 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(n-Propoxy)butyl, 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(n-Butoxy)butyl, 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl, 4-(Ethoxy)butyl, 4-(n-Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl, 4-(n-Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl, 4-(2-Methylpropoxy)butyl oder 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, vorzugsweise für CH₂-OCH₃, CH₂-OC₂H₅, 2-(Methoxy)ethyl oder 2-(Ethoxy)ethyl;
- C₃-C₆-Alkenyl für: Prop-1-en-1-yl, Allyl, 1-Methylethenyl, 1-Buten-1-yl, 1-Buten-2-yl, 1-Buten-3-yl, 2-Buten-1-yl, 1-Methyl-prop-1-en-1-yl, 2-Methyl-prop-1-en-1-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, n-Penten-1-yl, n-Penten-2-yl, n-Penten-3-yl, n-Penten-4-yl, 1-Methyl-but-1-en-1-yl, 2-Methyl-but-1-en-1-yl, 3-Methyl-but-1-en-1-yl, 1-Methyl-but-2-en-1-yl, 2-Methyl-but-2-en-1-yl, 3-Methyl-but-2-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl, 2-Methyl-but-3-en-1-yl, 3-Methyl-but-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yl, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yl, n-Hex-1-en-1-yl, n-Hex-2-en-1-yl, n-Hex-3-en-1-yl, n-Hex-4-en-1-yl, n-Hex-5-en-1-yl, 1-Methyl-pent-1-en-1-yl, 2-Methyl-pent-1-en-1-yl, 3-Methyl-pent-1-en-1-yl, 4-Methyl-pent-1-en-1-yl, 1-Methyl-pent-2-en-1-yl, 2-Methyl-pent-2-en-1-yl, 3-Methyl-pent-2-en-1-yl, 4-Methyl-pent-2-en-1-yl, 1-Methyl-pent-3-en-1-yl, 2-Methyl-pent-3-en-1-yl, 3-Methyl-pent-3-en-1-yl, 4-Methyl-pent-3-en-1-yl, 1-Methyl-pent-4-en-1-yl, 2-Methyl-pent-4-en-1-yl, 3-Methyl-pent-4-en-1-yl, 4-Methyl-pent-4-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-

- 3-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-1-en-1-yl, 1-Ethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-3-en-1-yl, 2-Ethyl-but-1-en-1-yl, 2-Ethyl-but-2-en-1-yl, 2-Ethyl-but-3-en-1-yl, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yl oder 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl;
- 10 - C₃-C₆-Halogenalkenyl für: C₃-C₆-Alkenyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl, 3,3-Dichlorallyl, 2,3,3-Trichlorallyl, 2,3-Dichlorbut-2-enyl, 2-Bromallyl, 3-Bromallyl, 2,3-Dibromallyl, 3,3-Dibromallyl, 2,3,3-Tribromallyl oder 2,3-Dibrombut-2-enyl;
- 15 - C₃-C₆-Alkinyl für: Prop-1-in-1-yl, Prop-2-in-1-yl, n-But-1-in-1-yl, n-But-1-in-3-yl, n-But-1-in-4-yl, n-But-2-in-1-yl, 20 n-Pent-1-in-1-yl, n-Pent-1-in-3-yl, n-Pent-1-in-4-yl, n-Pent-1-in-5-yl, n-Pent-2-in-1-yl, n-Pent-2-in-4-yl, n-Pent-2-in-5-yl, 3-Methyl-but-1-in-3-yl, 3-Methyl-but-1-in-4-yl, n-Hex-1-in-1-yl, n-Hex-1-in-3-yl, n-Hex-1-in-4-yl, n-Hex-1-in-5-yl, n-Hex-1-in-6-yl, n-Hex-2-in-1-yl, n-Hex-2-in-4-yl, n-Hex-2-in-5-yl, n-Hex-2-in-6-yl, n-Hex-3-in-1-yl, n-Hex-3-in-2-yl, 25 3-Methyl-pent-1-in-1-yl, 3-Methyl-pent-1-in-3-yl, 3-Methyl-pent-1-in-4-yl, 3-Methyl-pent-1-in-5-yl, 4-Methyl-pent-1-in-1-yl, 4-Methyl-pent-2-in-4-yl und 4-Methyl-pent-2-in-5-yl, vorzugsweise für Prop-2-in-1-yl;
- 30 - C₃-C₈-Cycloalkyl für: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl;
- 35 - C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cycloheptylmethyl, Cyclooctylmethyl, 2-(Cyclopropyl)ethyl, 2-(Cyclobutyl)ethyl, 2-(Cyclopentyl)ethyl, 2-(Cyclohexyl)ethyl, 2-(Cycloheptyl)ethyl, 2-(Cyclooctyl)ethyl, 3-(Cyclopropyl)propyl, 3-(Cyclobutyl)propyl, 3-(Cyclopentyl)propyl, 3-(Cyclohexyl)propyl, 3-(Cycloheptyl)propyl, 3-(Cyclooctyl)propyl, 4-(Cyclopropyl)butyl, 4-(Cyclobutyl)butyl, 4-(Cyclopentyl)butyl, 4-(Cyclohexyl)butyl, 4-(Cycloheptyl)butyl oder 4-(Cyclooctyl)butyl;
- 40 - Im Hinblick auf die Verwendung der substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole I als Herbizide oder Desikkantien/Defoliantien sind diejenigen Verbindungen I be-

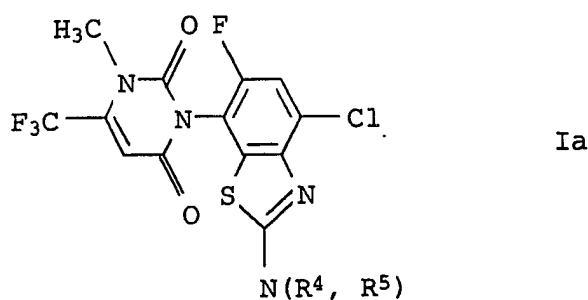
vorzugt, bei denen die Variablen folgende Bedeutungen haben, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination:

- 5
 R¹ C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere Trifluormethyl;
 R² Wasserstoff, Fluor oder Chlor, insbesondere Fluor;
 R³ Chlor;
 10 R⁴ Methyl;
 R⁵ C₁-C₆-Alkyl, Cyano-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, 2-Cyanoethyl, Allyl oder Propargyl,
 15 oder R⁴ und R⁵ bilden zusammen eine Tetramethylen-Kette;
 R⁶ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl.

20 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der 2-Aminobenzthiazole III und der 2,7-Diaminobenzthiazole IV bezüglich der Substituenten R¹ bis R⁶ entsprechen denen der 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole I.

25 Ganz besonders bevorzugt sind die 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole Ia {≅ I mit R¹ = Trifluormethyl, R² = Fluor, R³ = Chlor, R⁶ = Methyl}, insbesondere die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen:

30 Tabelle 1



40

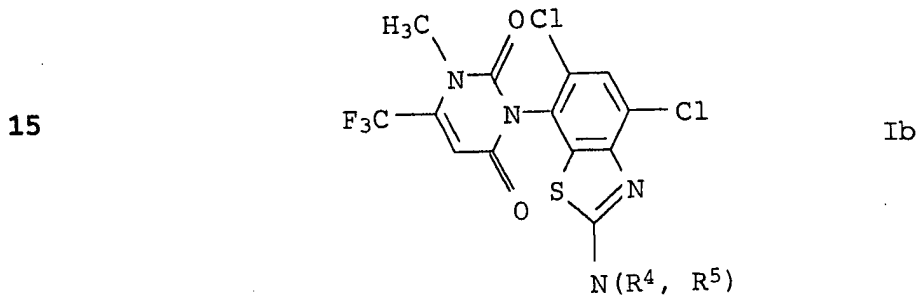
Nr.	R ²	-N(R ⁴ , R ⁵)
Ia.1	F	-N(CH ₃) ₂
Ia.2	F	-N(CH ₃)(C ₂ H ₅)
Ia.3	F	-N(CH ₃)(n-C ₃ H ₇)
Ia.4	F	-N(CH ₃)(n-C ₄ H ₉)
45 Ia.5	F	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH ₂ -CN)
Ia.6	F	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH=CH ₂)

