



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

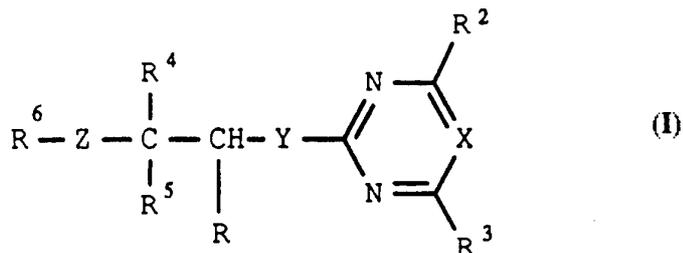
<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07D 239/60, 251/30, 409/12, 401/12, 405/12, A01N 43/54, 43/66, C07C 69/734</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25442</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01141</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 1994 (13.04.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 13 412.2 23. April 1993 (23.04.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstrasse 6a, D-67373 Dudenhofen (DE). RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Strasse 24, D-67063 Ludwigshafen (DE). VOGELBACHER, Uwe, Josef [DE/DE]; Niedererdstrasse 56, D-67071 Ludwigshafen (DE). BRATZ, Matthias [DE/DE]; Schwabsgasse 2, D-67346 Speyer (DE). THEOBALD, Hans [DE/DE]; Queichstrasse 6, D-67117 Limburgerhof (DE). GERBER, Matthias [DE/DE]; Brandenburger Strasse 24, D-67117 Limburgerhof (DE). WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Gruenstadter Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE). RADEMACHER, Wilhelm [DE/DE]; Austrasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: **3-(HETERO)ARYL CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES, METHODS OF PREPARING THEM AND INTERMEDIATES USED IN THEIR PREPARATION**

(54) Bezeichnung: **3-(HET)ARYL-CARBONSÄUREDERIVATE, VERFAHREN UND ZWISCHENPRODUKTE ZU IHRER HERSTELLUNG**

(57) Abstract

The invention concerns 3-(Hetero)aryl carboxylic acid derivatives of formula (I) in which R is a formyl group, a CO₂H group or a group which can be hydrolysed to give a COOH group and the other substituents are as follows: R² and R³ are halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or alkylthio; X is nitrogen or CR¹⁴, R¹⁴ being hydrogen or forming, together with R³, an alkylene or alkenylene chain in which each methylene group may be replaced by oxygen; R⁴ is optionally substituted phenyl or naphthyl or an optionally substituted five-membered or six-membered heteroaromatic ring containing one to three nitrogen atoms and/or a sulphur or oxygen atom; R⁵ is hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl or phenyl; R⁶ is C₁-C₈ alkyl, C₃-C₆ alkenyl, C₃-C₆ alkynyl or C₃-C₈ cycloalkyl, whereby these groups may carry one or more substituents; Y is sulphur, oxygen or a single bond; Z is sulphur or oxygen; with the proviso that R⁶ be not unsubstituted C₁-C₄ alkyl if R⁴ is unsubstituted phenyl, Z is oxygen and, at the same time, R⁵ is methyl or hydrogen.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft 3-(Het)arylcarsäurederivate der Formel (I), in der R eine Formylgruppe, eine Gruppe CO₂H oder einen zu COOH hydrolysierbaren Rest bedeutet und die übrigen Substituenten folgende Bedeutung haben: R², R³ Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkylthio; X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist; R⁴ ggf. substituiertes Phenyl, Naphthyl oder ein ggf. substituierter fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom; R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Phenyl; R⁶ C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können; Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung; Z Schwefel oder Sauerstoff; mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

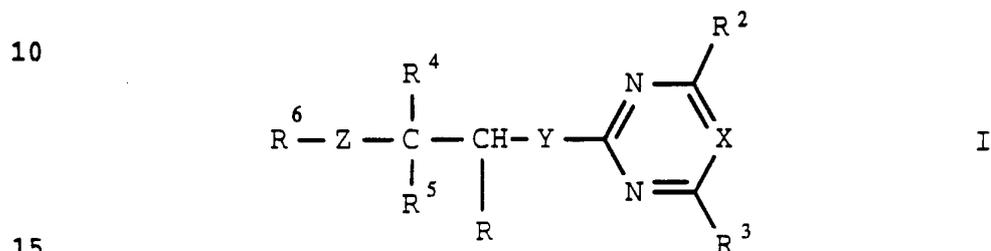
AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

I

3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung

5 Beschreibung

3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I



in der R eine Formylgruppe, eine Gruppe CO₂H oder einen zu COOH hydrolysierbaren Rest bedeutet und die übrigen Substituenten folgende Bedeutung haben:

20

R² Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

25

X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

30

R³ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;

35

R⁴ Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl;

40

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Phenyl;

45

2

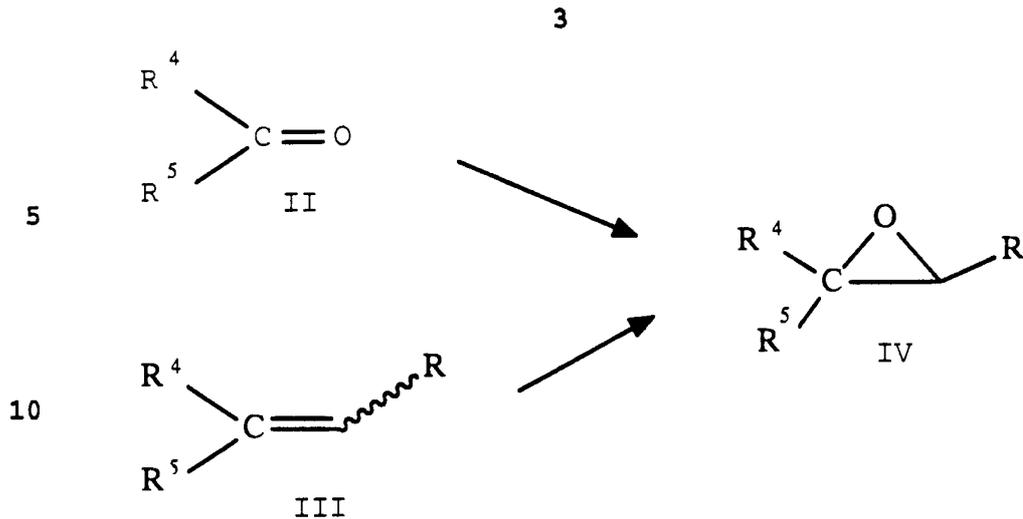
- R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl;
- 5 R⁶ C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,
- 10 C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z.B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;
- 15 Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;
- Z Schwefel oder Sauerstoff;
- 20 mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Im Stand der Technik, z.B. EP-A 347 811, EP-A 400 741,

- 25 EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215, Chemical Abstracts, 119, Nr. 139 254e (1993), und der älteren deutschen Anmeldung P 41 42 570 (EP-A-548 710) werden ähnliche Carbonsäurederivate, unter anderem auch 3-Alkoxyderivate beschrieben, jedoch keine, die einen Het(aryl)-Rest in 3-Stellung tragen.
- 30 Da die herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung und Selektivität der bekannten Verbindungen nicht immer befriedigend ist, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit besserer Selektivität und/oder besserer biologischer Wirkung
- 35 bereitzustellen.

