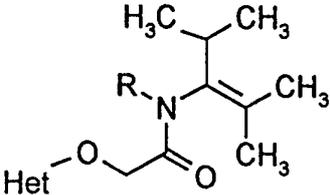


**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</p> <p>C07D 285/13, A01N 43/824, C07D 263/58, A01N 43/76, C07D 285/08, A01N 43/836, C07D 277/68, A01N 43/78, C07D 285/10, A01N 43/832, C07D 417/04, 275/04, A01N 43/74, C07D 277/34, 249/12, A01N 43/653, C07D 257/04, A01N 43/713, C07C 235/08, 235/04</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/08160</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. März 1997 (06.03.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03521</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. August 1996 (09.08.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 30 767.4      22. August 1995 (22.08.95)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92, D-42113 Wuppertal (DE). WATANABE, Yukinoshi [JP/DE]; Am Weiherfeld 4A, D-51381 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: N-(1-ISOPROPYL-2-METHYL-1-PROPENYL)HETEROARYLOXYACETAMIDES AND THE USE THEREOF AS HERBICIDES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: N-(1-ISOPROPYL-2-METHYL-1-PROPENYL)-HETEROARYLOXYACETAMIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE</p>		
<div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to novel N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)heteroaryloxyacetamides of formula (I) in which Het is optionally benzannellated and optionally substituted heteroaryl; and R is optionally substituted alkyl. It also relates to a method and novel intermediates for the preparation thereof, and the use thereof as herbicides.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Die Erfindung betrifft die neuen N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-heteroaryloxyacetamide der Formel (I), in welcher Het für gegebenenfalls benzannelliertes und gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht und R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht, ein Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	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
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**N-(1-ISOPROPYL-2-METHYL-1-PROPENYL)-HETEROARYLOXYACETAMIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE**

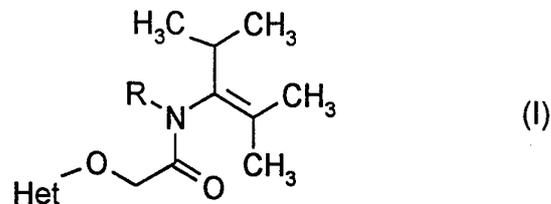
Die Erfindung betrifft N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-heteroaryloxyacetamide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

5

Es ist bekannt, daß bestimmte N-Alkyl- und N-Alkenyl-heteroaryloxyacetamide herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP 5501 und EP 18497). Die Wirkung dieser bekannten Verbindungen ist jedoch nicht immer ganz zufriedenstellend.

10

Es wurden nun die neuen N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-heteroaryloxyacetamide der allgemeinen Formel (I) gefunden,



in welcher

15

Het für gegebenenfalls benzannelliertes und gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht und

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht.

20

Weiter wurde gefunden, daß man die neuen N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-heteroaryloxyacetamide der Formel (I) erhält, wenn man substituierte Heteroarene der allgemeinen Formel (II)

25

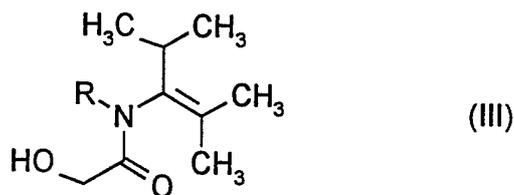


in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,

mit N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-hydroxyacetamiden der allgemeinen Formel  
5 (III)



in welcher

10 R die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

15 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-heteroaryloxyacetamide der allgemeinen Formel (I) interessante herbizide Eigenschaften besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in  
20 welcher

Het für gegebenenfalls benzanelliertes und gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl aus der Reihe Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Benzoxazolyl, Benzthiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,2,4-Triazolyl und Tetrazolyl steht, wobei  
25 die möglichen Substituenten vorzugsweise ausgewählt sind aus der Reihe Halogen, Cyano, (jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes) C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfo-

nyl-methyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxyethyl, Benzylsulfonyl, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, und

5 R für gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

10 Het für gegebenenfalls benzenelliertes und gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl aus der Reihe 1,3-Oxazol-2-yl, 1,3-Thiazol-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-3-(bzw.5-)yl und Tetrazol-5-yl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise ausgewählt sind aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, (jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes)  
15 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, und

20

R für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl steht.