8

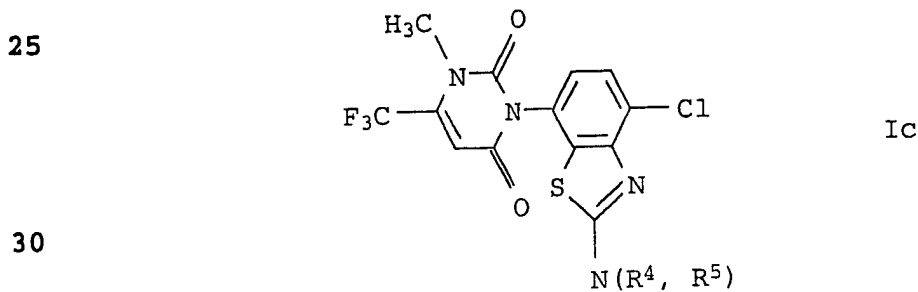
Nr.	R ²	-N(R ⁴ , R ⁵)
Ia.7	F	-N(CH ₃)(CH ₂ -C≡CH)
Ia.8	F	-(Pyrrolidin-1-yl)

5 Des weiteren sind die folgenden substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole der Formeln Ib und Ic besonders bevorzugt, insbesondere

10 - die Verbindungen Ib.1 - Ib.8, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 - Ia.8 lediglich dadurch unterscheiden, daß R² für Chlor steht:



20 - die Verbindungen Ic.1 - Ic.8, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 - Ia.8 lediglich dadurch unterscheiden, daß R² für Wasserstoff steht:



35 Die substituierten 2-(2,4-(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole der Formel I sind auf verschiedene Weise erhältlich, insbesondere nach einem der folgenden Verfahren:

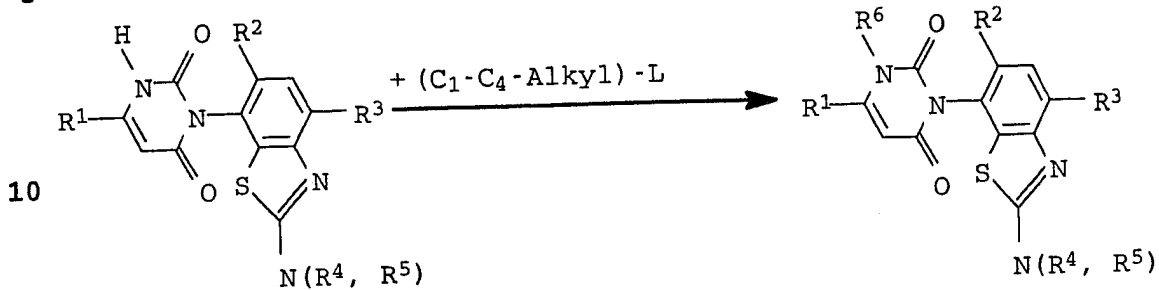
40

45

Verfahren A)

Umsetzung eines substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidin-
dion-3-yl)benzthiazols I, bei dem R⁶ = Wasserstoff, mit einem
Alkylierungsmittel (C₁-C₄-Alkyl)-L:

5



15 I {R⁶ = H}

I {R⁶ = C₁-C₄-Alkyl}

15

L steht für eine übliche Abgangsgruppe wie Halogen, vorzugs-
weise Chlor, Brom oder Iod, (Halogen)alkylsulfonyloxy, vor-
zugsweise Methylsulfonyloxy oder Trifluormethylsulfonyloxy,
Arylsulfonyloxy, vorzugsweise Toluolsulfonyloxy, und Alkoxy-
20 sulfonyloxy, vorzugsweise Methoxysulfonyloxy oder Ethoxy-
sulfonyloxy.

20

Üblicherweise arbeitet man in einem inerten organischen
Lösungsmittel, beispielsweise in einem protischen Lösungs-
25 mittel wie den niederen Alkoholen, vorzugsweise in Methanol
oder Ethanol, gewünschtenfalls im Gemisch mit Wasser, oder
in einem aprotischen Lösungsmittel, z.B. in einem aliphati-
schen oder cyclischen Ether wie Methyl-tert.-butylether,
1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, in einem
30 aliphatischen Keton wie Aceton, Diethylketon und Ethyl-
methylketon, in einem Amid wie Dimethylformamid und N-Methyl-
pyrrolidon, in einem Sulfoxid wie Dimethylsulfoxid, in einem
Harnstoff wie Tetramethylharnstoff und 1,3-Dimethyltetra-
hydro-2(1H)-pyrimidinon, in einem Carbonsäureester wie Essig-
35 säureethylester, oder in einem halogenierten aliphatischen
oder aromatischen Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan,
Dichlorethan, Chlorbenzol und den Dichlorbenzolen.

25

30

35

Gewünschtenfalls kann in Gegenwart einer Base gearbeitet
40 werden, wobei sowohl anorganische Basen, z.B. Carbonate wie
Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, Hydrogencarbonate wie
Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, oder Alkalimetallhydride
wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid, als auch organische
Basen, z.B. Amine wie Triethylamin, Pyridin und N,N-Diethyl-
45 anilin, oder Alkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat,
Natriummethanolat und Kalium-tert.-butanolat, geeignet sind.

45

10

Die Menge an Base und Alkylierungsmittel (Alkyl)-L liegt vorzugsweise jeweils bei der 0,5- bis 2-fachen molaren Menge, bezogen auf die Menge an Ausgangsverbindung I (mit R⁶ = Wasserstoff).

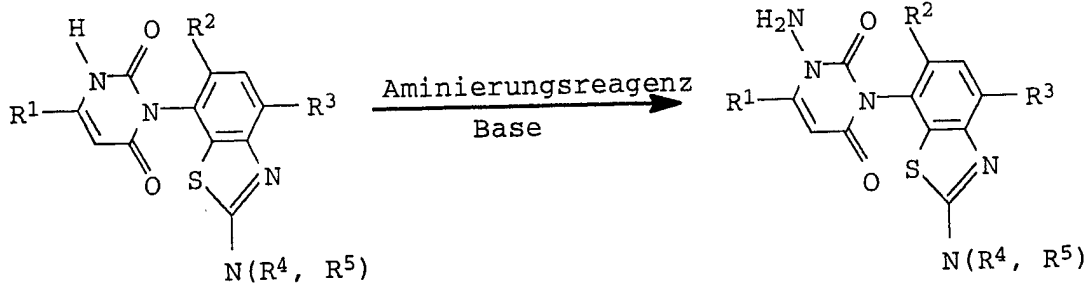
5

Im allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur bei 0°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, insbesondere bei 0 bis 60°C.

10 Verfahren B)

Umsetzung eines substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidin-3-yl)benzthiazols der Formel I, bei dem R⁶ = Wasserstoff, mit einem elektrophilen Aminierungsreagenz in Gegenwart einer Base:

15



20

I {R⁶ = H}I {R⁶ = NH₂}

25

Als Aminierungsreagenz hat sich bisher 2,4-Dinitrophenoxyamin besonders bewährt, jedoch kann z.B. auch Hydroxylamin-O-sulfonsäure (HOSA) verwendet werden, die aus der Literatur bereits als Aminierungsreagenz bekannt ist (vgl. z.B. E. Hofer et al., *Synthesis* 1983, 466; W. Friedrichsen et al., *Heterocycles* 20 (1983) 1271; H. Hart et al., *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2073; B. Vercek et al., *Monatsh. Chem.* 114 (1983) 789; G. Sosnousky et al., *Z. Naturforsch.* 38 (1983) 884; R.S. Atkinson et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1987, 2787).

35

Die Aminierung kann auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden (siehe z.B. T. Sheradsky, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1909; M.P. Wentland et al., *J. Med. Chem.* 27 (1984) 1103 und insbesondere EP-A 240 194, EP-A 476 697 und EP-A 517 181, wo die Aminierung von Uracilen gelehrt wird).

40

Normalerweise führt man die Umsetzung in einem polaren Lösungsmittel durch, z.B. in Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder in Ethylacetat, das sich bisher als besonders geeignet erwiesen hat.