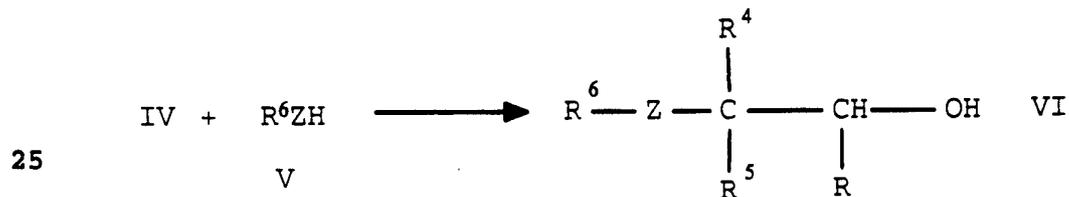
- Es wurde nun gefunden, daß die eingangs definierten 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben. Darüber hinaus weisen die
- 40 Verbindungen I eine gute pharmakologische Wirksamkeit, insbesondere auf dem Herz-/Kreislaufgebiet auf.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht aus von den Epoxiden IV, die man in allgemein bekannter Weise, z.B. wie
- 45 in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 862 und S. 750 beschrieben, aus den Aldehyden bzw. Ketonen II oder den Olefinen III erhält:



15 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI können hergestellt werden, indem man die Epoxide der allgemeinen Formel IV (z.B. mit $R = ROOR^{10}$) mit Alkoholen oder Thiolen der allgemeinen Formel V, in der R^6 und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

20



Dazu werden Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit einem Überschuß der Verbindungen der Formel V, z.B. 1,2-7, bevorzugt
 30 2-5 Moläquivalenten, auf eine Temperatur von 50 - 200°C, bevorzugt 80 - 150°C, erhitzt.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten
 35 Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein
 40 können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstoff-tetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethyl-
 45 keton, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol,

4

Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

5

Die Reaktion wird dabei bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches durchgeführt.

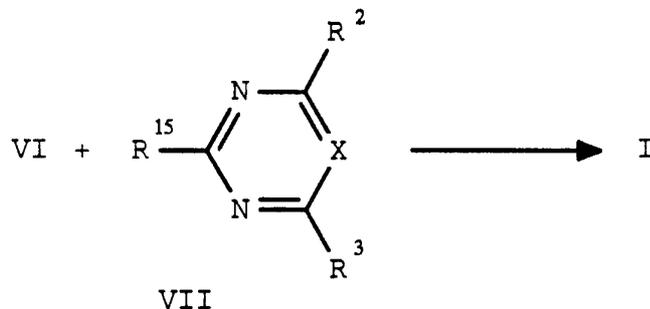
10 Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei starke organische und anorganische Säuren sowie Lewissäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat und Titan(IV)-Alkoholate.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die 3-(Het)aryl-Carbonsäurederi-

20 vate der allgemeinen Formel VI, in denen die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII,

25



30

in der R¹⁵ Halogen oder R¹⁶-SO₂- bedeutet, wobei R¹⁶ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Phenyl sein kann, zur Reaktion bringt. Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d.h. einer Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes VI bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

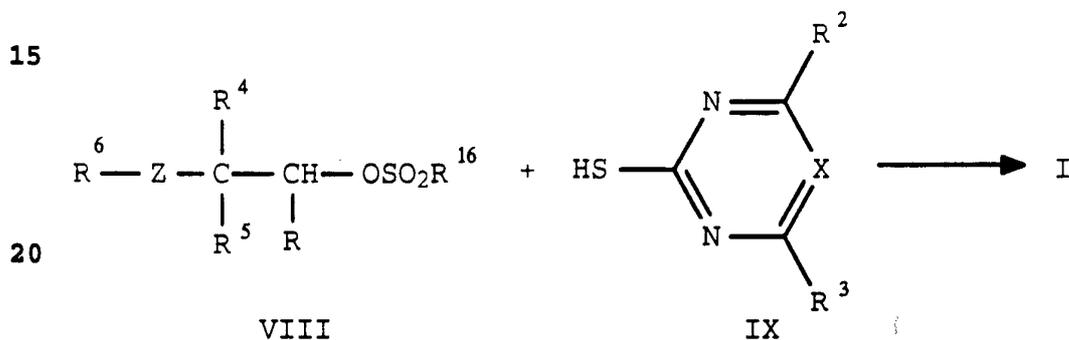
Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat wie Alkalimetallcarbonat, z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid wie Natrium- oder Kalium-

45

5

hydroxid, eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkaliamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet 5 und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII, die in bekannter Weise aus Verbindungen der allgemeinen Formel VI erhältlich sind und in denen die Substi-
10 tuenten die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX, in der R², R³ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.



25 Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d.h. eine Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes IX bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

30

Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecan dienen.

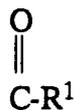
35 Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit
40 einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR¹⁰ umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert oft die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart
45 eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

6

Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R für eine Gruppe COR^1 und R^1 für OM stehen, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel $\text{R}^1\text{-A}$ zur Reaktion bringen, wobei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Iod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituierendes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z.B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel $\text{R}^1\text{-A}$ mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder mit dem allgemeinen Fachwissen leicht zu erhalten. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und wird vorteilhaft unter Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen, vorgenommen.