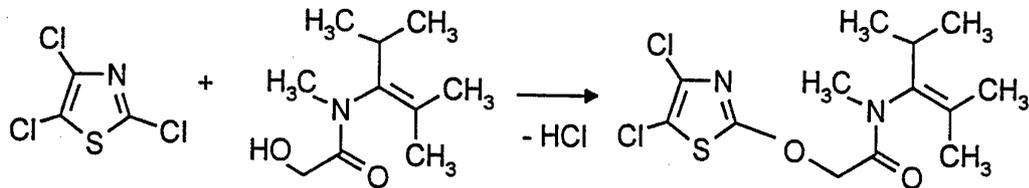
25

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

30

Verwendet man beispielsweise 2,4,5-Trichlor-thiazol und N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-N-methyl-hydroxyacetamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktions-

ablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:



5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Heteroarene sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) hat Het vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Het angegeben wurde; X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, insbesondere für Chlor oder Methylsulfonyl.

10

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Org. Chem. 27 (1962), 2589-2592; EP-A 5501; EP-A 18497; EP-A 165537; EP-A 308740; EP-A 348735; EP-A 348737).

15

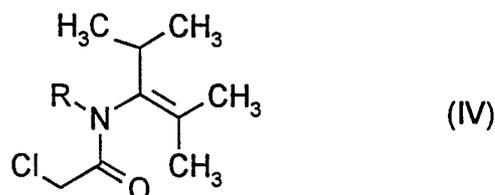
Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-hydroxyacetamide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) hat R vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R angegeben wurde.

20

25

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-hydroxyacetamide der Formel (III), wenn man N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-chloracetamide der Formel (IV)



5

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

- 10 mit einem Alkalimetall-acetat, wie z.B. Natrium- oder Kalium-acetat, gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Kaliumcarbonat und Triethylamin, bei Temperaturen zwischen 80°C und 150°C umgesetzt und anschließend mit Methanol bei Temperaturen zwischen 40°C und 80°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).
- 15 N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-chloracetamide der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE 2526868, US 4258196).

- 20 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen die üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Petrolether, Ligroin, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan; Ether, wie Diethylether,
- 25 Diisopropylether, t-Butyl-methylether, t-Pentyl-methylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykol-dimethyl- oder -diethylether, Diethylenglykol-dimethylether oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isopropyl-keton oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-

Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester, -ethylester, -n- oder -i-propylester, -n-, -i- oder -s-butylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, s- oder t-Butanol, Ethylenglykol-monomethylether oder -monoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether; deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-hydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrid, Lithium-, Natrium- oder Kalium-amid, Natrium- oder Kalium-methylat, Natrium- oder Kalium-ethylat, Natrium- oder Kalium-propylat, Aluminiumisopropylat, Natrium- oder Kalium-tert-butylat, Natrium- oder Kalium-hydroxid, Ammoniumhydroxid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Ammoniumcarbonat, Natrium- oder Kalium-hydrogencarbonat, sowie basische organische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl- und 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethylpyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $+150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen  $-30^{\circ}\text{C}$  und  $+100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei Temperaturen zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt,  
10 und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliant, Desiccant, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden.  
15 Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium,  
25 um, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum,  
30 Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

5 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

10 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.  
Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

15 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in dikotylen Kulturen, vor allem im Voraufbau-Verfahren.

25 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen

Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

5 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-  
naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie  
10 Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie  
Aceton, Methyl-ethylketon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare  
15 Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

15 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte  
20 natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykoether, Alkylsulfonate,  
25 Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallyate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Tri-

allate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

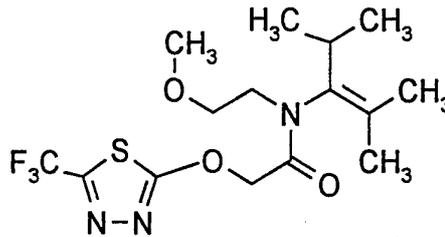
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1