45

11

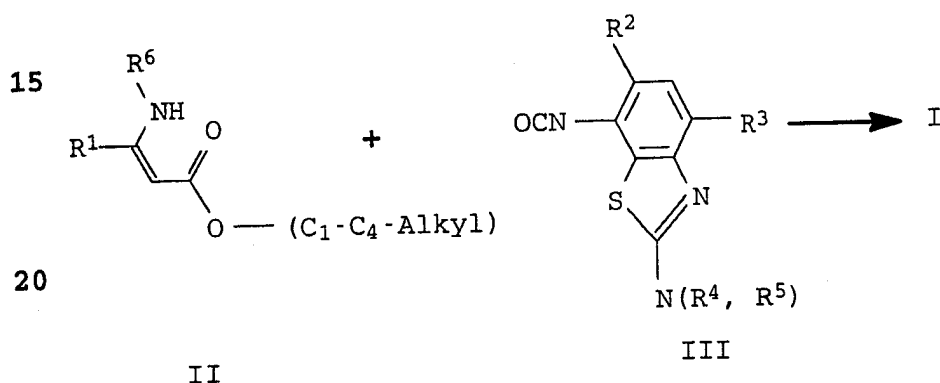
Als Base eignen sich beispielsweise Alkalimetallcarbonate wie Kaliumcarbonat, Alkalimetallalkoholate wie Natrium-methylat und Kalium-tert.-butanolat oder Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid.

5

Die Menge an Base und Aminierungsmittel liegt vorzugsweise jeweils bei der 0,5- bis 2-fachen molaren Menge, bezogen auf die Menge an Ausgangsverbindung.

10 Verfahren C)

Umsetzung eines Acrylsäurederivats II mit einem 7-Isocyanatobenzthiazol III:



25

Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in Gegenwart eines im wesentlichen wasserfreien aprotischen organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittels, beispielsweise eines aliphatischen oder cyclischen Ethers wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs wie n-Hexan, Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, eines halogenierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffs wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol, eines aprotischen, polaren Lösungsmittels wie Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid und Dimethylsulfoxid, oder eines Gemisches aus den genannten Solventien.

30

35

Gewünschtenfalls kann auch in Gegenwart einer Metallhydridbase wie Natrium- und Kaliumhydrid oder einer organischen tertiären Base wie Triethylamin und Pyridin gearbeitet werden, wobei die organische Base gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann.

40

Zweckmäßig setzt man die Edukte in stöchiometrischen Mengen ein oder man arbeitet mit einem geringen Überschuß der einen oder anderen Komponente, bis etwa 10 mol-%. Arbeitet man ohne

45

12

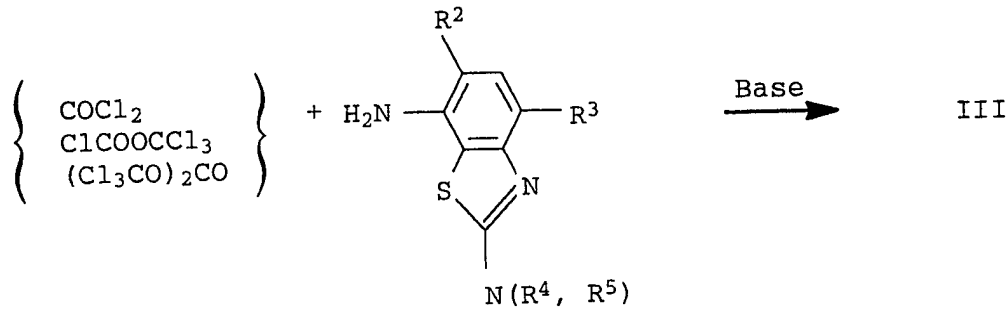
Lösungsmittel in Gegenwart einer organischen Base, so liegt diese in einem größeren Überschuß vor.

Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise bei (-80) bis 50°C, insbesondere bei (-60) bis 30°C.

C.1) Herstellung der 7-Isocyanatobenzthiazole III durch Umsetzung von 2,7-Diaminobenzthiazolen der Formel IV mit Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen in Gegenwart einer Base:

10

15



IV

20

Geeignete Lösungs-/Verdünnungsmittel sind z.B. Kohlenwasserstoffe wie Toluol und n-Hexan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Ether wie Tetrahydrofuran oder aprotische Solventien wie Dimethylformamid, Acetonitril und Dimethylsulfoxid.

25

Als Basen kommen vornehmlich die Alkalimetallacetate, -hydrogencarbonate, -carbonate, -hydroxide oder tertiäre Amine wie Triethylamin und Pyridin in Betracht.

30

Die Reaktionsführung erfolgt allgemein zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise bei 0 bis 150°C.

35

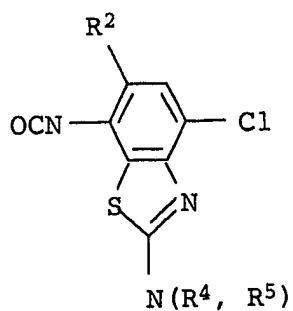
In der folgenden Tabelle 2 sind besonders bevorzugte 7-Isocyanatobenzthiazole der Formel III aufgeführt:

40

45

Tabelle 2

5

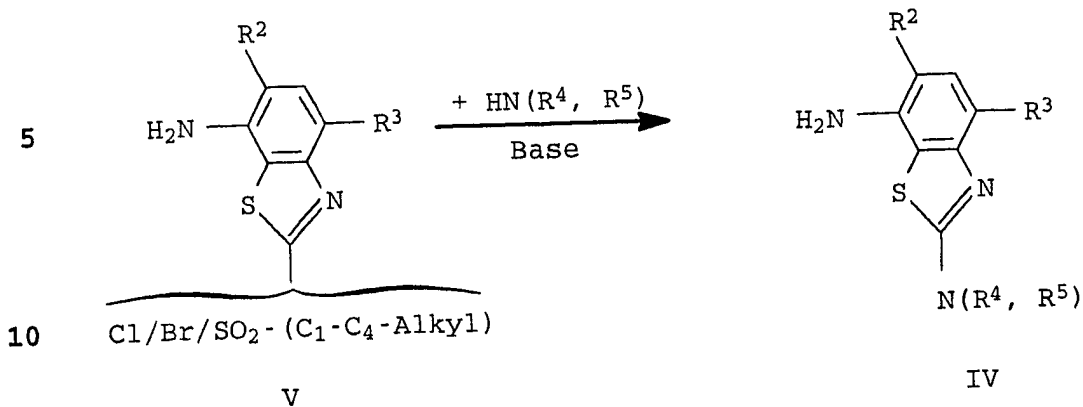
III (R³ = Chlor)

10

Nr.	R ²	N(R ⁴ , R ⁵)	
15	III.1	F	-N(CH ₃) ₂
	III.2	Cl	-N(CH ₃) ₂
	III.3	H	-N(CH ₃) ₂
	III.4	F	-N(CH ₃)(C ₂ H ₅)
	III.5	Cl	-N(CH ₃)(C ₂ H ₅)
20	III.6	H	-N(CH ₃)(C ₂ H ₅)
	III.7	F	-N(CH ₃)(n-C ₃ H ₇)
	III.8	Cl	-N(CH ₃)(n-C ₃ H ₇)
	III.9	H	-N(CH ₃)(n-C ₃ H ₇)
25	III.10	F	-N(CH ₃)(n-C ₄ H ₉)
	III.11	Cl	-N(CH ₃)(n-C ₄ H ₉)
	III.12	H	-N(CH ₃)(n-C ₄ H ₉)
	III.13	F	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH ₂ -CN)
	III.14	Cl	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH ₂ -CN)
30	III.15	H	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH ₂ -CN)
	III.16	F	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH=CH ₂)
	III.17	Cl	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH=CH ₂)
	III.18	H	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH=CH ₂)
35	III.19	F	-N(CH ₃)(CH ₂ -C≡CH)
	III.20	Cl	-N(CH ₃)(CH ₂ -C≡CH)
	III.21	H	-N(CH ₃)(CH ₂ -C≡CH)
	III.22	F	-(Pyrrolidin-1-yl)
40	III.23	Cl	-(Pyrrolidin-1-yl)
	III.24	H	-(Pyrrolidin-1-yl)

45

C.2) Herstellung der 2,7-Diaminobenzthiazole IV:



15 Zweckmäßigerweise nimmt man die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel vor, beispielsweise in einem Ether wie Diäthyl-
ether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diäthyl-
glycoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, einem Keton
wie Aceton, Diethylketon, Ethylmethylketon und Cyclohexanon,
20 einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel wie Acetonitril,
Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid,
einem protischen Lösungsmittel wie Methanol und Ethanol,
einem aromatischen, gewünschtenfalls halogenierten Kohlen-
wasserstoff wie Benzol, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol,
25 einem heteroaromatischen Lösungsmittel wie Pyridin und
Chinolin oder in einem Gemisch solcher Lösungsmittel. Tetra-
hydrofuran, Aceton, Diethylketon und Dimethylformamid sind
bevorzugt.

