



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 252 113 A5

4(51) A 01 N 43/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

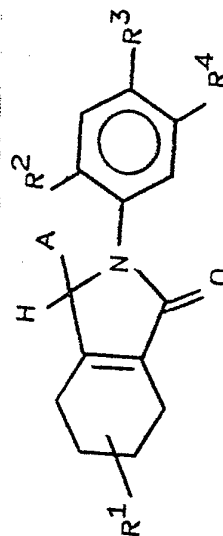
(21)	APA 01 N / 294 528 0	(22)	18.09.86	(44)	09.12.87
(31)	P3533442.8	(32)	19.09.85	(33)	DE

(71) siehe (73)
 (72) Liebl, Rainer, Dr.; Handte, Reinhard, Dr.; Mildenberger, Hilmar, Dr.; Bauer, Klaus, Dr.; Bieringer, Hermann, Dr., DE
 (73) Hoechst AG, D 6230 Frankfurt/Main 80, DE

(54) Herbizide Mittel

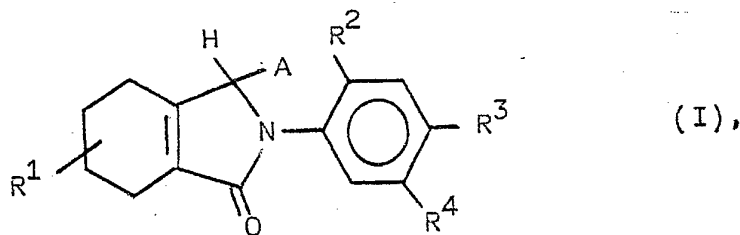
(55) Starke herbizide Wirkung, gute Nutzpflanzenverträglichkeit, selektive Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen, wachstumsregulierende Wirkung.

(57) Die Erfindung betrifft neue herbizide Mittel mit einem Gehalt von 2-Aryl-4,5,6,7-tetrahydroisindolinonen für die Anwendung in der Landwirtschaft zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen mit vorteilhafter Wirkung gegen mono- und dikotyle Schadpflanzen. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen herbiziden Mitteln Verbindungen der Formel angewandt, worin R¹ = H oder Alkyl, R² = Wasserstoff oder Halogen, R³ = Halogen, R⁴ = Hydroxy, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Cycloalkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, NO₂, CN, Halogen oder Cyanoalkyl, Phenoxy, Phenoxyalkyl, Phenylalkoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, A = OH, SH, Halogen, CN u. a. bedeuten neben Formulierungshilfsmitteln. Formel



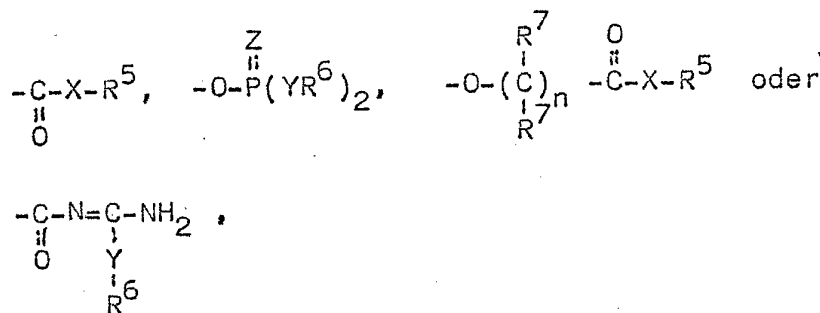
Patentansprüche:

1. Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel I



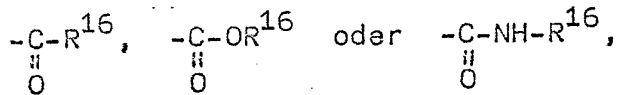
worin

- R¹ = (C₁-C₄)-Alkyl oder Wasserstoff
 R² = Wasserstoff oder Halogen
 R³ = Halogen
 R⁴ = Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, NO₂, CN, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl mit einem oder mehreren Halogenatomen, Mono-Cyano-(C₁-C₄)-alkyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, wobei in den 6 letztgenannten Resten der Phenylring bis zu dreifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, eine Gruppe der Formeln