Der Rest R in Formel I ist breit variabel. Beispielsweise steht R für eine Gruppe

20



25

in der R^1 die folgende Bedeutung hat:

- a) Wasserstoff;
- 30 b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

$\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl;

40

$\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Halogenalkyl wie beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

45

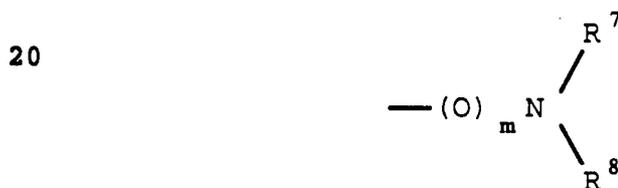
7

C₁-C₄-Halogenalkoxy, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkoxy wie
 Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy,
 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy,
 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy,
 5 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbeson-
 dere Trifluormethoxy;

C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy,
 Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy,
 10 insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio,
 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methyl-
 propylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio
 15 und Ethylthio;

d) R¹ ferner ein Rest



25 in dem m für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder
 unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff

30 C₁-C₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl wie oben genannt;

C₃-C₆-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl,
 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl,
 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl,
 35 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-2-propenyl,
 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl,
 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,
 40 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-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,
 45 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl,
 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl,
 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl,

8

2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Tri-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

C₃-C₆-Alkynyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-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, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl

C₃-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, Cyclooctyl, wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen jeweils ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkynylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden Alkenyl- und Alkynylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

C₁-C₄-Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl;

C₁-C₄-Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxy carbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxy carbonyl, 1-Methylpropyloxy carbonyl, 2-Methylpropyloxy carbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;

45

C₃-C₆-Alkenylcarbonyl, C₃-C₆-Alkinylylcarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-carbonyl und C₃-C₆-Alkinyloxycarbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkinylreste vorzugsweise, wie voranstehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind;

5

Phenyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, z.B. ein- bis dreifach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2,6-Difluorphenyl;

10

15

Di-C₁-C₄-Alkylamino wie insbesondere Dimethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino, N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;

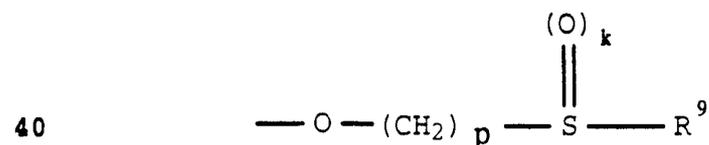
20

R⁷ und R⁸ ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere, z.B. ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

25

oder R⁷ und R⁸ bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte, z.B. durch C₁-C₄-Alkyl substituierte C₄-C₇-Alkylkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -CH₂-S-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-, -NH-(CH₂)₃-, -CH₂-NH-(CH₂)₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-(CH₂)₃-;

30

35 e) R¹ ferner eine Gruppe

40

in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen und R⁹ für

45

10

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere oben genannt.

5 f) R¹ ferner ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

10 Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches organisches Ammoniumion wie tertiäres C₁-C₄-Alkylammonium oder das Ammoniumion;

C₃-C₈-Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann;

15

C₁-C₈-Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

20

25

30 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

35

eine C₁-C₈-Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welche ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

40

45

11

Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;

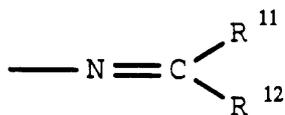
eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₃-C₆-Alkinyloxyimino, C₃-C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

R¹⁰ ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

R¹⁰ ferner ein Gruppe



45

12

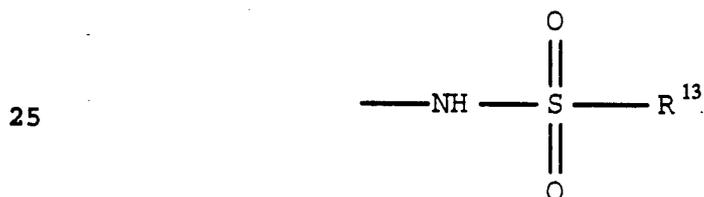
worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

5 C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

10 Phenyl, das durch einen oder mehrere, z.B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio, wobei diese Reste insbesondere den oben genannten entsprechen;

15 oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃-C₁₂-Alkylkette, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei R⁷ und R⁸ genannt.

20 g) R¹ ferner ein Rest



worin R¹³ bedeutet:

30 C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend genannt, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

35 Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt.

40 Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

45 R² die bei R¹ im einzelnen genannten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Halogenalkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio- und Halogenatome, insbesondere Chlor, Methyl,

13

Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy;

- X Stickstoff oder CR¹⁴, worin
- 5
- R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 4- bis 5-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie -CH₂-CH₂-O-, -CH=CH-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-, -CH=CH-CH₂O-, insbesondere Wasserstoff und -CH₂-CH₂-O-;
- 10
- R³ die bei R¹ genannten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Halogenalkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkoxy-, C₁-C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder mit R¹⁴ wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist, besonders bevorzugt steht R³ für Methoxy;
- 15
- R⁴ ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyr-
 20 ryl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl,
 25 Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazoylyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl und Triazolyl, wobei die Heteroaromaten ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:
- 30
- C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, Nitro, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₈-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;
- 35
- R⁴ ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, z.B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino,
 40 C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, insbesondere wie bei R⁷ und R⁸ genannt, sowie beispielsweise 3-Hydroxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 2-Mercaptophenyl, 3-Methoxycarbonyl-
- 45

14

phenyl, 4-Acetylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl,
3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl,
6-Trifluormethyl-1-naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl,
8-Hydroxy-1-naphthyl;

5

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl,
C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl,
C₁-C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl wie insbesondere vorstehend
bei R⁴ genannt;

10

R⁶ C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl
wie insbesondere oben genannt, wobei diese Reste jeweils ein-
oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro,
Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy,

15

C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl,
C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino
oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenoxy, wie
insbesondere vorstehend genannt;

20 Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff,

mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeu-
25 tet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzei-
tig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen R²
und R³ Methoxy und X CH bedeuten. Beispiele für bevorzugte
30 Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die
darin und in der Tabelle 1 und 2 für R⁴ genannten Definitionen
sind ebenfalls als bevorzugt anzusehen, unabhängig von den mit R⁴
kombinierten Restdefinitionen.