30 Als Basen können z.B. die Hydroxide, Hydride, Alkoxide,
Carbonate oder Hydrogencarbonate von Alkalimetall- und Erd-
alkalimetallkationen, tertiäre aliphatische Amine wie Tri-
ethylamin, N-Methylmorpholin und N-Ethyl-N,N-diisopropyl-
amin, bi- und tricyclische Amine wie Diazabicycloundecan
35 (DBU) und Diazabicyclooctan (DABCO), oder aromatische Stick-
stoffbasen wie Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin und Chinolin,
dienen. Auch Kombinationen verschiedener Basen kommen in
Betracht. Bevorzugte Basen sind Natriumhydrid, Natrium-
hydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriummethylat,
Natriummethylat und Kalium-tert.-butylat.

40 Besonders zweckmäßig ist es, das Amin HN(R⁴,R⁵) auch als Base
zu verwenden.

45 Üblicherweise setzt man die Ausgangsstoffe in etwa stöchio-
metrischen Mengen ein, jedoch kann auch ein Überschuß der
einen oder anderen Komponente im Hinblick auf die Verfahrens-

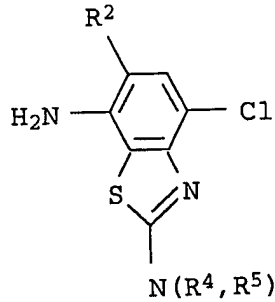
führung oder eine möglichst vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung V vorteilhaft sein.

5 Wird das Amin $\text{HN}(\text{R}^4, \text{R}^5)$ auch als Base eingesetzt, so empfiehlt sich ein größerer Überschuß, bis etwa zur 30-fachen molaren Menge, bezogen auf die Menge an V.

10 Die Umsetzung kann bei Temperaturen von 0°C bis zur Rückflußtemperatur des jeweiligen Lösungsmittel(gemische)s durchgeführt werden.

In der folgenden Tabelle 3 sind besonders bevorzugte 2,7-Diaminobenzthiazole der Formel IV aufgeführt:

15 Tabelle 3



IV ($\text{R}^3 = \text{Chlor}$)

25

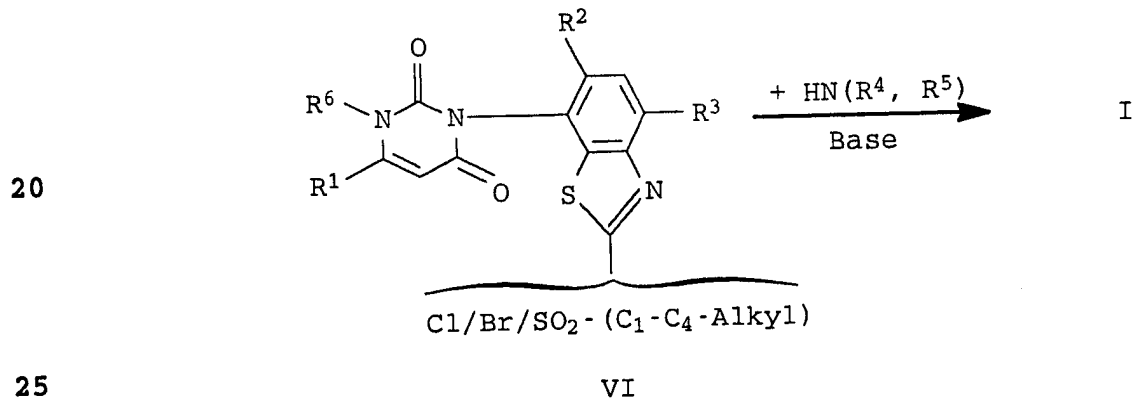
Nr.	R^2	$-\text{N}(\text{R}^4, \text{R}^5)$
30 IV.1	F	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
IV.2	Cl	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
IV.3	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
IV.4	F	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$
IV.5	Cl	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$
35 IV.6	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$
IV.7	F	$-\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)$
IV.8	Cl	$-\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)$
IV.9	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)$
40 IV.10	F	$-\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)$
IV.11	Cl	$-\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)$
IV.12	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)$
IV.13	F	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})$
IV.14	Cl	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})$
45 IV.15	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})$
IV.16	F	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)$

16

Nr.	R ²	-N(R ⁴ , R ⁵)
IV.17	Cl	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH=CH ₂)
IV.18	H	-N(CH ₃)(CH ₂ -CH=CH ₂)
5 IV.19	F	-N(CH ₃)(CH ₂ -C≡CH)
IV.20	Cl	-N(CH ₃)(CH ₂ -C≡CH)
IV.21	H	-N(CH ₃)(CH ₂ -C≡CH)
IV.22	F	-(Pyrrolidin-1-yl)
10 IV.23	Cl	-(Pyrrolidin-1-yl)
IV.24	H	-(Pyrrolidin-1-yl)

D) Umsetzung von Benzthiazolen der Formel VI mit Aminen HN(R⁴, R⁵) in Gegenwart einer Base:

15

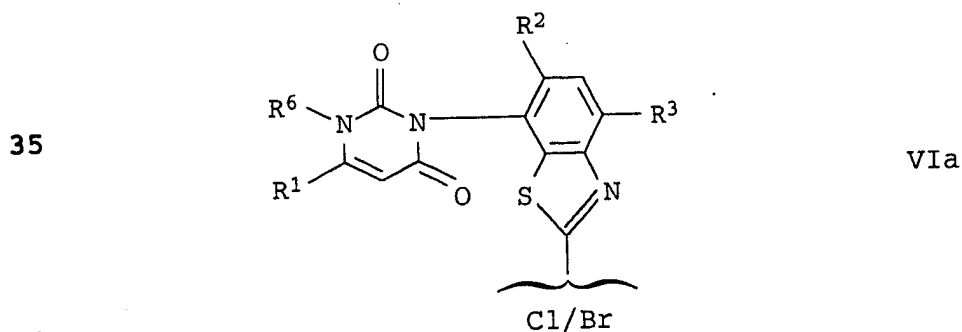


25

Bezüglich der Durchführung dieser Reaktion sei auf die vorstehend unter C.2) gemachten Angaben verwiesen.

30

Verbindungen der Formel VIa



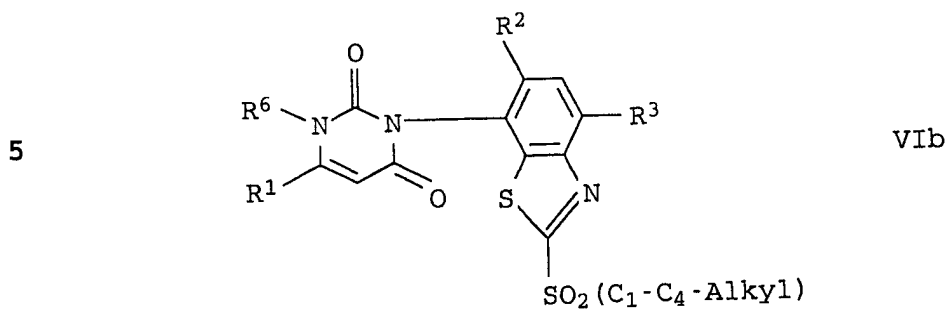
40

sind z.B. aus der WO 92/20675 und der älteren DE-A 19 532 048 bekannt.