- X = O, S oder NR⁸
 Y, Z = unabhängig voneinander O oder S
 R⁵ = Wasserstoff, (C₁-C₁₂)-Alkyl, das bis zu 6fach durch Halogen und/oder bis zu dreifach durch (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Furyl, Tetrahydrofuryl, Benzofuryl, Phenyl, Phenoxy, Benzyloxy, wobei die drei letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu zweifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können, substituiert sein kann, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Alkenyl, Cyclohexenyl, (C₃-C₆)-Alkynyl, Phenyl, das bis zu dreifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, ein in der Landwirtschaft einsetzbares Kation oder einen Rest der Formel -N=CR⁹R¹⁰, wobei für den letztgenannten Rest R⁴ = -CO-OR⁵ bedeuten muß,
 R⁶ = unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl oder Benzyl,
 R⁷ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder -CCl₃,
 R⁸ = Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, das zusammen mit R⁵ und dem die Reste verbindenden Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden kann, der als Ringglieder 1 oder 2 Reste der Gruppe -O-, -S- oder -NR⁸- enthält und der bis zu dreifach durch (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann,
 R⁹, R¹⁰ = unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, oder gemeinsam eine (C₂-C₇)-Alkylkette,

- A = OH, SH, Halogen, CN,
einen Rest der Formeln
-OR¹¹, -S(O)_pR¹¹, -NR¹²R¹³ oder -NH-NR¹⁴R¹⁵,
- R¹¹ = (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Phenoxy(C₁-C₄)alkyl, Benzyloxy(C₁-C₄)alkyl,
wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylring bis zu dreifach durch Halogen,
(C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können,
(C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, Phenyl oder Benzyl, die beide bis zu dreifach im
Phenylring durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl,
(C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkoxy, CF₃ oder NO₂ substituiert sein können,
eine Gruppe der Formeln



- R¹², R¹³ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, oder zusammen mit dem sie
verbindenden Stickstoffatom einen 3- bis 7gliedrigen Ring bilden, wobei eine
Methylengruppe durch O, S oder NR⁷ ersetzt sein kann und der bis zu dreifach durch
(C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann,
Phenyl oder Benzyl, die beide im Phenylring bis zu dreifach durch Halogen,
(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, CF₃ oder NO₂ substituiert sein
können,
- R¹⁴, R¹⁵ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Phenyl, das bis zu dreifach
durch Halogen oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann,
- R¹⁶ = (C₁-C₄)-Alkyl, das bis zu dreifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, CN,
Phenyl oder Benzyl, das bis zu zweifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy,
CF₃, NO₂ substituiert ist, substituiert sein kann, oder Phenyl, das ein- bis dreifach durch
Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, CF₃ oder NO₂
substituiert sein kann,
- n = die Zahl 1, 2 oder 3 und
p = die Zahl 0, 1 oder 2
bedeuten, enthalten neben Formulierungshilfsmitteln.

2. Verwendung der Verbindungen der Formel I, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Herbizide eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I von Anspruch 1 auf die Schadpflanzen oder die Anbaufläche aufbringt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft herbizide Mittel mit einem Gehalt an neuen 2-Aryl-4,5,6,7-tetrahydroisindolinonen.
Die erfindungsgemäßen Mittel werden angewandt in der Landwirtschaft für den Pflanzenschutz.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß 4,5,6,7-Tetrahydroisindolinone herbizide Eigenschaften aufweisen, s. EP-A 40 849, EP-A 41 256, DE-OS 2 831 770.

Die herbizide Aktivität und die Selektivität dieser Verbindungen ist jedoch nicht immer voll befriedigend.

Ziel der Erfindung

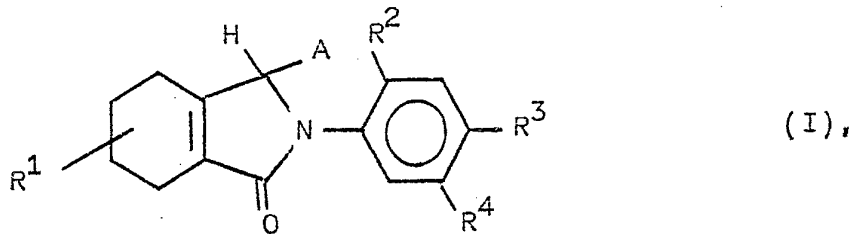
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit starker herbizider Wirkung, die geeignet sind für die selektive Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in herbiziden Mitteln geeignet sind.