35

40

45

Tabelle

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	S
OCH ₃	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
OH	Phenyl	i-Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OCH ₃	2-Fluorophenyl	Ethyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	3-Chlorophenyl	Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O	O
ON(CH ₃) ₂	4-Bromophenyl	i-Propyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	CH	S	O
ON=C(CH ₃) ₂	2-Thienyl	Methyl	Methyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O	S
HNSO ₂ C ₆ H ₅	3-Thienyl	Methyl	Methyl	CH ₃	CH ₃	CH	O	O
NHPhenyl	2-Furyl	Methyl	Methyl	Cl	Cl	CH	O	O
ONa	3-Furyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
O-CH ₂ -C≡CH	Phenyl	Ethyl	Ethyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OH	Phenyl	Propyl	Propyl	OCH ₃	OCF ₃	CH	O	S
OCH ₃	Phenyl	i-Propyl	i-Propyl	OCH ₃	CH ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	s-Butyl	OCH ₃	Cl	CH	S	O
ON(CH ₃) ₂	2-Methylphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	3-Methoxyphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
ON=C(CH ₃) ₂	4-Nitrophenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
NHPhenyl	2-Oxazolyl	Methyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	N	S	O
ONa	4-Oxazolyl	Methyl	Propen-3-yl	OCF ₃	OCF ₃	N	O	S

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
O-CH ₂ -C≡CH	5-Oxazolyl	Methyl	Propin-3-yl	CH ₃	CH ₃	N	O	O
OH	3-Isoxazolyl	Methyl	Cyclopentyl	Cl	Cl	N	O	O
OCH ₃	4-Isoxazolyl	Methyl	Cyclohexyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -		O	O
OC ₂ H ₅	5-Isoxazolyl	Methyl	Cyclopropylmethyl	OCH ₃	CF ₃	N	S	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	1-Phenylpropin-3-yl	OCH ₃	OCF ₃	N	O	S
ON=C(CH ₃) ₂	2-Hydroxyphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
ONSO ₂ C ₆ H ₅	3-Trifluormethyl-phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	Cl	N	O	O
NHPhenyl	4-Dimethylamino-phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	O
ONa	2-Imidazolyl	Ethyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
O-CH ₂ -C≡CH	4-Imidazolyl	Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	S	S
OH	3-Pyrazolyl	i-Propyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	CH	O	S
OCH ₃	4-Pyrazolyl	Methyl	Methyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	Trifluorethyl	CH ₃	CH ₃	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	Benzyl	Cl	Cl	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	2-Methoxyethyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -		S	O
ON=C(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	3-Methoxycarbonyl-propyl	OCH ₃	CF ₃	N	S	S
NH-Phenyl	2-Pyridyl	Methyl	2-Chlorethyl	OCH ₃	OCF ₃	N	S	S
ONa	3-Pyridyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
O-CH ₂ -C≡CH	4-Pyridyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	Cl	N	O	O

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis und Mais, Soja
5 und Baumwolle, Unkräuter und Schadgräser sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen Aufwandmengen auftritt.

Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösun-
10 gen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen
15 angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldisper-
20 sionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u.a. Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alky-
25 lierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

30 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst,
35 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.

40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und
45 Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit For-

maldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkyl-
5 arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

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

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate
15 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, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel,
20 wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- 25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100 %, vorzugsweise 95 bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

- 30 Beispiele für Formulierungen sind:

- I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8
35 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 Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion,
40 die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
45 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von

19

40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

- 5
- III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 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 Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 10
- IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 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 Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 15
- V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 20
- VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natrium Salz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 25
- 30
- 35

Die Applikation 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).

40

45

20

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

- 5 In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

10

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris spp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis,

- 15 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),

- 20 Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus,

- 25 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., P, isum 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,

- 30 Vitis vinifera, Zea mays.

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt

- 35 der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

- a) von der Pflanzenart und -sorte,
 b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
 40 c) von dem Applikationsort und -verfahren (z.B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen),
 d) von klimatischen Faktoren, z.B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität,
 45 e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
 f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich

21

g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in 5 der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

10 A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert.

Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

15

Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern 20 oder beseitigen die Gefahr des "Lagerens" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

25 Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

30 Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

35 Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z.B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

40

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winter- 45 raps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen

Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z.B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und - wegen der relativ geringen Blatt bzw. Pflanzenmasse - dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z.B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, 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-, bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässe-

23

zung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u.a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird,
- 5 - eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,
- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und
- das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflusst wird.

10 Besonders gut eignen sich sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d.h. durch die Wurzel sowie - besonders bevorzugt - durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis 3 kg/ha, insbesondere 0.01 bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z.B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy- bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

45

24

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder **5** phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

10 Synthesebeispiele

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel VI

Beispiel 1

15 3-Methoxy-3-(3-methoxyphenyl)-2-hydroxybuttersäuremethylester

19,5 g (88 mmol) 3-(3-Methoxyphenyl)-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst und mit 0,1 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt. Man rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird **20** in Essigester aufgenommen, mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 21,1 g eines schwach gelben Öls.

25

Ausbeute: 94 % (Diastereomerenmischung 1:1)

Beispiel 2

30 3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

9,6 g (50 mmol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 150 ml Benzylalkohol gelöst und mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 50°C und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat-Lösung destilliert man den überschüssigen Benzylalkohol am **35** Hochvakuum ab und reinigt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester 9:1. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 6,5 g eines farblosen Öls.

40 Ausbeute: 43 % (Diastereomerenmischung 3:2)

Analog wurden alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt.

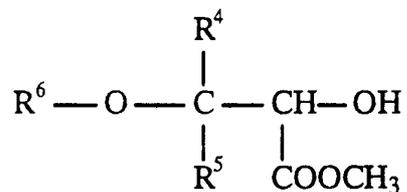
45

25

Tabelle 1

Zwischenprodukte der Formel VI mit R¹ = CH₃

5



10

Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	DV*	Fp. [°C]
1.1	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.2	Benzyl	Phenyl	Methyl	3:2	Öl
15 1.3	Methyl	2-Fluorphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.4	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl		
1.5	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	2:1	Öl
1.6	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl		
1.7	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl	3:2	Öl
20 1.8	Methyl	3-Nitrophenyl	Methyl		
1.9	Methyl	4-Bromphenyl	Methyl	3:1	Öl
1.10	Methyl	2-Furyl	Methyl		
1.11	Methyl	3-Furyl	Methyl		
1.12	Methyl	2-Thienyl	Methyl		
25 1.13	Methyl	3-Thienyl	Methyl		
1.14	Methyl	2-Pyridyl	Methyl		
1.15	Methyl	3-Pyridyl	Methyl		
1.16	Methyl	4-Pyridyl	Methyl		
1.17	Methyl	2-Thiazolyl	Methyl		
30 1.18	Methyl	3-Isoxazolyl	Methyl		
1.19	Methyl	4-Imidazolyl	Methyl		
1.20	Methyl	2-Pyrazolyl	Methyl		
1.21	Methyl	4-Chlorphenyl	Methyl	2:1	Öl
1.22	Benzyl	3-Methylphenyl	Methyl	1:1	Öl
35 1.23	Methyl	4-Fluorphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.24	Benzyl	4-Bromphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.25	Benzyl	4-Chlorphenyl	Methyl	3:2	Öl
1.26	Benzyl	4-Fluorphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.27	Methyl	Phenyl	Ethyl	1:1	Öl
40 1.28	Methyl	3-Nitrophenyl	Methyl	2:1	Öl
1.29	Ethyl	4-Methylphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.30	Benzyl	4-Methylphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.31	Benzyl	Phenyl	Ethyl	1:0	Öl
1.32	4-Fluorbenzyl	Phenyl	Methyl	1:1	Öl