45

17

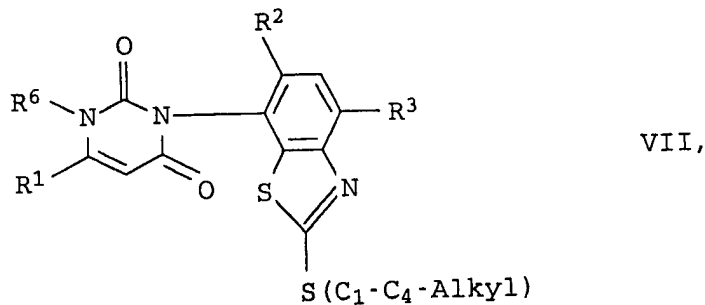
Verbindungen der Formel VIb



10

sind z.B. aus der älteren DE-A 19 532 048 bekannt, oder sie können durch Oxidation (beispielsweise nach einem der in der DE-A 19 532 048 angegebenen Verfahren) aus Verbindungen der Formel VII

15



20

die aus der DE-A 42 41 658 bekannt sind, erhalten werden.

25

Sofern nicht anders angegeben werden alle vorstehend beschriebenen Verfahren zweckmäßigerweise bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des jeweiligen Reaktionsgemisches vorgenommen.

30 Die Konzentration der Ausgangsstoffe im Lösungsmittel liegt normalerweise bei 0,1 bis 5,0 mol/l.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt in der Regel auf an sich bekannte Weise. Sofern nicht bei den vorstehend beschriebenen Verfahren etwas anderes angegeben ist, erhält man die Wertprodukte z.B. nach Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser durch Filtration, Kristallisation oder Lösungsmittelextraktion, oder durch Entfernen des Lösungsmittels, Verteilen des Rückstandes in einem Gemisch aus Wasser und einem geeigneten organischen Lösungsmittel und Aufarbeiten der organischen Phase auf das Produkt hin.

Die substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole I können bei der Herstellung als Isomergemische anfallen, die jedoch gewünschtenfalls nach den hierfür üblichen Methoden wie Kristallisation oder Chromatographie, auch an einem optisch aktiven Adsorbat, in die weitgehend reinen Isomeren getrennt werden

können. Reine optisch aktive Isomere lassen sich vorteilhaft aus entsprechenden optisch aktiven Ausgangsprodukten herstellen.

Landwirtschaftlich brauchbare Salze der Verbindungen I können
5 durch Reaktion mit einer Base des entsprechenden Kations, vorzugsweise einem Alkalimetallhydroxid oder -hydrid, oder durch Reaktion mit einer Säure des entsprechenden Anions, vorzugsweise der Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, gebildet werden.

10 Salze von I, deren Metallion kein Alkalimetallion ist, können auch durch Umsalzen des entsprechenden Alkalimetallsalzes in üblicher Weise hergestellt werden, ebenso Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Sulfoxoniumsalze mittels Ammoniak, Phosphonium-,
15 Sulfonium- oder Sulfoxoniumhydroxiden.

Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomeregemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die I enthaltenden herbiziden
20 Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schädgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

25 Unter Berücksichtigung der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die Verbindungen I bzw. sie enthaltenden herbiziden Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In
30 Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

- Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis,
35 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),
40 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,
45 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum

tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera und Zea mays.

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

- Des weiteren eignen sich die substituierten
10 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole I auch zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen.

- Als Desikkantien eignen sie sich insbesondere zur Austrocknung der oberirdischen Teile von Kulturpflanzen wie Kartoffel, Raps,
15 Sonnenblume und Sojabohne. 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
20 der Haftfestigkeit am Baum bei Zitrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, das heißt die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht- oder Blatt- und Sproßteil der Pflanzen ist auch für ein gut kontrollierbares Ent-
25 blättern von Nutzpflanzen, insbesondere Baumwolle, wesentlich.

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

- 30 Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldisper-
35 sionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- 40 Als inerte Hilfsstoffe kommen im wesentlichen in Betracht: Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromati-
45 sche Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol

und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen 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 Als oberflächenaktive Stoffe kommen z.B. die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren wie Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

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

- 35 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit und Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat und Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.
- 40
- 45

21

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

Die folgenden Formulierungsbeispiele verdeutlichen die Herstellung solcher Zubereitungen:

- I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. Ia.8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. Ia.7 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. Ia.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. Ia.2 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines

22

Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser enthält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- 5 v. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. Ia.3 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 10 VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. Ia.4 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 15
- VII. 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. Ia.5 wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Anschließend kann die Mischung mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 20
- VIII. 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. Ia.8 wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexan und 20 Gewichtsteilen Wettol[®] EM 31 (= nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Rizinusöl; BASF AG) besteht. Danach kann mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 25
- 30

Die Applikation der Wirkstoffe I bzw. der herbiziden Mittel kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. 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).

35

40

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

45

- Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen
- 5 gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-(Heteroaryl/
- 10 Aroyl)-1,3-cyclohexandione, Heteroaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF₃-Phenyllderivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexan-1,3-dionderivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitro-
- 15 phenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenyllessigsäure und deren Derivate, 2-Phenylpropionsäure
- 20 und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide und Uracile in Betracht.
- 25 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner
- 30 die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Herstellungsbeispiele

35

Beispiel 1

4-Chlor-6-fluor-7-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)-2-(pyrrolidin-1-yl)benzthiazol (Nr. Ia.8)

- 40 Zu einer Lösung von 5,6 g (13 mmol) 4-Chlor-6-fluor-2-(pyrrolidin-1-yl)-7-(6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol in 100 ml 2-Butanon wurden 2,6 g (18 mmol) Methyliodid und 2,8 g (20 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Nach 16 Std. rühren versetzte man die Reaktionsmischung mit 100 ml Ethyl-
- 45 acetat. Dann wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen. Anschließend trennte man die Phasen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich eingeeengt. Die

Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Kieselgelchromatographie (Eluens: Cyclohexan/Methyl-tert.-butylether = 9:1). Ausbeute: 0,7 g. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 2,08 (m, 4H), 3,57 (m, 7H), 6,39 (s, 1H), 7,25 (d, 1H).

5

Analog zu diesem Verfahren wurden die folgenden substituierten 2-Aminobenzthiazole der Formel I hergestellt:

- 4-Chlor-6-fluor-2-[methyl(propargyl)amino]-7-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol (Nr. Ia.7); Smp.: 142°C;
- 10 • 4-Chlor-2-dimethylamino-6-fluor-7-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol (Nr. Ia.1); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 3,17 (s, 6H), 3,55 (s, 3H), 6,34 (s, 1H), 7,26 (d, 1H);
- 15 • 2-[Butyl(methyl)amino]-4-chlor-6-fluor-7-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol (Nr. Ia.4); Smp.: 135-137°C;
- 4-Chlor-6-fluor-2-[methyl(propyl)amino]-7-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol (Nr. Ia.3); Smp.: 144-146°C;
- 20 • 4-Chlor-2-[ethyl(methyl)amino]-6-fluor-7-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol (Nr. Ia.2); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 1,25 (t, 3H), 3,15 (s, 3H), 3,54 (q, 2H), 3,57 (s, 3H), 6,37 (s, 1H), 7,25 (d, 1H);
- 25 • 4-Chlor-2-[2-cyanoethyl(methyl)amino]-6-fluor-7-(1-methyl-6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol (Nr. Ia.5); Smp. 68-70°C.

30 Beispiel 2

4-Chlor-6-fluor-2-(pyrrolidin-1-yl)-7-(6-trifluormethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol

Zu 0,5 g (20 mmol) Natriumhydrid in 200 ml Dimethylformamid wurden 3,2 g (17 mmol) 3-Amino-4,4,4-trifluorcrotonsäureethylester gegeben. Nach 2 Std. rühren versetzte man die Mischung mit 4,9 g (17 mmol) 4-Chlor-6-fluor-2-(pyrrolidin-1-yl)benzthiazol-7-ylisocyanat. Anschließend rührte man noch 16 Std. Dann wurde eingengt. Den Rückstand versetzte man mit 300 ml Eiswasser, wonach 40 die wässrige Phase mit verdünnter Salzsäure angesäuert wurde. Schließlich filtrierte man das entstandene feste Wertprodukt ab. Ausbeute: 5,6 g; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 2,07 (m, 4H), 3,58 (m, 4H), 6,25 (s, 1H), 7,26 (d, 1H).