Es wurden nun neue 4,5,6,7-Tetrahydroisindolinone gefunden, die überraschenderweise über eine wesentlich stärkere selektive Herbizid-Wirkung verfügen.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen herbiziden Mitteln Verbindungen der Formel I



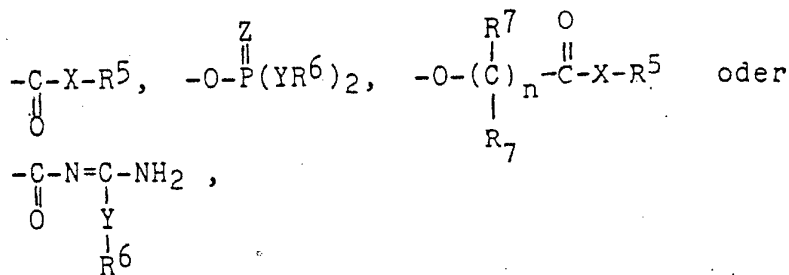
angewandt, worin

R¹ = (C₁-C₄)-Alkyl oder Wasserstoff

R² = Wasserstoff oder Halogen

R³ = Halogen

R⁴ = Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfanyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, NO₂, CN, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl mit einem oder mehreren Halogenatomen, Mono-Cyano-(C₁-C₄)-alkyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenylthio, Phenylsulfanyl, Phenylsulfonyl, wobei in den 6 letztgenannten Resten der Phenylring bis zu dreifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, eine Gruppe der Formeln



X = O, S oder NR⁸

Y, Z = unabhängig voneinander O oder S

R⁵ = Wasserstoff, (C₁-C₁₂)-Alkyl, das bis zu 6fach durch Halogen und/oder bis zu dreifach durch (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfanyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Furyl, Tetrahydrofuryl, Benzofuryl, Phenyl, Phenoxy, Benzoyloxy, wobei die drei letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu zweifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können, substituiert sein kann, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Alkenyl, Cyclohexenyl, (C₃-C₆)-Alkynyl, Phenyl, das bis zu dreifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, ein in der Landwirtschaft einsetzbares Kation oder einen Rest der Formel -N=CR⁹R¹⁰, wobei für den letztgenannten Rest R⁴ = -CO-OR⁵ bedeuten muß,

R⁶ = unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl oder Benzyl,

R⁷ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder -CCl₃,

R⁸ = Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, das zusammen mit R⁵ und dem diese Reste verbindenden Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden kann, der als Ringglieder 1 oder 2 Reste der Gruppe -O-, -S- oder -NR⁸- enthält und der bis zu dreifach durch (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann,

R⁹, R¹⁰ = unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, oder gemeinsam eine (C₂-C₇)-Alkylkette,

A = OH, SH, Halogen, CN,

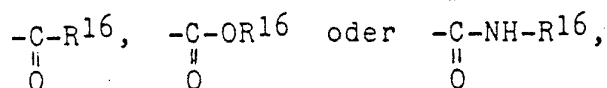
einen Rest der Formeln

-OR¹¹, -S(O)_pR¹¹, -NR¹²R¹³ oder -NH-NR¹⁴R¹⁵,

R¹¹ = (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Phenoxy(C₁-C₄)alkyl, Benzoyloxy(C₁-C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylring bis zu dreifach durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können,

(C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, Phenyl oder Benzyl, die beide bis zu dreifach im Phenylring durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkoxy, CF₃ oder NO₂ substituiert sein können,

eine Gruppe der Formeln



- $\text{R}^{12}, \text{R}^{13}$ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 3- bis 7gliedrigen Ring bilden, wobei eine Methylengruppe durch O, S oder NR^7 ersetzt sein kann und der/bis zu dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann, Phenyl oder Benzyl, die beide im Phenylring bis zu dreifach durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, CF_3 oder NO_2 substituiert sein können,
- $\text{R}^{14}, \text{R}^{15}$ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl oder Phenyl, das bis zu dreifach durch Halogen oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann,
- R^{16} = (C_1-C_4) -Alkyl, das bis zu dreifach durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio, CN, Phenyl oder Phenyl, das bis zu zweifach durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, CF_3 , NO_2 substituiert ist, substituiert sein kann, oder Phenyl, das ein- bis dreifach durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, CF_3 oder NO_2 substituiert sein kann,
- n = die Zahl 1, 2 oder 3 und
p = die Zahl 0, 1 oder 2
bedeuten.

Halogen bedeutet insbesondere F, Cl oder Br. Als für die Landwirtschaft einsetzbare Kationen kommen beispielsweise in Betracht Alkali-, Erdalkalitionen wie Na, K, Ca, Mg-Ionen, oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumkationen. Als Heterocyclen kommen im Falle

$\text{R}^8-\text{N}-\text{R}^5$ oder im Falle $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ bevorzugt in Frage: Morpholin, Piperazin, Piperidin, Pyrrolidin.

Die Verbindungen der Formel I können auch als reine Stereoisomeren (z. B. im Falle $\text{R}^4 = -\text{O}[\text{C}(\text{R}^7)_2]_n-\text{CO}-\text{X}-\text{R}^5$) oder als deren Gemische vorliegen. Alle diese Isomeren werden von vorliegender Erfindung umfaßt.