5

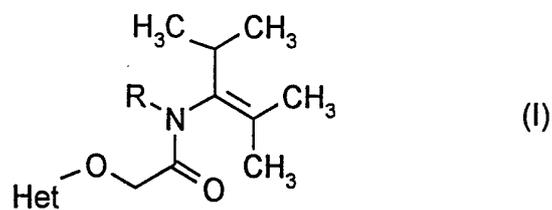


Eine Lösung von 0,5 g Natriumhydroxid in 1 ml Wasser wird unter Rühren tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Mischung aus 2,3 g (10 mMol) N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-N-(2-methoxy-ethyl)-hydroxyacetamid, 2,8 g (10 mMol) 2-Methylsulfonyl-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol und 30 ml Aceton gegeben und die Reaktionsmischung wird nach Entfernen des Eisbades ca. 18 Stunden bei maximal 25°C gerührt. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 3,7 g (74% der Theorie) N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-N-(2-methoxy-ethyl)-2-(5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-5-yl-oxy)-acetamid vom Refraktionsindex  $n_D^{20} = 1,4780$ .

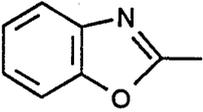
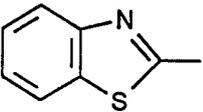
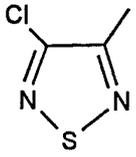
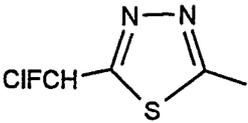
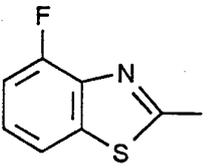
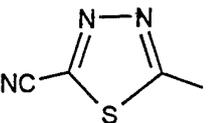
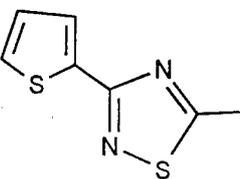
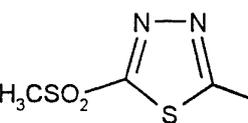
Analog Beispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

25

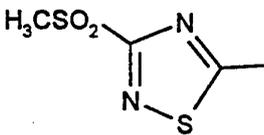
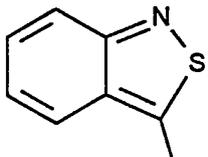
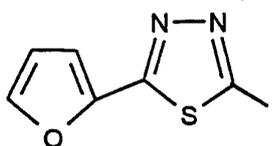
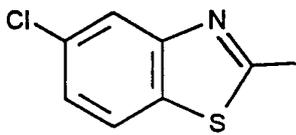
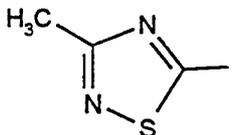
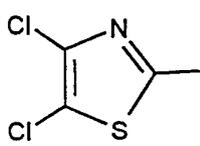
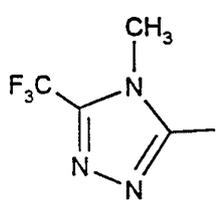
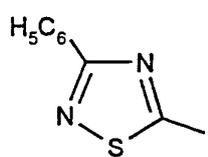
5 Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.-Nr.	Het	R	Physikal. Daten
2		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	$n_D^{20} = 1,5206$
3		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	$n_D^{20} = 1,4923$
4		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	$n_D^{20} = 1,4960$
5		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp.: 106°C
6		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	$n_D^{20} = 1,4860$

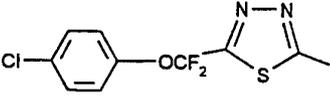
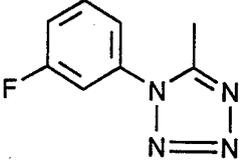
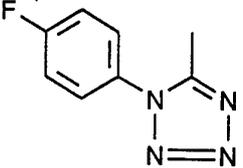
**Tabelle 1** (Fortsetzung)

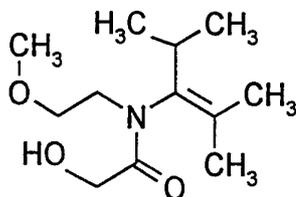
Bsp.-Nr.	Het	R	Physikal. Daten
7		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5145
8		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5560
9		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4928
10		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5242
11		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5465
12		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5396
13		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp.: 102°C
14		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5290

**Tabelle 1** (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	Het	R	Physikal. Daten
15		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5230
16		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5320
17		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp.: 132°C
18		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp.: 88°C
19		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5090
20		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5195
21		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4731
22		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5559

**Tabelle 1** (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	Het	R	Physikal. Daten
23		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5284
24		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
25		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp.: 100°C

Ausgangsstoffe der Formel (III):Beispiel (III-1)

5

Eine Mischung aus 49,5 g (0,20 Mol) N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-N-(2-methoxy-ethyl)-chloracetamid, 6,0 g Kaliumcarbonat und 3 ml Triethylamin wird bei 120°C mit 57,4 g (0,70 Mol) Natriumacetat versetzt und die Reaktionsmischung wird ca. 60 Minuten bei 120°C gerührt. Dann werden bei ca. 50°C 100 ml Methanol dazu gegeben und die Mischung wird ca. 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

15

Man erhält 39 g (85% der Theorie) N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-N-(2-methoxy-ethyl)-hydroxyacetamid als öligen Rückstand.