45 Analog zu diesem Verfahren wurden die folgenden substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole der Formel I hergestellt:

25

- 4-Chlor-6-fluor-2-[methyl(propargyl)amino]-7-(6-trifluoromethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol; ¹H-NMR (270 MHz, in d⁶-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 2,51 (t, 1H), 3,16 (s, 3H), 4,43 (d, 2H), 5,88 (s, 1H), 7,45 (d, 1H);
- 5 • 4-Chlor-2-dimethylamino-6-fluor-7-(6-trifluoromethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol; ¹H-NMR (270 MHz, in d⁶-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 3,16 (s, 6H), 6,46 (s, 1H), 7,61 (d, 1H);
- 10 • 2-[Butyl(methyl)amino]-4-chlor-6-fluor-7-(6-trifluoromethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol; ¹H-NMR (270 MHz, in CDCl₃): δ [ppm] = 0,95 (t, 3H), 1,37 (sext., 2H), 1,63 (quint., 2H), 3,12 (s, 3H), 3,45 (t, 2H), 6,17 (s, 1H), 7,13 (d, 1H);
- 15 • 4-Chlor-6-fluor-2-[methyl(propyl)amino]-7-(6-trifluoromethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol; ¹H-NMR (270 MHz, in CDCl₃): δ [ppm] = 0,95 (t, 3H), 1,71 (sext., 2H), 3,19 (s, 3H), 3,43 (t, 2H), 6,25 (s, 1H), 7,24 (d, 1H);
- 4-Chlor-2-[ethyl(methyl)amino]-6-fluor-7-(6-trifluoromethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol; ¹H-NMR (270 MHz, in CDCl₃): δ [ppm] = 1,26 (t, 3H), 3,19 (s, 3H), 3,57 (q, 2H), 6,24 (s, 1H), 7,21 (d, 1H);
- 20 • 4-Chlor-2-[2-cyanoethyl(methyl)amino]-6-fluor-7-(6-trifluoromethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion-3-yl)benzthiazol; ¹H-NMR (250 MHz, in CDCl₃): δ [ppm] = 2,90 (t, 2H), 3,27 (s, 3H), 3,92 (t, 2H), 6,28 (s, 1H), 7,29 (d, 1H).
- 25

Vorstufe 1

4-Chlor-6-fluor-2-(pyrrolidin-1-yl)benzthiazol-7-ylisocyanat (Nr. III.22)

30

Zu einer Lösung von 4,5 g (17 mmol) 4-Chlor-6-fluor-2-(pyrrolidin-1-yl)benzthiazol-7-ylamin in 200 ml Toluol wurden 6,7 g (34 mmol) Diphosgen gegeben. Nach 5 Std. rühren bei Rückflußtemperatur engte man ein. Das Rohprodukt wurde ohne Reinigung

35 direkt weiter umgesetzt. Ausbeute: quantitativ.

Analog zu diesem Verfahren wurden die folgenden 2-Aminobenzthiazole der Formel III hergestellt:

- 4-Chlor-6-fluor-2-[methyl(propargyl)amino]benzthiazol-7-ylisocyanat (Nr. III.19);
- 40 • 4-Chlor-2-dimethylamino-6-fluorbenzthiazol-7-ylisocyanat (Nr. III.1);
- 2-[Butyl(methyl)amino]-4-chlor-6-fluorbenzthiazol-7-ylisocyanat (Nr. III.10);
- 45 • 4-Chlor-6-fluor-2-[methyl(propyl)amino]benzthiazol-7-ylisocyanat (Nr. III.7);

26

- 4-Chlor-2-[ethyl(methyl)amino]-6-fluorbenzthiazol-7-ylisocyanat (Nr. III.4);
- 4-Chlor-2-[2-cyanoethyl(methyl)amino]-6-fluorbenzthiazol-7-ylisocyanat (Nr. III.13).

5

Vorstufe 2

4-Chlor-6-fluor-2-(pyrrolidin-1-yl)benzthiazol-7-ylamin (Nr. IV.22)

- 10 Eine Lösung von 5,0 g (18 mmol) 2-Brom-4-chlor-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin und 2,6 g (36 mmol) Pyrrolidin in 30 ml Dimethylformamid wurde 3 Tage gerührt. Anschließend engte man ein. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 300 ml Ethylacetat wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich eingengt. Ausbeute: 4,5 g; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in d^6 -Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 2,00 (m, 4H), 3,58 (m, 4H), 5,47 (s, 2H), 7,14 (d, 1H).

Analog zu diesem Verfahren wurden die folgenden 2,7-Diaminobenzthiazole der Formel IV hergestellt:

- 20 • 2-[Butyl(methyl)amino]-4-chlor-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin (Nr. IV.10); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 0,95 (t, 3H), 1,36 (sext., 2H), 1,66 (quint., 2H), 3,18 (s, 3H), 3,47 (t, 2H), 3,70 (s, 2H), 7,03 (d, 1H);
- 25 • 4-Chlor-6-fluor-2-[methyl(propargyl)amino]benzthiazol-7-ylamin (Nr. IV.7); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 0,96 (t, 3H), 1,71 (sext., 2H), 3,21 (s, 3H), 3,44 (t, 2H), 3,69 (s, 2H), 7,04 (d, 1H);
- 30 • 4-Chlor-2-[ethyl(methyl)amino]-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin (Nr. IV.4); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 1,26 (t, 3H), 3,17 (s, 3H), 3,54 (q, 2H), 3,70 (s, 2H), 7,05 (d, 1H).

Vorstufe 3

4-Chlor-6-fluor-2-(methyl(propargyl)amino)benzthiazol-7-ylamin (Nr. IV.19)

35

- Zu einer auf 80°C erwärmten Lösung von 3,4 g (12 mmol) 2-Brom-4-chlor-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin in 100 ml Dimethylformamid wurden 5 g (70 mmol) Methyl(propargyl)amin gegeben, wonach man 30 Minuten rührte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingengt. Den Rückstand versetzte man mit 300 ml Ethylacetat. Die organische Phase wurde noch mit Wasser gewaschen, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich eingengt. Ausbeute: 2,9 g; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in d^6 -Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 2,52 (t, 1H), 3,16 (s, 3H), 4,40 (d, 2H), 5,56 (s, 2H), 7,20 (d, 1H).

27

Analog zu diesem Verfahren wurde das folgende 2,7-Diaminobenzthiazol der Formel IV hergestellt:

4-Chlor-2-(2-cyanoethyl(methyl)amino)-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin (Nr. IV.13); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in CDCl_3): δ [ppm] = 2,94 (t, 2H), 3,30 (s, 3H), 3,75 (s, 2H), 3,94 (t, 2H), 7,09 (d, 1H).

Vorstufe 4

4-Chlor-2-dimethylamino-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin (Nr. IV.1)

- 10 In eine auf 80°C erwärmte Lösung von 3,4 g (12 mmol) 2-Brom-4-chlor-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin in 100 ml Dimethylformamid leitete man bis zum vollständigen Umsatz gasförmiges Dimethylamin ein. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingeeengt. Dem Rückstand versetzte man mit 300 ml Ethylacetat, wonach
- 15 die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich eingeeengt wurde. Ausbeute: 2,8 g; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in d^6 -Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 3,15 (s, 6H), 3,58 (m, 4H), 5,48 (s, 2H), 7,15 (d, 1H).

20 Vorstufe 5

2-Brom-4-chlor-6-fluorbenzthiazol-7-ylamin

- Zu einer auf 80°C erwärmten Suspension von 19 g (60 mmol) 2-Brom-4-chlor-6-fluor-7-nitrobenzthiazol in 210 ml Wasser und
- 25 15 ml konz. Salzsäure wurden 10,5 g (0,18 mol) Eisenpulver gegeben. Anschließend rührte man 3 Std. bei 80°C . Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 500 ml Ethylacetat versetzt. Dann filtrierte man über ein Kieselgelbett. Die organische Phase wurde abgetrennt mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet
- 30 und schließlich eingeeengt. Ausbeute: 15 g; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in d^6 -Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 6,04 (s, 2H), 7,49 (d, 1H).