Von den Verbindungen der Formel I sind bevorzugt solche, bei denen

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{F}$ oder Cl,

$\text{R}^3 = \text{Cl}$ oder Br,

$\text{R}^4 = -\text{CO}-\text{X}-\text{R}^5, -\text{O}-\left(\begin{array}{c} \text{R}^7 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}\right)_n-\text{CO}-\text{X}-\text{R}^5, (\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkoxy}-(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{-alkoxy}$ und im Falle $\text{R}_2 = \text{F}$ auch $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkoxy}$,

$\text{R}^5 = (\text{C}_1-\text{C}_8)\text{Alkyl}$, das durch $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkoxy}$ oder $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{-Alkoxy-carbonyl}$ substituiert sein kann oder $(\text{C}_3-\text{C}_4)\text{Alkynyl}$,

$\text{R}^7 =$ beide unabhängig voneinander $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkyl}$ oder ein Rest $\text{R}^7 = \text{H}$ und der andere Rest $\text{R}^7 = (\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkyl}$ oder $-\text{CCl}_3$,

$\text{R}^8 = (\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkyl}$,

A = OH, Cl oder SR^{11} ,

$\text{R}^{11} = (\text{C}_1-\text{C}_8)\text{Alkyl}, (\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkoxy-carbonyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl}, \text{Phenyl}$ oder Benzyl, die beide bis zu 3fach wie oben angegeben substituiert sein können,

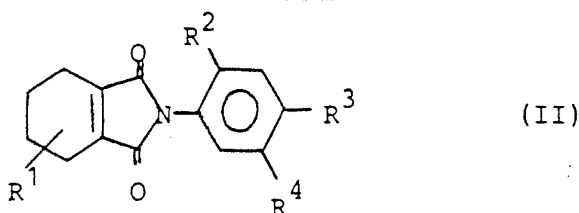
X = O, S und

n = 1

bedeuten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel II



reduziert und

- b) die unter a) erhaltenen Verbindungen der Formel I mit A = OH gegebenenfalls durch Umsetzung b_1) mit einer Verbindung der Formel $\text{Cl}-\text{CO}-\text{R}^{16}, \text{Cl}-\text{CO}-\text{OR}^{16}$ oder $\text{R}^{16}-\text{NCO}$ in Gegenwart einer Base oder b_2) mit einer Verbindung der Formel $\text{R}^{11}-\text{Hal}$ (Hal = Cl, Br, J) in Gegenwart einer Base, oder b_3) mit einem Isocyanat $\text{R}^{16}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, oder b_4) mit einem anorganischen Säurechlorid wie $\text{SOCl}_2, \text{POCl}_3, \text{PCl}_3$ in andere Verbindungen der Formel I überführt und die unter b_4) erhaltenen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls mit einem Alkalimetallfluorid, -bromid oder -jodid oder mit einem Alkalicyanid oder mit einer Verbindung der Formel $\text{HOR}^{11}, \text{HSR}^{11}, \text{HNR}^{12}\text{R}^{13}$, oder $\text{H}_2\text{N}-\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$ umgesetzt oder die unter b_1) erhaltenen Verbindungen im Falle A = S- R^{11} gegebenenfalls oxidiert.

Im Falle der Reduktion (Verfahrensvariante a) wird als Reduktionsmittel vorzugsweise ein Metallhydrid wie z. B. NaBH_4 in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt, wie z. B. Methanol, Ethanol oder auch Ether, Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan bei Temperaturen zwischen 0 und 80°C , vorzugsweise bei $20-40^\circ\text{C}$, s. a. Roc. Chem., 49, 1671 (1975).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel II sind zum Teil bekannt, (s. Chem. Ber. [1903], S. 996-1007), oder lassen sich einfach nach üblichen Methoden aus den entsprechenden Anilinen mit 3,4,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid herstellen.

Bei der Verfahrensvariante b₁) und b₂) wird als Base eine anorganische Base wie beispielsweise K₂CO₃ oder eine organische Base, wie beispielsweise NEt₃ oder Pyridin eingesetzt. Bei der Verfahrensvariante b₃) kann als Base ein organisches Amin wie Triethylamin oder 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)octan eingesetzt werden. Die unter b₄) genannte Umsetzung mit einem Alkalimetallfluorid-, -bromid-, -jodid oder -cyanid erfolgt vorzugsweise mittels Phasentransferkatalyse; zur Phasentransferkatalyse; zur Phasentransferkatalyse s. H. Böhme, U. Sitorus, Chemiker Ztg. 95 37 (1972). Als Alkalimetallverbindung wird bevorzugt die Na oder K-Verbindung eingesetzt. Die Oxidation der Verbindungen der Formel I mit A = SR¹¹ erfolgt in bekannter Weise z. B. mit Wasserstoffperoxid oder mit m-Chlorperbenzoesäure; s. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Bd. IX S. 211, 227.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotylter Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaaf-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen von dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert, oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis fünf Wochen vollkommen ab.