Siedepunkt: 108°C-110°C bei 1 mbar.

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

## 5 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

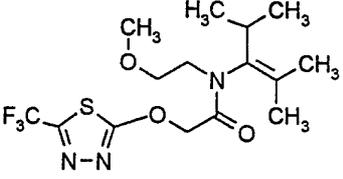
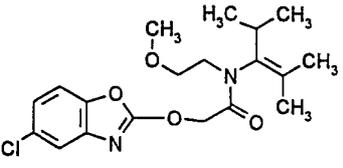
20 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

25 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)  
100 % = totale Vernichtung

30 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1 und 2 starke Wirkung gegen Unkräuter. Bei einer Wirkstoff-Aufwandmenge von 2kg/ha haben diese Wirkstoffe z.B. gegen Abutilon eine Wirkung von jeweils 80 %, gegen Alopecurus, Cyperus, Setaria und Sinapis von jeweils 100 %.

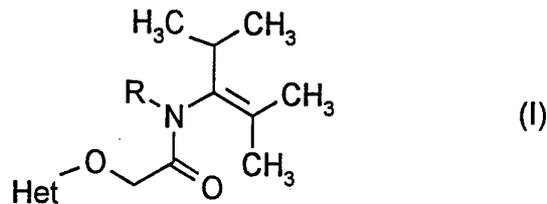
Tabelle A: Pre-emergence-Test / Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Alo- pecurus	Cype- rus	Se- taria	Abu- tilon	Sinapis
 <chem>CC(C)C(C)N(CCOC)C(=O)COc1nn(C(F)(F)F)s1</chem>	2000	100	100	100	80	100
(1)						
 <chem>CC(C)C(C)N(CCOC)C(=O)COc1nc2cc(Cl)ccc2o1</chem>	2000	100	100	100	80	100
(2)						

**Patentansprüche**

1. N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-heteroaryloxyacetamide der allgemeinen Formel (I),

5



in welcher

10

Het für gegebenenfalls benzannelliertes und gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht und

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht.

15

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

20

Het für gegebenenfalls benzannelliertes und gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl aus der Reihe Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Benzoxazolyl, Benzthiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,2,4-Triazolyl und Tetrazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise ausgewählt sind aus der Reihe Halogen, Cyano, (jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes) C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl-methyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxyethyl, Benzylsulfonyl, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, und

25

R für gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

5 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

Het für gegebenenfalls benzenelliertes und gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl aus der Reihe 1,3-Oxazol-2-yl, 1,3-Thiazol-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-3-(bzw.5-)yl und Tetrazol-5-yl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise ausgewählt sind aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, (jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes) Methyl, Ethyl, 10 n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, und

20

R für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl steht.

25 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Heteroarene der allgemeinen Formel (II)



30

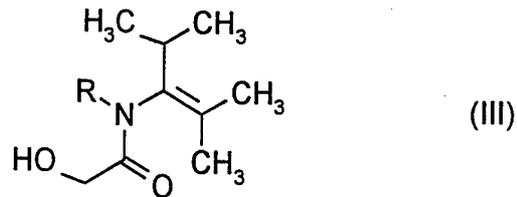
in welcher

Het die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

X für Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,

mit N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-hydroxyacetamiden der allgemeinen Formel (III)

5



in welcher

R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

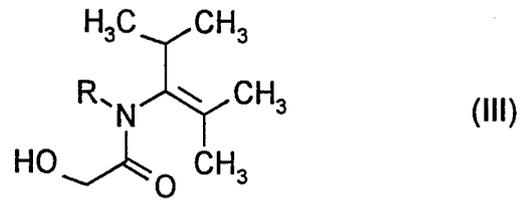
10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
6. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
7. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

25

9. N-(1-Isopropyl-2-methyl-1-propenyl)-hydroxyacetamide der allgemeinen Formel (III)



5 in welcher

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht.