Vorstufe 6

2-Brom-4-chlor-6-fluor-7-nitrobenzthiazol

- 35 Zu einer Lösung von 20 g (75 mmol) 2-Brom-4-chlor-6-fluorbenzthiazol in 44 ml konz. Schwefelsäure wurden tropfenweise 12 ml 65 %iger Salpetersäure gegeben. Nach 15 Minuten rühren goß man die Mischung auf 500 ml Eiswasser. Das entstandene feste Wertpro-
- 40 dukt wurde abfiltriert und mit wenig heißem Cyclohexan gewaschen. Ausbeute: 4,5 g; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in d^6 -Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 8,22 (d, 1H).

Vorstufe 7

2-Brom-4-chlor-6-fluorbenzthiazol

- Zu einer Lösung von 81 g (0,4 mol) 4-Chlor-6-fluorbenzthiazol-2-ylamin in 1 l Acetonitril wurden 115 g (0,8 mol) Kupfer(I)bromid und 412 g (4 mol) Natriumbromid gegeben. Dann versetzte man die Mischung mit 54 g (0,52 mol) tert.-Butylnitrit. Nach 3 Std. rühren wurde das Reaktionsgemisch mit 2 l verd. Salzsäure versetzt. Anschließend extrahierte man das Produkt mit Methyl-tert.-butylether. Die organische Phase wurde schließlich über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Zwecks Reinigung löste man das Rohprodukt in Dichlormethan, wonach die erhaltene Lösung über ein Kieselgel-Bett filtriert wurde. Nach einengen erhielt man 5 g Wertprodukt mit Smp. 112-113°C.

Anwendungsbeispiele (herbizide Wirksamkeit)

- Die herbizide Wirkung der substituierten 2-Aminobenzthiazole I ließ sich durch die folgenden Gewächshausversuche zeigen:

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

- Bei Vorauflaufbehandlung 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 durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde. Die Aufwandmenge für die Vorauflaufbehandlung betrug 0,0625 oder 0,0312 kg/ha a.S. (aktive Substanz).

- Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst 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.

- 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,

29

und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

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

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

	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
	Amaranthus retroflexus	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz	redroot pigweed
15	Setaria faberii	Borstenhirse	giant foxtail
	Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade
	Veronica subspecies	Ehrenpreisarten	speedwell
20	Zea mays	Mais	corn

Bei Aufwandmengen von 62,5 und 31,2 g/ha a.S. zeigte die Verbindung Nr. Ia.7 im Nachauflaufverfahren eine sehr gute herbizide Wirkung gegen die o.g. Schädgräser und breitblättrigen Pflanzen
25 in der Kultur Mais.

Anwendungsbeispiele (desikkant/defoliantische Wirksamkeit)

Als Testpflanzen dienten junge, 4-blättrige (ohne Keimblätter)
30 Baumwollpflanzen, die unter Gewächshausbedingungen angezogen wurden (rel. Luftfeuchtigkeit 50 bis 70 %; Tag-/Nachttemperatur 27/20°C).

Die jungen Baumwollpflanzen wurden tropfnaß mit wässrigen Auf-
35 bereitungen der Wirkstoffe (unter Zusatz von 0,15 Gew.-% des Fettalkoholalkoxylats Plurafac® LF 700¹⁾, bezogen auf die Spritzbrühe) blattbehandelt. Die ausgebrachte Wassermenge betrug umgerechnet 1000 l/ha. Nach 13 Tagen wurde die Anzahl der abgeworfenen Blätter und der Grad der Entblätterung in % bestimmt.

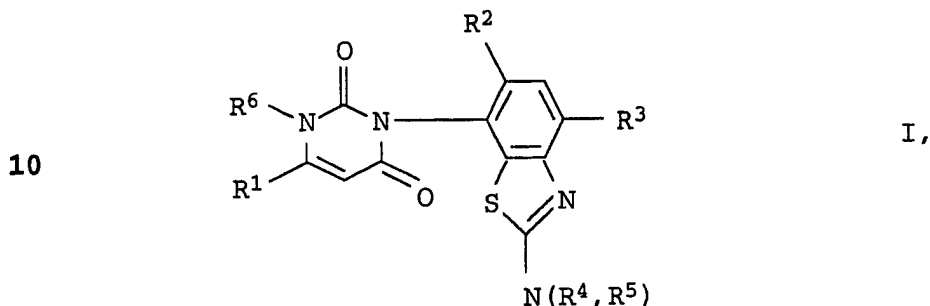
40 Bei den unbehandelten Kontrollpflanzen trat kein Blattfall auf.

45

¹⁾ ein schaumarmes, nichtionisches Tensid der BASF AG

Patentansprüche

1. Substituierte 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole
 5 der Formel I



15

in der die Substituenten folgende Bedeutungen haben:

R¹ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

20

R² Wasserstoff oder Halogen;

R³ Halogen;

R⁴ C₁-C₆-Alkyl;

25

R⁵ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, Cyano-C₁-C₄-alkyl,
 C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogen-
 alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cyclo-
 alkyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

30

oder R⁴ und R⁵ bilden zusammen eine Tetramethylen-Kette;

R⁶ Wasserstoff, Amino oder C₁-C₄-Alkyl;

35

sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze dieser
 Verbindungen I.

2. Substituierte 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole
 40 der Formel I und deren Salze, gemäß Anspruch 1, wobei

R⁴ für Methyl und

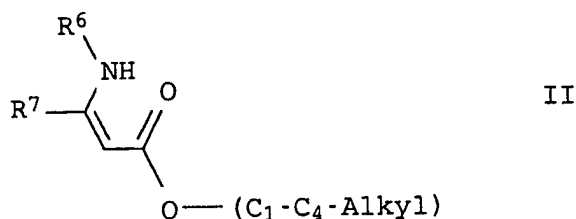
R⁵ für C₁-C₆-Alkyl, Cyano-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl,
 C₃-C₆-Alkynyl,

45

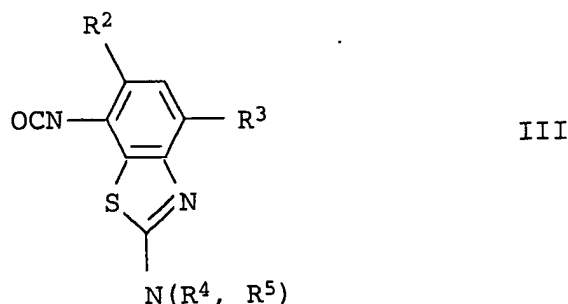
oder R⁴ und R⁵ zusammen für Tetramethylen stehen.

3. Verwendung der substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidin-
dion-3-yl)benzthiazole und ihrer landwirtschaftlich brauch-
baren Salze, gemäß Anspruch 1, als Herbizide oder zur Desik-
kation/Defoliation von Pflanzen.
- 5
4. Herbizides Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge
mindestens eines substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidin-
dion-3-yl)benzthiazols der Formel I oder eines landwirt-
schaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, und
10 mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Träger-
stoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächen-
aktiven Stoff.
5. Mittel zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen,
15 enthaltend eine desikkant und/oder defoliant wirksame Menge
mindestens eines substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidin-
dion-3-yl)benzthiazols der Formel I oder eines landwirt-
schaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, und
mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Träger-
20 stoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächen-
aktiven Stoff.
6. Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen Mitteln,
dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge
25 mindestens eines substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidin-
dion-3-yl)benzthiazols der Formel I oder eines landwirt-
schaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, mit
mindestens einem inerten flüssigen und/oder festen Träger-
stoff sowie gewünschtenfalls mindestens einem oberflächen-
30 aktiven Stoff mischt.
7. Verfahren zur Herstellung von desikkant und/oder defoliant
wirksamen Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine
desikkant/defoliant wirksame Menge mindestens eines substi-
35 tuierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazols der
Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von
I, gemäß Anspruch 1, mit mindestens einem inerten flüssigen
und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens
einem oberflächenaktiven Stoff mischt.
- 40
8. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs,
dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge
mindestens eines substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidin-
dion-3-yl)benzthiazols der Formel I oder eines landwirt-
45 schaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, auf
Pflanzen, deren Lebensraum oder auf Saatgut einwirken läßt.