Beispielsweise können folgende Schädlinge bekämpft werden:

Schadgräser wie

Avena fatua, *Alopecurus* sp., *Lolium* sp., *Setaria* sp., *Digitaria* sp., *Sorghum halepense*, *Echinochloa* sp., *Agropyron* sp., *Cynodon* sp., *Phalaris* sp.,

Dikotyle Pflanzen wie

Lamium sp., *Veronica* sp., *Galium* sp., *Stellaria* sp., *Matricaria* sp., *Papaver* sp., *Centauria* sp., *Amaranthus* sp., *Galinsoga* sp., *Mercurialis* sp., *Sida* sp., *Abutilon* sp., *Ambrosia* sp., *Xanthium* sp., *Cirsium* sp., *Artemisia* sp., *Rumex* sp., *Convolvulus* sp., *Ipomea* sp., *Sinapis* sp.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ganz ab; so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Mittel beseitigt werden kann.

Ogleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z. B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur Ernteerleichterung wie z. B. durch Auslösen von Desikkation, Abszission und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Beizmittel, Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsäures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z. B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkyl-aryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel kann man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit feinverteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise, gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln, granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meisten 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 2 kg/ha.

Auch Mischungen oder Mischformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z. B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Düngemitteln, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind gegebenenfalls möglich.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch nachstehende Beispiele erläutert:

A. Formulierungsbeispiele

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Wirkstoff und 90 Gewichtsteile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoilymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoff, mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether ([®]Triton × 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 AeO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. etwa 255 bis über 377 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen Wirkstoff, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

B. Chemische Beispiele

Beispiel 1

2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

46,5 g (0,15 mol) N-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid werden in 200 ml Methanol gelöst. Man gibt 7,6 g (0,20 mol) NaBH₄ so zu, daß die Temperatur auf 30–35 °C ansteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min bei RT gerührt und anschließend auf 800 ml Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wird mit 100 ml Ether 10 min aufgeköcht, im Eisbad gekühlt und erneut abgesaugt. Man erhält 39,3 g (84 % d. Th.) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form eines hellgrauen Pulvers mit Schmp. 194–197 °C.

Beispiel 2

3-Chlor-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

31,2 g (0,1 mol) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Beispiel 1) werden in 150 ml Methylchlorid gelöst. Bei RT¹⁾ tropft man 13,1 g (0,11 mol) Thionylchlorid zu. Man rührt 30 min bei RT und 1 h bei 40 °C. Die klare gelbe Lösung wird mit 100 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingeengt. Man erhält 32,4 g (98 % d. Th.) 3-Chlor-2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form eines blaßgrünen Pulvers mit Schmp. 102–105 °C.

¹⁾ RT = Raumtemperatur

Beispiel 3

2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-phenylmercapto-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

33,0 g (0,1 mol) 3-Chlor-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Bsp. 2) und 10,0 g (0,1 mol) NEt₃ werden in 200 ml Toluol gelöst. Man tropft 11,0 g (0,1 mol) Thiophenol zu und rührt 4 h bei 60–70 °C. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wird abgesaugt, die Mutterlauge 2 ml mit 100 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Man erhält 38,0 g (97 % d. Th.) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-phenylmercapto-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form eines hellbraunen Öles.

Beispiel 4

2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-[4-(l-ethoxycarbonyloxy)-phenoxy]-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

15,8 g (0,05 mol) 3-Chlor-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Bsp. 2) in 50 ml Acetonitril tropft man bei 20 °C zu einer Lösung von 10,5 g (0,05 mol) 2-(4-Hydroxy-phenoxy)-propionsäureethylester in 100 ml Acetonitril. Bei RT gibt man portionsweise 1,5 g 80%iges Natriumhydrid zu. Man rührt 4 h bei 50 °C, gießt auf 300 ml Eiswasser und extrahiert mit 150 ml Methylchlorid. Die Methylchloridphase wird mit 150 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eindampft. Man erhält 23,2 g (95 % d. Th.) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-[4-(l-ethoxycarbonyl-ethoxy)-phenoxy]-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form eines hellbraunen Harzes.