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No  
PCT/EP 96/03521

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6    C07D285/13    A01N43/824    C07D263/58    A01N43/76    C07D285/08 A01N43/836    C07D277/68    A01N43/78    C07D285/10    A01N43/832 C07D417/04    C07D275/04    A01N43/74    C07D277/34    C07D249/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	EP 0 165 537 A (BAYER AG) 27 December 1985 cited in the application see the whole document, in particular example 71 ---	1-9
X,Y	EP 0 161 602 A (BAYER AG) 21 November 1985 see the whole document, in particular example 31 ---	1-9
Y	DE 25 26 868 A (CIBA-GEIGY AG) 8 January 1976 cited in the application see the whole document, in particular compounds 3, 38, 52, 66, 67, 71, 128 and 139 -----	1-9
<input 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	*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	
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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	
*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)	*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.	
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family	
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">3 December 1996</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">10.12.96</p>	
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  <p style="text-align: center;">Allard, M</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03521

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 A01N43/653 C07D257/04 A01N43/713 C07C235/08 C07C235/04

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)

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.

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

Date of mailing of the international search report

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-165537	27-12-85	DE-A- 3422861	02-01-86
		JP-B- 7014925	22-02-95
		JP-A- 61017575	25-01-86
		US-A- 5101034	31-03-92
-----			
EP-A-161602	21-11-85	DE-A- 3418168	21-11-85
		AU-A- 4251485	21-11-85
		JP-B- 7017620	01-03-95
		JP-A- 60246379	06-12-85
US-A- 4784682	15-11-88		
-----			
DE-A-2526868	08-01-76	CH-A- 592413	31-10-77
		AT-B- 338749	12-09-77
		AT-B- 348291	12-02-79
		AU-A- 8221975	23-12-76
		BE-A- 830361	18-12-75
		BG-A- 25059	12-07-78
		CA-A- 1053259	24-04-79
		FR-A- 2278677	13-02-76
		GB-A- 1491814	16-11-77
		JP-A- 51015620	07-02-76
		NL-A- 7507274	23-12-75
		SE-A- 7506379	22-12-75
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nr. tionales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03521

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 6	C07D285/13	A01N43/824	C07D263/58	A01N43/76	C07D285/08
	A01N43/836	C07D277/68	A01N43/78	C07D285/10	A01N43/832
	C07D417/04	C07D275/04	A01N43/74	C07D277/34	C07D249/12

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes 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.
X,Y	EP 0 165 537 A (BAYER AG) 27.Dezember 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument, insbesondere Beispiel 71 ---	1-9
X,Y	EP 0 161 602 A (BAYER AG) 21.November 1985 siehe das ganze Dokument, insbesondere Beispiel 31 ---	1-9
Y	DE 25 26 868 A (CIBA-GEIGY AG) 8.Januar 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument, insbesondere Verbindungen 3, 38, 52, 66, 67, 71, 128 und 139 -----	1-9

 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 nahelegend ist

\*&amp; \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3.Dezember 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.12.96

 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

Allard, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03521

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 A01N43/653 C07D257/04 A01N43/713 C07C235/08 C07C235/04

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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.

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>* &amp; * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

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

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/03521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-165537	27-12-85	DE-A- 3422861	02-01-86
		JP-B- 7014925	22-02-95
		JP-A- 61017575	25-01-86
		US-A- 5101034	31-03-92
-----			
EP-A-161602	21-11-85	DE-A- 3418168	21-11-85
		AU-A- 4251485	21-11-85
		JP-B- 7017620	01-03-95
		JP-A- 60246379	06-12-85
		US-A- 4784682	15-11-88
-----			
DE-A-2526868	08-01-76	CH-A- 592413	31-10-77
		AT-B- 338749	12-09-77
		AT-B- 348291	12-02-79
		AU-A- 8221975	23-12-76
		BE-A- 830361	18-12-75
		BG-A- 25059	12-07-78
		CA-A- 1053259	24-04-79
		FR-A- 2278677	13-02-76
		GB-A- 1491814	16-11-77
		JP-A- 51015620	07-02-76
		NL-A- 7507274	23-12-75
		SE-A- 7506379	22-12-75
-----			