45

* Diastereomerenverhältnis

26

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel I:

Beispiel 3:

3-Benzyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure-methylester
5

3 g (10 mmol) 3-Benzyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,3g (12mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde und gibt
10 dann 2,2 g (10 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolisiert, mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und das Lösungsmittel am Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen,
15 über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methyl-t-butylether versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 2,4g eines weißen Pulvers.

20 Ausbeute: 55 % (Diastereomerenmisch 1:1)

Fp.: 115 - 117°C

Beispiel 4

3-Benzyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure
25

1,4 g (3 mmol) 3-Benzyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-oxybuttersäuremethylester (Bsp. 3) werden in 20 ml Methanol und 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,7 g 10 %
30 NaOH-Lösung versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur, destilliert die Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf. Nun wird mit Essigester zur Entfernung von nicht umgesetztem Ester extrahiert. Anschließend stellt man die Wasserphase mit verdünnter Salzsäure
35 auf pH 1-2 und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Aceton versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 1,2 g eines weißen Pulvers.

40

Ausbeute: 88 %

Fp.: 165°C (Zersetzung, Diastereomerenmisch 3:2)

45

Beispiel 5

3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)thio]-buttersäuremethylester

- 5 11 g (25 mmol) 3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Rühren 3,2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat
- 10 und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 12,9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxypyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt
- 15 den entstandenen Niederschlag ab. Nach Trocknen verbleiben 3,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 29 % (Diastereomeregemisch 1:1)

- 20 Analog den obigen Beispielen wurden die in Tabelle 2 genannten Verbindungen hergestellt.

25

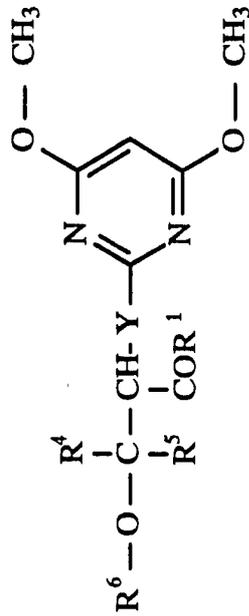
30

35

40

45

Tabelle 2



Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Y	R ¹	Diastereomere	Fp. (°C)
2.1	Benzyl	Phenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	115-117
2.2	Benzyl	Phenyl	Methyl	O	OH	3:2	165 (Zers.)
2.3	Benzyl	Phenyl	Methyl	S	OCH ₃	1:1	
2.4	Benzyl	Phenyl	Methyl	S	OH		
2.5	Methyl	2-Fluorphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	126-128
2.6	Methyl	2-Fluorphenyl	Methyl	O	OH	2:1	185-186
2.7	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:0 (5:1)	131-132 (93-95)
2.8	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	O	OH	1:0	187-189
2.9	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	O	OCH ₃		
2.10	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	O	OH		
2.11	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃	3:1	122-124
2.12	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	O	OH	1:1	135-137
2.13	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	105-110

Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Y	R ¹	Diastereomere	Fp. (°C)
2.14	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl	0	OH	1:1	130-132
2.15	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	99-102
2.16	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl	0	OH	1:1	145-147
2.17	Methyl	4-Bromophenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:0	148-150
2.18	Methyl	4-Bromophenyl	Methyl	0	OH	1:0	189-190
2.19	Methyl	2-Furyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.20	Methyl	2-Furyl	Methyl	0	OH		
2.21	Methyl	3-Furyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.22	Methyl	3-Furyl	Methyl	0	OH		
2.23	Methyl	2-Thienyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.24	Methyl	2-Thienyl	Methyl	0	OH		
2.25	Methyl	2-Pyridyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.26	Methyl	2-Pyridyl	Methyl	0	ONa	2:1	01 175-176
2.27	Methyl	3-Pyridyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.28	Methyl	3-Pyridyl	Methyl	0	OH		
2.29	Methyl	4-Pyridyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.30	Methyl	4-Pyridyl	Methyl	0	OH		
2.31	Methyl	3-Chlorophenyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.32	Methyl	3-Chlorophenyl	Methyl	0	OH		
2.33	Methyl	2-Thiazolyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.34	Methyl	2-Thiazolyl	Methyl	0	OH		
2.35	Methyl	3-Isoxazolyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.36	Methyl	3-Isoxazolyl	Methyl	0	OH		

Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Y	R ¹	Diastereomere	Fp. (°C)
2.37	Methyl	4-Imidazolyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.38	Methyl	4-Imidazolyl	Methyl	0	OH		
2.39	Methyl	2-Pyrazolyl	Methyl	0	OCH ₃		
2.40	Methyl	2-Pyrazolyl	Methyl	0	OH		
2.41	Benzyl	4-Chlorophenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	112-114
2.42	Benzyl	4-Chlorophenyl	Methyl	0	OH		
2.43	i-Propyl	2-Fluorophenyl	Methyl	0	OCH ₃	4:1	115-120
2.44	i-Propyl	2-Fluorophenyl	Methyl	0	OH	2:1	143-145
2.45	Methyl	4-Fluorophenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	122-125
2.46	Methyl	4-Fluorophenyl	Methyl	0	OH	3:1	170-172
2.47	Benzyl	3-Methylphenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	94-95
2.48	Benzyl	3-Methylphenyl	Methyl	0	OH	1:1	154-156
2.49	Methyl	4-Chlorophenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	125-127
2.50	Methyl	4-Chlorophenyl	Methyl	0	OH	5:1	206-207
2.51	Methyl	Phenyl	Ethyl	0	OCH ₃	1:0	95-100
2.52	Methyl	Phenyl	Ethyl	0	OH	1:0	140-142
2.53	Benzyl	4-Fluorophenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	95-98
2.54	Benzyl	4-Fluorophenyl	Methyl	0	OH	4:1	153-154
2.55	4-Fluorobenzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:0	152-153
2.56	4-Fluorobenzyl	Phenyl	Methyl	0	OH	7:3	160-162
2.57	4-Bromobenzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	9:1	158-160
2.58	4-Bromobenzyl	Phenyl	Methyl	0	OH	1:0	203-204
2.59	Benzyl	2-Fluorophenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:0	129-130

Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Y	R ¹	Diastereomere	Ep. (°C)
2.60	Benzyl	2-Fluorophenyl	Methyl	O	OH	1:0	200-201
2.61	Benzyl	4-Bromophenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	78- 79
2.62	Benzyl	4-Bromophenyl	Methyl	O	OH	1:1	156-158
2.63	Benzyl	4-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	Ö1
2.64	Benzyl	4-Methylphenyl	Methyl	O	OH	4:1	158-159
2.65	Benzyl	Phenyl	Ethyl	O	OCH ₃	1:0	110-112
2.66	Benzyl	Phenyl	Ethyl	O	OH	1:0	92- 93
2.67	Ethyl	4-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:0	117-119
2.68	Ethyl	4-Methylphenyl	Methyl	O	OH	1:1	Ö1
2.69	Methyl	2-Furyl	H	O	OCH ₃	1:1	Ö1
2.70	Methyl	2-Furyl	H	O	OH	1:1	Ö1
2.71	4-Chlorobenzyl	Phenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:0	172-174
2.72	4-Chlorobenzyl	Phenyl	Methyl	O	OH	1:0	60- 61
2.73	2-Butyl	4-Bromophenyl	Methyl	O	OCH ₃	-	104-106
2.74	2-Butyl	4-Bromophenyl	Methyl	O	OH	1:0	153-154
2.75	n-Propyl	4-Fluorophenyl	Methyl	O	OCH ₃	9:1	119-120
2.76	n-Propyl	4-Fluorophenyl	Methyl	O	OH	9:1	104-105
2.77	Methyl	3-Nitrophenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	101-102
2.78	Methyl	3-Nitrophenyl	Methyl	O	OH	1:1	165-172
2.79	Methyl	4-Trifluorophenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:0	112-113
2.80	Methyl	4-Trifluorophenyl	Methyl	O	OH	4:1	68- 70
2.81	Methyl	3-Thienyl	H	O	OCH ₃	1:1	80- 82
2.82	Methyl	3-Thienyl	H	O	OH	1:1	Ö1

Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Y	R ¹	Diastereomere	Fp. (°C)
2.83	4-Chlorbenzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	0:1	112-113
2.84	4-Chlorbenzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	0:1	60- 61
2.85	Methyl	Phenyl	Ethyl	0	OCH ₃	1:3	125-130
2.86	Methyl	Phenyl	Ethyl	0	OH	0:1	133-135
2.87	Benzyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	0	OCH ₃	3:1	86- 87
2.88	Benzyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	0	OH	1:0	155
2.89	Benzyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	0	OH	0:1	138-140
2.90	2-Phenylethyl	Phenyl	Methyl	0	OH	1:0	147-149
2.91	Methyl	3-Furyl	H	0	OCH ₃	1:1	Oel
2.92	Methyl	3-Furyl	H	0	OH	1:1	131-135
2.93	3-CF ₃ -benzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	2:1	151-152
2.94	3-CF ₃ -benzyl	Phenyl	Methyl	0	OH	1:1	Oel
2.95	2-Fluorbenzol	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	2:1	170-173
2.96	2-Fluorbenzol	Phenyl	Methyl	0	OH	1:0	160-162
2.97	2-Fluorbenzol	Phenyl	Methyl	0	OH	1:3	138-141
2.98	3-Fluorbenzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	81- 86
2.99	3-Fluorbenzyl	Phenyl	Methyl	0	OH	4:1	195-197
2.100	3-Fluorbenzyl	Phenyl	Methyl	0	ONa	3:1	250-260
2.101	4-Fluorbenzyl	Phenyl	Methyl	0	OCH ₃	1:1	112-115
2.102	4-Fluorbenzyl	Phenyl	Methyl	0	OH		

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der 3-(Het)aryl-carbonsäurederivate der
5 allgemeinen Formel I ließ sich durch 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.

10

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder
emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein vertei-
lender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um
Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsich-
15 tigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen wa-
ren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Test-
pflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt
wurde.

20

Zum Zweck der Nachauflaufenwendung werden die Testpflanzen je
nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen
und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten
Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder di-
rekt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden
25 erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der
Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für
die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,125 bzw. 0,06 kg/ha a.S.

30

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis
25°C bzw. 20 bis 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.

35

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.

40

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

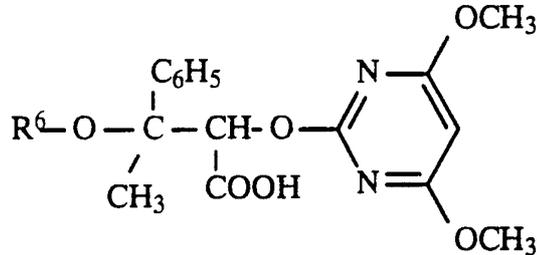
45

Tabelle A

Beispiele zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen sowie Selektivität in der Beispielkultur Baumwolle bei Nachauf-
anwendung von 0,125 bzw. 0,06 kg a.S./ha im Gewächshaus

5

10



15

R⁶ Benzyl CH₃
Bsp.-Nr. 2.2 A

20

Testpflanzen	Schädigung in %		Schädigung in %	
	0,125 kg/ha	0,06 kg/ha	0,125 kg/ha	0,06 kg/ha
GOSHI	10	5	35	20
SETFA	100	100	75	70
SETVI	100	98	80	60
AMARE	98	98	100	75
SOLNI	100	100	98	90

25

Verbindungen Nr. 2.84, 2.16, 2.52, 2.86 und 2.25 zeigten bei Aufwandmengen von 5 kg/ha bis 0,25 kg/ha gute herbizide Wirkung. Dabei wiesen Verbindungen Nr. 2.84 und 2.16 gleichzeitig eine sehr gute Selektivität in der Beispielkultur Baumwolle auf. Dar-
über hinaus war Beispiel Nr. 2.16 auch in Reis selektiv. Bei-
spiel 2.52 wurde gut von der Kulturpflanze Sommerweizen tole-
riert.