Beispiel 5

3-Acetyloxy-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

31,2 g (0,1 mol) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Bsp. 1) werden in 200 ml Dimethoxyethan gelöst. Bei 10 °C gibt man portionsweise 3,0 g Natriumhydrid (80%ig) zu und rührt 30 min bei 10 °C. Bei 10 °C tropft man 7,9 g (0,1 mol) Acetylchlorid zu und rührt anschließend 2 h bei 40 °C. Man gießt auf 400 ml Wasser und extrahiert mit 200 ml Ether.

Nach Trocknen der organ. Phase über Na₂SO₄ und abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 32,1 g (95 % d. Th.)

3-Acetyloxy-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form eines hellbraunen Öls.

Beispiel 6

2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-methoxycarbonyloxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

31,2 g (0,1 mol) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Bsp. 1) und 8,7 g

Chlorameisensäuremethylester werden in 150 ml Dimethoxyethan gelöst. Bei 10 °C gibt man portionsweise 3,0 g Natriumhydrid (80%ig) zu und rührt anschließend noch 2 h bei 30 °C. Man gießt auf 400 ml Eiswasser und extrahiert mit Ether. Man erhält 32,4 g (92 % d. Th.) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-methoxycarbonyloxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form eines hellbraunen Öls.

Beispiel 7

2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-methylcarbamoyloxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

Man löst 31,2 g (0,1 mol) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxyphenyl)-3-hydroxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Bsp. 1) und 6,3 g (0,11 mol) Methylisocyanat in 200 ml Acetonitril und gibt 100 mg DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) zu. Nach 12 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in Ether aufgeschlämmt und abgesaugt. Man erhält 24,2 g (66 % d. Th.) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-methoxycarbamoyloxy-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 148–151 °C (Methanol).

Beispiel 8

2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-diethylamino-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

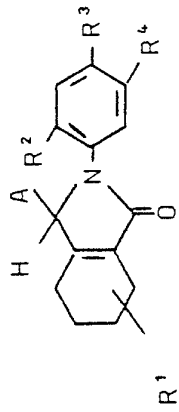
Zu 33,0 g (0,1 mol) 3-Chlor-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Bsp. 2) in 200 ml Methylenchlorid tropft man bei 20 °C 14,6 g (0,2 mol) Diethylamin. Man rührt 4 h bei 20–25 °C, gibt 200 ml H₂O dazu und trennt die organische Phase ab. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 32,5 g (92 % d. Th.) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxyphenyl)-3-diethylamino-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form eines gelben Öles.

Beispiel 9

2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-fluor-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon

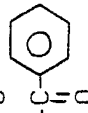
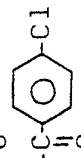
33,0 g (0,1 mol) 3-Chlor-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon (Bsp. 2) wird in 250 ml trockenem Acetonitril gelöst. Man gibt 14,5 g (0,25 mol) KF und 100 mg Kronenether (18-crown-6) zu und rührt 5 h bei 40 °C. Der Ansatz wird auf 600 ml Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abdestillieren des Acetonitrils erhält man 28,4 g (91 % d. Th.) 2-(4-Chlor-2-fluor-5-methoxy-phenyl)-3-fluor-4,5,6,7-tetrahydroisindolinon in Form blaßgelber Kristalle mit Schmp. 88–90 °C. In analoger Weise erhält man die Verbindungen der folgenden Tabelle 1.

Tabelle 1


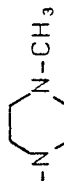

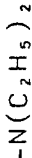
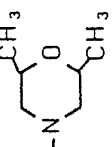

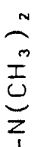
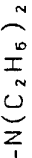
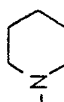


Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp [°C]	Herstellung analog Bsp.
10	H	F	Cl	OC ₂ H ₅ -O-P=S OC ₂ H ₅	-OH	gelbes Öl	1
11	H	F	Cl	-O-C ₃ H ₇ (i)	-OH	78-91	1
12	H	F	F	-CO ₂ C ₂ H ₅	-OH	181-183	1
13	H	Cl	Cl	-CO ₂ CH ₃	-OH	148-151	1
14	H	Cl	Cl	-CO ₂ C ₂ H ₅	-OH	gelbes Öl	1
15	H	Cl	Cl	-CO ₂ C ₄ H ₉	-OH	gelbes Öl	1
16	H	Cl	Cl	CH ₃ -C-O-CH-CO ₂ C ₂ H ₅ O	-OH	" "	1
17	H	F	Cl	-OH	-OH	188-192	1


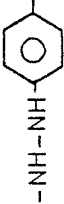
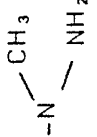