9. Verfahren zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine desikkant und/oder defoliant wirksame Menge mindestens eines substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazols der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, auf Pflanzen einwirken läßt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Baumwolle behandelt.
11. Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazolen der Formel I gemäß Anspruch 1, bei denen R⁶ C₁-C₄-Alkyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man entsprechende 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazole der Formel I, bei denen R⁶ Wasserstoff bedeutet, in Gegenwart einer Base mit einem Alkylierungsmittel (C₁-C₄-Alkyl)-L, wobei L eine übliche Abgangsgruppe bedeutet, umsetzt.
12. Verfahren zur Herstellung von 2-(2,4(1H,3H)-Pyrimidindion-3-yl)benzthiazolen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Acrylsäurederivat der Formel II



30 in Gegenwart einer Base mit einem 7-Isocyanatobenzthiazol der Formel III



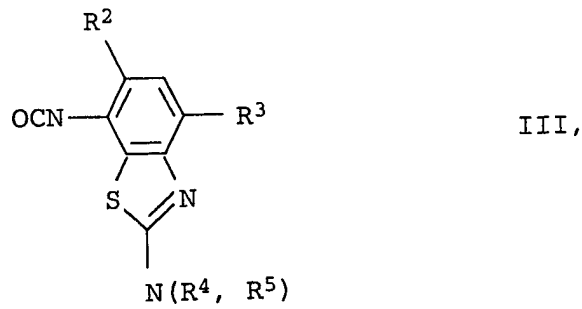
40 umsetzt.

45

33

13. 2-Aminobenzthiazole der Formel III

5

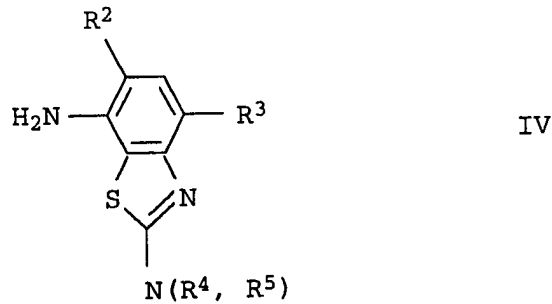


10

wobei R² bis R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

15 14. Verfahren zur Herstellung von 7-Isocyanatobenzthiazolen der Formel III gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes 2,7-Diaminobenzthiazol der Formel IV

20

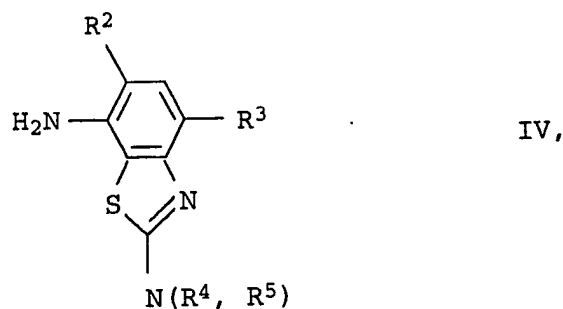


25

mit Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen umsetzt.

30 15. 2,7-Diaminobenzthiazole der Formel IV

35



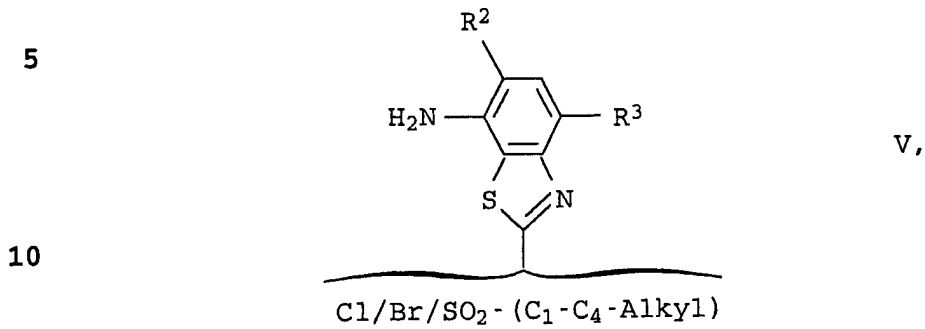
40

wobei R² bis R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

45

34

16. Verfahren zur Herstellung von 2,7-Diaminobenzthiazolen der Formel IV gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man 7-Aminobenzthiazole der Formel V



- 15
- gewünschtenfalls in Gegenwart einer Base, mit Aminen HN(R⁴,R⁵) umgesetzt.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07D417/04 A01N43/74 C07D277/82

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 97 08170 A (FMC CORP) 6 March 1997 cited in the application see claim 1; examples 9, 14-15, P-2 ---	1-16
Y	US 5 354 730 A (ENOMOTO MASAYUKI ET AL) 11 October 1994 see column 1-2; claim 1 ---	1-16
Y	WO 92 20675 A (SCHERING AG) 26 November 1992 cited in the application see page 16, line 21-22; claim 1 -----	1-16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 1998

Date of mailing of the international search report

15/06/1998

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Lauro, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9708170 A	06-03-1997	AU 6961896 A	19-03-1997
US 5354730 A	11-10-1994	AU 626726 B	06-08-1992
		AU 6326190 A	11-04-1991
		CA 2026267 A	27-03-1991
		DE 69027170 D	04-07-1996
		DE 69027170 T	14-11-1996
		EP 0420194 A	03-04-1991
		ES 2090071 T	16-10-1996
		RU 2029472 C	27-02-1995
		JP 4178384 A	25-06-1992
WO 9220675 A	26-11-1992	DE 4117508 A	26-11-1992
		AU 659647 B	25-05-1995
		AU 1882892 A	30-12-1992
		AU 2727095 A	05-10-1995
		BG 98238 A	28-02-1995
		BR 9206055 A	06-12-1994
		CA 2109950 A	26-11-1992
		CN 1068822 A	10-02-1993
		CZ 9302531 A	13-04-1994
		EP 0583353 A	23-02-1994
		FI 935192 A	10-12-1993
		HU 68674 A	28-07-1995
		JP 6511232 T	15-12-1994
		MX 9202446 A	01-11-1992
		NZ 242867 A	26-05-1995
		PT 100509 A	31-08-1993
		US 5424443 A	13-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00581

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07D417/04 A01N43/74 C07D277/82

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C07D A01N

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	WO 97 08170 A (FMC CORP) 6. März 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiele 9, 14-15, P-2 ---	1-16
Y	US 5 354 730 A (ENOMOTO MASAYUKI ET AL) 11. Oktober 1994 siehe Spalte 1-2; Anspruch 1 ---	1-16
Y	WO 92 20675 A (SCHERING AG) 26. November 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 16, Zeile 21-22; Anspruch 1 -----	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/1998

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauro, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00581

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9708170 A	06-03-1997	AU 6961896 A	19-03-1997
US 5354730 A	11-10-1994	AU 626726 B	06-08-1992
		AU 6326190 A	11-04-1991
		CA 2026267 A	27-03-1991
		DE 69027170 D	04-07-1996
		DE 69027170 T	14-11-1996
		EP 0420194 A	03-04-1991
		ES 2090071 T	16-10-1996
		RU 2029472 C	27-02-1995
		JP 4178384 A	25-06-1992
WO 9220675 A	26-11-1992	DE 4117508 A	26-11-1992
		AU 659647 B	25-05-1995
		AU 1882892 A	30-12-1992
		AU 2727095 A	05-10-1995
		BG 98238 A	28-02-1995
		BR 9206055 A	06-12-1994
		CA 2109950 A	26-11-1992
		CN 1068822 A	10-02-1993
		CZ 9302531 A	13-04-1994
		EP 0583353 A	23-02-1994
		FI 935192 A	10-12-1993
		HU 68674 A	28-07-1995
		JP 6511232 T	15-12-1994
		MX 9202446 A	01-11-1992
		NZ 242867 A	26-05-1995
		PT 100509 A	31-08-1993
		US 5424443 A	13-06-1995