35

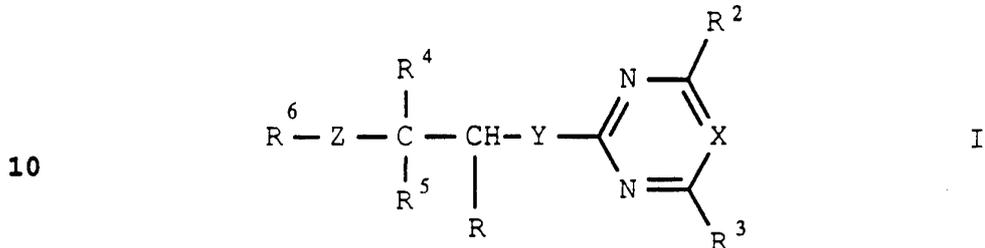
40

45

Patentanprüche

1. 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

5



15 in der R eine Formylgruppe, eine Gruppe CO₂H oder einen zu COOH hydrolysierbaren Rest bedeutet und die übrigen Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 20 R² Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;
- 25 X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;
- 30 R³ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;
- 35 R⁴ Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl;
- 40 ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio,
- 45 C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Phenyl;

37

- R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl;
- 5 R⁶ C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, 10 C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z.B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;
- 15 Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;
- Z Schwefel oder Sauerstoff;
- 20 mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.
2. 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, in der R für eine Gruppe
- 25

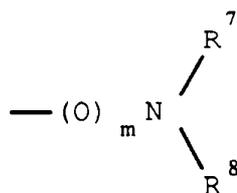


30

steht, wobei R¹ die folgende Bedeutung hat:

- a) Wasserstoff;
- 35 b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, 40 welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:
- C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;
- 45 d) ein Rest

38



5

in dem m für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

10

Wasserstoff;

15

C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkynylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Alkenylcarbonyl, C₃-C₆-Alkynylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₆-Alkinyloxycarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl;

20

25

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

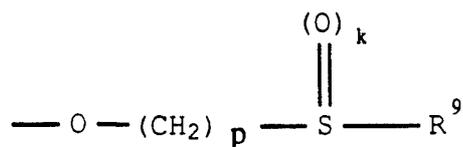
30

R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄-C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

35

e) R¹ ferner eine Gruppe

40



45

in der R⁹ für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkyl-

39

thio substituiertes Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

- 5 f) ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:
- 10 i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;
- 15 ii) eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann;
- 20 iii) eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:
- C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;
- 25 iv) eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;
- 30 v) eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₃-C₆-Alkenyloxyimino, C₃-C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;
- 40 vi) eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;
- 45

40

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

5

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

10

15

ix) R¹⁰ ferner eine Gruppe $\text{—N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^{11} \\ \diagdown \text{R}^{12} \end{array}$, worin R¹¹ und

20

R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

25

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

30

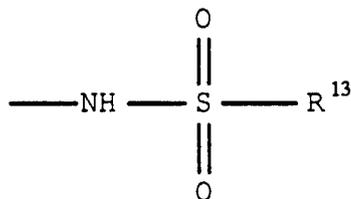
Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃-C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann;

35

g) oder R¹ bildet einen Rest

40



in dem R¹³ bedeutet:

45

41

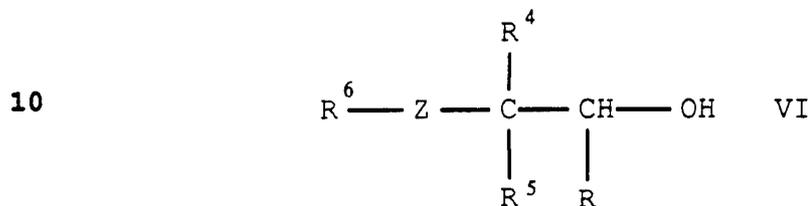
C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

- 5 Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio.
- 10 3. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R⁴ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeutet und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 15 4. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Z Sauerstoff, R⁴ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, R⁵ Methyl, X CH, R² und R³ Methoxy bedeuten und Y, R¹ und R⁶ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 20 5. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R⁴ ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1 ist und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 25 6. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Z Sauerstoff, R⁴ ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1, R⁵ Methyl, X CH, R² und R³ Methoxy bedeuten und Y, R¹ und R⁶ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 30 7. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche inerte Zusatzstoffe.
- 35 8. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 40 9. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche inerte Zusatzstoffe.

10. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

5

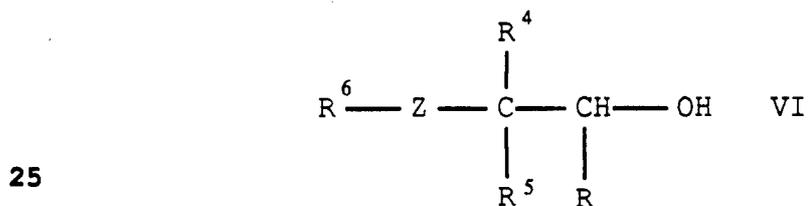
11. 3-(Het)arylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,



- 15 in der R, R⁴, R⁵, R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

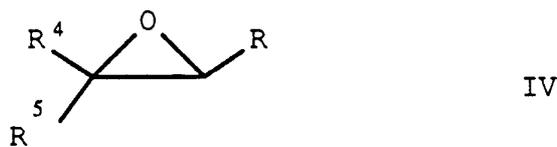
12. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI,

20



dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,

30



35

in der R, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V,



40

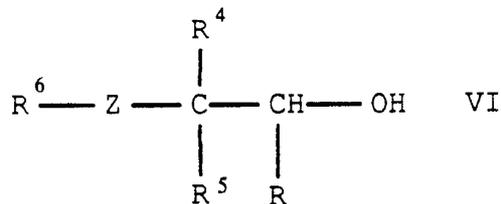
in der R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

45

43

13. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcabonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Sauerstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)cabonsäurederivate der Formel VI,

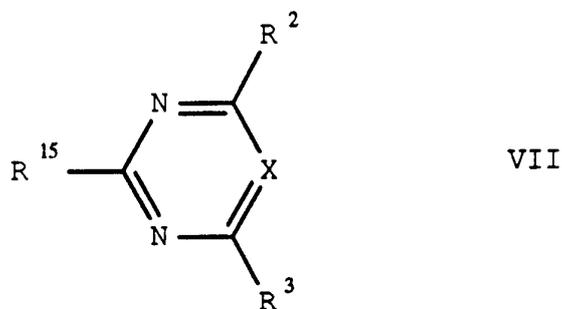
5



10

in der die Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylderivaten der allgemeinen Formel VII,

15



20

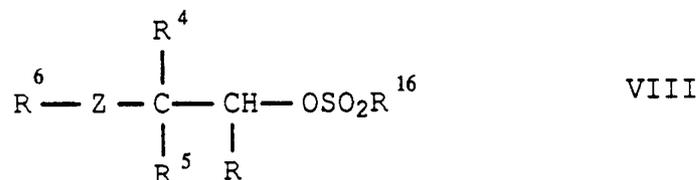
25

in der R^{15} Halogen oder $\text{R}^{16}\text{SO}_2-$ bedeutet, wobei R^{16} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Phenyl steht, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base umgesetzt.