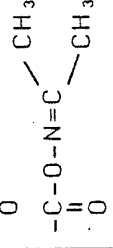
Fortsetzung Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp [°C]	Herstellung analog Bsp.
75	H	F	F	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-O-C ₆ H ₅		4
76	H	F	F	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-OCH ₃		4
77	H	F	F	"	-O-(4-Cl-C ₆ H ₄)		4
78	H	F	F	-CO ₂ C ₂ H ₅	-O-C(=O)-CH ₃		5
79	H	Cl	Cl	"	"		5
80	H	Cl	Cl	-OCH ₃	"		5
81	H	F	Cl	-O-C ₃ H ₇ (i)	-O-C(=O)-C ₂ H ₅		5
82	H	F	Cl	-OCH ₃			5
83	H	F	F	-CO ₂ C ₂ H ₅			5
84	H	F	Cl	-O-C ₃ H ₇ (i)	-O-C(=O)-OCH ₃		6

Fortsetzung Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp [°C]	Herstellung analog Bsp.
104	H	F	Cl	-OCH ₃		gelbes Öl	8
105	H	F	Cl	"			8
106	H	F	Cl	"			8
107	H	F	F	-CO ₂ C ₂ H ₅			8
108	H	F	F	"			8
109	H	F	F	"			8
110	H	Cl	Cl	-OCH ₃			8
111	H	Cl	Cl	-CO ₂ CH ₃			8
112	H	Cl	Cl	"			8

Fortsetzung Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp [°C]	Herstellung analog Bsp.
113	H	Cl	Cl	-CO ₂ C ₂ H ₅			8
114	H	F	Cl	-OC ₃ H ₇ (i)	-NHCH ₃		8
115	H	F	Cl	-OCH ₃		135-140	8
116	H	F	Cl	-OC ₃ H ₇ (i)			8
117	H	Cl	Cl	-CO ₂ C ₂ H ₆			8
118	H	F	Cl	-OC ₃ H ₇ (i)	-F		9
119	H	F	F	-CO ₂ C ₂ H ₅	-F		9
120	H	F	F	-C(=O)-O-CH ₂ -CO ₂ CH ₃	-F		9
121	H	F	F		-F		9
122	H	Cl	Cl	-CO ₂ C ₂ H ₅	-F		9

...

Fortsetzung Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp [°C]	Herstellung analog Bsp.
123	H	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-F		9
124	H	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-F		9
125	H	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{Cyclopentane ring} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{Cyclopentane ring} \end{array}$	-F		9
126	H	H	Cl	-CO ₂ C ₂ H ₆	-F		9
127	H	H	Br	-C(=O)-O-CH(CH ₃) ₂	-OH	191 - 193	1
128	H	F	Cl	-O-CH ₂ -CO ₂ CH ₃	-OH	hellbraunes Öl	1
129	H	F	Cl	-O-CH ₂ -CO ₂ CH ₃	-Cl	"	2
130	H	F	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-OH	"	1

Fortsetzung Tabelle I

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp. [°C]	Herstellung analog Bsp.
131	H	H	F	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	-OH	gelbes Öl	1
132	H	H	F	"	-Cl	hellbraunes Harz	2
133	H	H	F	"	-SC ₂ H ₅	"	3
134	H	H	F	"	-S-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	"	3
136	H	H	F	"	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	"	3
137	H	H	Cl	"	-OH	"	1
138	H	H	Cl	"	-Cl	"	2
139	H	H	Cl	"	-SC ₂ H ₅	"	3
140	H	H	Cl	"	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	"	3
141	H	H	Cl	"	-S-C ₆ H ₅	"	3
142	H	H	Br	"	-OH	"	1
143	H	H	Br	"	-Cl	"	2
144	H	H	Br	"	-SC ₂ H ₅	"	3
145	H	H	Br	"	-S-CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	"	3
146	H	H	Br	"	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	"	3

Fortsetzung Tabelle I

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp [°C]	Herstellung analog Bsp.
147	H	H	Br	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	-S-C ₆ H ₅		3
148	H	F	Cl	"	-OH		1
149	H	F	Cl	"	-Cl		2
150	H	F	Cl	"	-SC ₂ H ₅		3
151	H	F	Cl	"	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$		3
152	H	F	Br	"	-OH		1
153	H	F	Br	"	-Cl		2
154	H	F	Br	"	-SC ₂ H ₅		3
155	H	F	Br	"	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$		3
156	H	F	Br	"	-S-C ₆ H ₅		3
157	H	F	Cl	-OCH ₂ -C≡CH	-OH	136-139°	1
158	H	F	Br	-OCH ₂ -C≡CH	-OH	138-142	1

C. Biologische Beispiele

Die Schädigung der Unkrautpflanzen bzw. die Kulturpflanzenverträglichkeit wurde gemäß einem Schlüssel bonitiert, in dem die Wirksamkeit durch Wertzahlen von 0–5 ausgedrückt ist. Dabei bedeutet:

- 0 = ohne Wirkung bzw. Schaden
- 1 = 0– 20% Wirkung bzw. Schaden
- 2 = 20– 40% Wirkung bzw. Schaden
- 3 = 40– 60% Wirkung bzw. Schaden
- 4 = 60– 80% Wirkung bzw. Schaden
- 5 = 80–100% Wirkung bzw. Schaden

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen wurden in Plastiköpfen ($\varnothing = 9$ cm) in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden dann als wässrige Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung wurden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkrautpflanzen gehalten (Temperatur 23 plus/minus 1 °C, relative Luftfeuchte 60–80%).

Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Aufbaus Schäden erfolgte nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3–4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Die Boniturnwerte in Tabelle 2 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern besitzen.

Tabelle 2

Vorlaufwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen

Bsp.	Dosis kg a. i./ha	SIA	herbizide Wirkung		ECG
			CRS	LOM	
1	2,5	5	5	5	5
64	2,5	5	4	5	4
2	2,5	5	5	5	5
3	2,5	5	5	5	5
10	2,5	3	2	4	2
23	2,5	2	5	4	1
4	2,5	5	5	5	5
35	2,5	5	5	5	5
33	2,5	5	5	5	5
24	2,5	5	5	5	5
11	2,5	5	5	5	5
127	2,5	5	5	5	5
13	2,5	5	5	5	3
128	2,5	5	5	5	5
17	2,5	4	2	5	5
7	2,5	5	5	4	3
8	2,5	4	5	5	5
9	2,5	5	5	5	5
18	2,5	5	2	5	2
26	2,5	3	5	2	3
27	2,5	5	4	5	4
37	2,5	5	5	5	5
101	2,5	4	5	5	5
130	2,5	5	5	3	5
157	2,5	5	5	5	5

Abkürzungen:

- SIA = *Sinapis arvensis*
- CRS = *Chrysanthemum segetum*
- LOM = *Lolium multiflorum*
- ECG = *Echinochloa crus-galli*
- a. i. = Aktivsubstanz

2. Unkrautwirkung im Nachaufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Plastiköpfen ($\varnothing = 9$ cm) in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt.

Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach etwa 3–4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen (Temperatur 23 plus/minus 1 °C, relative Luftfeuchte 60–80%) die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen auch im Nachlauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf.

Tabelle 3
Nachlaufverfahren der erfindungsgemäßen Verbindungen

Bsp.	Dosis kg. a. i./ha	SIA	herbizide Wirkung		ECG
			CRS	LOM	
1	2,5	5	4	5	5
64	2,5	5	3	3	2
2	2,5	5	3	5	5
3	2,5	5	4	4	4
4	2,5	5	3	1	2
35	2,5	5	5	4	3
33	2,5	5	5	3	2
24	2,5	5	4	4	3
11	2,5	5	2	4	2
127	2,5	4	2	4	5
13	2,5	4	3	3	2
128	2,5	3	3	3	4
7	2,5	5	5	2	5
8	2,5	4	3	2	4
9	2,5	4	4	4	3
18	2,5	4	1	3	3
37	2,5	4	5	4	4
130	2,5	4	4	2	2
157	2,5	5	5	4	4

Abkürzungen: siehe Tabelle 2

3. Kulturpflanzenverträglichkeit

In weiteren Versuchen im Gewächshaus wurden Samen einer größeren Anzahl von Kulturpflanzen in Töpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt und mit Erde abgedeckt.

Ein Teil der Töpfe wurde sofort wie unter 1. beschrieben behandelt; die übrigen wurden im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte Blätter entwickelt hatten und dann mit den erfindungsgemäßen Substanzen in unterschiedlichen Dosierungen, wie unter 2. beschrieben, besprüht.

Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und Standzeit im Gewächshaus wurde mittels optischer Bonitur festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen zweikeimblättrige Kulturen wie z. B. Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben und Kartoffeln im Vor- und Nachlaufverfahren selbst bei hohen Wirkstoffdosierungen ungeschädigt ließen. Einige Substanzen schonten darüber hinaus auch Graminen-Kulturen wie z. B. Gerste, Sorghum, Mais, Weizen oder Reis. Die Verbindungen der Formel I weisen somit eine hohe Selektivität bei Anwendung zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlich wichtigen Kulturen auf.