30

14. Verfahren zur Herstellung von 3-Het(aryl)cabonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)cabonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII,

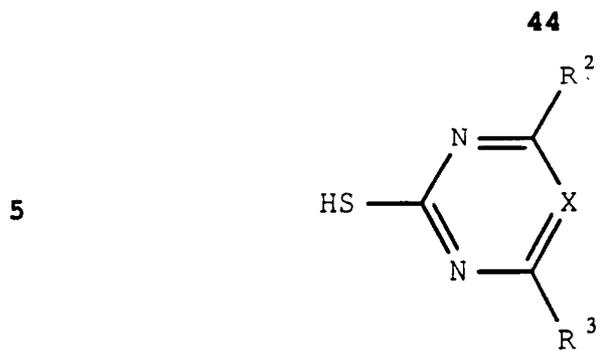
35



40

in der die Substituenten die in Anspruch 12 angegebene Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylthiolen der allgemeinen Formel IX,

45



10

in der R², R³ und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,
zur Reaktion bringt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/01141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C07D239/60 C07D251/30 C07D409/12 C07D401/12 C07D405/12 A01N43/54 A01N43/66 C07C69/734		
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 5 C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN vol. 49, no. 1, January 1976, TOKYO JP pages 341 - 342 VO VAN CHUNG ET AL 'Photochemical reaction of ethyl 3-methyl-3-phenylglycidate in methanol and ether solvents' see the whole document ---	11,12
X	AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY vol. 40, no. 5, May 1976, TOKYO JP pages 993 - 1000 KATSURA KOGURE ET AL 'On the stereochemistry of ring opening of beta-aryl-beta methylglycidic ester by acids' siehe Seite 995,999,Verbindungen 12a und 12b --- -/--	11,12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 July 1994		Date of mailing of the international search report 18. 07. 94
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 Henry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/EP 94/01141

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5, 2 August 1976, Columbus, Ohio, US; abstract no. 32649q, page 364 ; see abstract & JP,A,7 604 135 (HASEGAWA CO LTD) 14 January 1976 ---	11,12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 13, 27 September 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 139254e, page 883 ; cited in the application see abstract & JP,A,04 356 470 (UBE INDUSTRIES LTD) 10 December 1992 ---	1-12
A	EP,A,0 481 512 (UBE INDUSTRIES LTD) 22 April 1992 cited in the application see claims ---	1-10
A	EP,A,0 409 368 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 23 January 1991 cited in the application see claims ---	1-10
A	EP,A,0 517 215 (UBE INDUSTRIES LTD) 9 December 1992 cited in the application see claims -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP-A-7604135		NONE	
JP-A-04356470	10-12-92	NONE	
EP-A-0481512	22-04-92	AU-A- 8597791	30-04-92
		JP-A- 5125058	21-05-93
		US-A- 5178663	12-01-93
EP-A-0409368	23-01-91	DE-A- 3924259	31-01-91
		DE-A- 4009481	26-09-91
		AU-B- 638261	24-06-93
		AU-A- 5909690	24-01-91
		CA-A- 2021486	20-01-91
		CN-A- 1048852	30-01-91
		EP-A- 0409369	23-01-91
		JP-A- 3135963	10-06-91
		US-A- 5270289	14-12-93
EP-A-0517215	09-12-92	JP-A- 4360887	14-12-92
		CN-A- 1067651	06-01-93
		JP-A- 5148242	15-06-93
		JP-A- 5148245	15-06-93
		JP-A- 5208962	20-08-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01141

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C07D239/60 C07D251/30 C07D409/12 C07D401/12 C07D405/12 A01N43/54 A01N43/66 C07C69/734		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN Bd. 49, Nr. 1, Januar 1976, TOKYO JP Seiten 341 - 342 VO VAN CHUNG ET AL 'Photochemical reaction of ethyl 3-methyl-3-phenylglycidate in methanol and ether solvents' siehe das ganze Dokument ---	11,12
X	AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY Bd. 40, Nr. 5, Mai 1976, TOKYO JP Seiten 993 - 1000 KATSURA KOGURE ET AL 'On the stereochemistry of ring opening of beta-aryl-beta methylglycidic ester by acids' siehe Seite 995,999, Verbindungen 12a und 12b --- -/--	11,12
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juli 1994		18. 07. 94
Name und Postanschrift der Internationale 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 Henry, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5, 2. August 1976, Columbus, Ohio, US; abstract no. 32649q, Seite 364 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,7 604 135 (HASEGAWA CO LTD) 14. Januar 1976	11,12
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 13, 27. September 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 139254e, Seite 883 ; in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & JP,A,04 356 470 (UBE INDUSTRIES LTD) 10. Dezember 1992	1-12
A	--- EP,A,0 481 512 (UBE INDUSTRIES LTD) 22. April 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-10
A	--- EP,A,0 409 368 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 23. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-10
A	--- EP,A,0 517 215 (UBE INDUSTRIES LTD) 9. Dezember 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 94/01141

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP-A-7604135		KEINE	
JP-A-04356470	10-12-92	KEINE	
EP-A-0481512	22-04-92	AU-A- 8597791	30-04-92
		JP-A- 5125058	21-05-93
		US-A- 5178663	12-01-93
EP-A-0409368	23-01-91	DE-A- 3924259	31-01-91
		DE-A- 4009481	26-09-91
		AU-B- 638261	24-06-93
		AU-A- 5909690	24-01-91
		CA-A- 2021486	20-01-91
		CN-A- 1048852	30-01-91
		EP-A- 0409369	23-01-91
		JP-A- 3135963	10-06-91
		US-A- 5270289	14-12-93
EP-A-0517215	09-12-92	JP-A- 4360887	14-12-92
		CN-A- 1067651	06-01-93
		JP-A- 5148242	15-06-93
		JP-A- 5148245	15-06-93
		JP-A- 5208962	20-08-93