

5. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Naphthindazol-4,9-chinon der Formel Ia gemäß Anspruch 3 in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

5

10

15

20

25

30

35

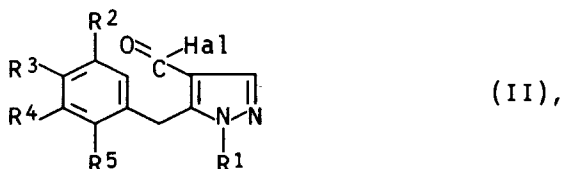
40

- R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkoxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkylthioalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituiertes Phenylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituiertes Phenylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₃-C₄-alkynyl, gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierter Heteroarylrest (Pyrimidinyl, Pyridinyl, Imidazolinyll), einen gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkyl-amino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten Benzylrest und
- R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, Carboxyl, C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₆-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-aminocarbonyl, C₂-C₆-Halogenalkanoyloxy oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituierten Phenyl- oder Heteroarylrest bedeuten
- und außerdem
- R³ und R⁴ gemeinsam mit den beiden Kohlenstoffatomen des Phenylringes, an die sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, Trifluormethyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkylthio, C₁-C₅-Halogenalkoxy oder C₁-C₅-Alkylthio substituierten Benzol- oder Naphthalinring bilden.
4. Herbizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Naphthindazol-4,9-chinon der Formel Ia gemäß Anspruch 3.

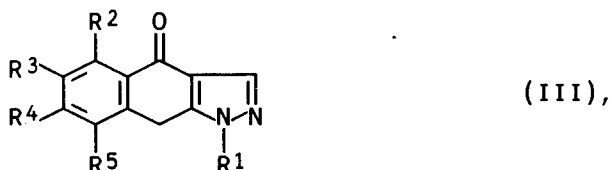
und außerdem

5 R^3 und R^4 gemeinsam mit den beiden Kohlenstoffatomen des Phenylringes, an die sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, Trifluor-methyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Halogenalkylthio, C_1 - C_5 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylthio substituierten Benzol- oder Naphthalinring bilden.

10 2. Verfahren zur Herstellung von Naphthindazol-4,9-chinonen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Arylmethyl-pyrazol-4-carbonsäurehalogenide der Formel



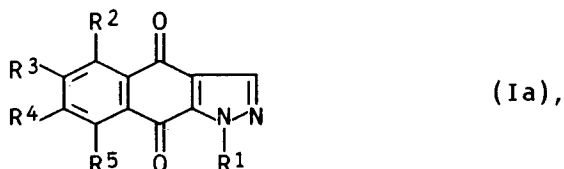
15 in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zur Reaktion bringt und die entstehenden Verbindungen der Formel



20 in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Oxidationsmitteln in an sich üblicher Weise in die Naphthindazol-4,9-chinone nach Formel I überführt.

3. Herbizides Mittel, enthaltend ein Naphthindazol-4,9-chinon der Formel

25



in der

Naphthindazol-4,9-chinone und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

Beschreibung

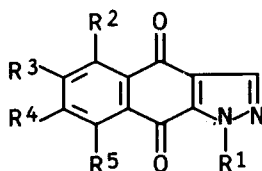
5

Die Erfindung betrifft Naphthindazol-4,9-chinone und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

Es ist bereits bekannt geworden, daß Indazolchinon-Derivate herbizide
 10 Eigenschaften besitzen (DE-A-2 107 053). Weiterhin sind Naphthindazol-4,9-chinone aus Chem. Ber. 97, 2555 (1964) sowie aus Liebigs Ann. Chem. 1985, 251 bekannt, über ihre Verwendung ist jedoch nichts ausgesagt.

Es wurde gefunden, daß Naphthindazol-4,9-chinone der Formel

15



(Ia),

in der

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkoxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkylthioalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituiertes Phenylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituiertes Phenylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₃-C₄-alkinyl, einen gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten Heteroarylrest mit einem oder zwei Stickstoffatomen, einen gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten Benzylrest und

35

R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio, durch C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, Carboxyl, C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₆-Alkanoyloxy, C₂-C₆-Halogen-alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-aminocarbonyl oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₅-Halogenalkylthio substituierten Phenyl- oder Heteroarylrest bedeuten

und außerdem

R³ und R⁴ gemeinsam mit den beiden Kohlenstoffatomen des Phenylringes, an die sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, Trifluormethyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkylthio, C₁-C₅-Halogenalkoxy oder C₁-C₅-Alkylthio substituierten Benzol- oder Naphthalinring bilden,

gute herbizide Eigenschaften besitzen und gegenüber Kulturpflanzen selektiv wirksam sind.

In Formel Ia haben die Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die folgenden Bedeutungen:

R¹: Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, vorzugsweise C₂-C₄-Alkinyl, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkoxyalkyl, vorzugsweise C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkylthioalkyl, vorzugsweise C₂-C₆-Alkylthioalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, vorzugsweise C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituiertes Phenylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituiertes Phenylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₃-C₄-alkinyl, einen gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten Heteroarylrest mit einem oder zwei Stickstoffatomen, z.B. Pyrimidyl, Pyridyl, Imidazolyl, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, Hydroxy, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkyl-

thio substituierten Phenylrest, einen gegebenenfalls durch Halogen im Phenylteil einfach oder mehrfach substituierten Benzylrest, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Amyl, n-Hexyl, Pentyl-3, 1,2-Dimethyl-n-propyl, 1,3-Dimethyl-n-butyl, 1-Ethyl-2-methyl-n-propyl, 1,2,2-Trimethyl-n-propyl, 1,2-Dimethyl-4-hexyl, Allyl, Methallyl, Crotyl, 2-Ethyl-hex-2-enyl, Hex-5-enyl, 2-Methyl-but-2-enyl, 2-Methyl-but-3-enyl, But-1-en-3-yl, 2-Methyl-but-1-en-4-yl, 2-Methyl-but-2-en-4-yl, 3-Methyl-but-1-en-3-yl, Propargyl, But-1-in-3-yl, But-2-inyl, 2-Chlorethyl, 2-Chlor-n-propyl, 3-Chlor-n-propyl, 2-Chlor-sec.-butyl, 2-Chlor-iso-butyl, 2-Fluor-sec.-butyl, 2-Fluor-isobutyl, 2-Fluor-isopropyl, Chlor-tert.-butyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-iso-propyl, 2-Hydroxy-n-butyl, 3-Hydroxy-n-butyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 2-Hydroxy-iso-butyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxyethyl, 3-Methoxy-n-propyl, 2-Methoxy-iso-propyl, 3-Methoxy-n-butyl, 1-Methoxy.sec.-butyl, Methoxy-tert.-butyl, Ethoxy-tert.-butyl, 2-Methoxy-n-butyl, 4-Methoxy-n-butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methylmercapto-ethyl, 2-Ethylmercapto-ethyl, 3-Methylmercapto-n-propyl, 3-Methylmercapto-n-butyl, 1-Methylmercapto-sec.-butyl, Methylmercapto-tert.-butyl, 2-Methylmercapto-n-butyl oder für einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Phenylrest oder für einen gegebenenfalls durch Halogen am Phenylring substituierten Benzylrest, wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, o-, m-, p-tert.-Butylphenyl, o-, m-, p-Methoxyphenyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 4-Methoxy-3-chlorphenyl, 2-Methyl-4-chlorphenyl, Benzyl, 2,6-Dichlorbenzyl, 2-Chlor-6-fluorbenzyl, 2,6-Difluor-benzyl, o-, m-, p-Chlorbenzyl.

R², R³, R⁴, R⁵: Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl, vorzugsweise C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkoxy, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy, vorzugsweise C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylthio, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio, vorzugsweise C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, vorzugsweise C₂-C₆-Alkoxyalkyl, Carbonyl, C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise C₂-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₆-Alkanoyloxy, vorzugsweise C₂-C₄-Alkanoyloxy, C₃-C₆-Halogenalkanoyloxy, vorzugsweise C₂-C₄-Halogenalkanoyloxy, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-aminocarbonyl, einen gegebenenfalls durch Halogen, vorzugsweise Chlor oder Fluor, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkoxy,

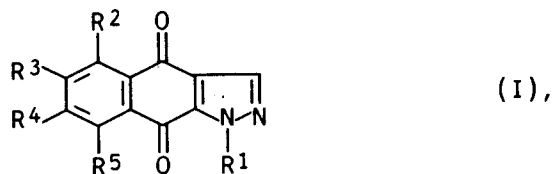
C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_5 -Halogenalkylthio substituierten
 Phenyl- oder Heteroarylrest, vorzugsweise Pyridyl, Pyrimidyl, Thienyl,
 Furyl oder Benzimidazolyl, z.B. Methylamino, Dimethylamino, Ethyl-
 amino, Diethylamino, Isopropylamino, Diisopropylamino, Methylethyl-
 amino, n-, iso-, tert.-Butylamino, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl,
 5 n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Amyl,
 n-Hexyl, Pentyl-3, 1,2-Dimethyl-n-propyl, 1,3-Dimethyl-n-butyl,
 1-Ethyl-2-methyl-n-propyl, 1,2,2-Trimethyl-n-propyl, 1,2-Dimethyl-n-
 hexyl, Allyl, Methallyl, Crotyl, 2-Ethyl-hex-2-enyl, Hex-5-enyl,
 10 2-Methyl-but-2-enyl, 2-Methyl-but-3-enyl, But-1-en-3-yl, 2-Methyl-
 but-1-en-4-yl, 2-Methyl-but-2-en-4-yl, 3-Methyl-but-1-en-3-yl,
 Propargyl, But-1-in-3-yl, But-2-inyl, Fluormethyl, Chlormethyl,
 Trifluormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, 2-Chlor-
 ethyl, 2-Chlor-n-propyl, 3-Chlor-n-propyl, 2-Chlor-isopropyl, Penta-
 15 fluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluor-isopropyl, 3-Fluor-n-propyl,
 2-Fluorethyl, Methoxy, Ethoxy, n-, iso-Propoxy, n-, iso-, tert.-
 Butoxy, Pentoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Trichlormethoxy,
 Methylthio, Ethylthio, n-, iso-Propyl-thio, n-, iso-, tert.-Butylthio,
 Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Methoxymethyl, Ethoxymethyl,
 20 2-Methoxy-ethyl, 3-Methoxy-n-propyl, 2-Methoxy-isopropyl, 2-Ethoxy-
 ethyl, 3-Ethoxy-n-propyl, 2-Ethoxy-isopropyl, Methoxycarbonyl, Ethoxy-
 carbonyl, n-, iso-Propoxycarbonyl, n-, iso-, tert.-Butoxycarbonyl,
 2-Methoxy-ethoxycarbonyl, Ethoxy-methoxycarbonyl, 2-Ethoxy-ethoxy-
 carbonyl, Phenyl, o-, m-, p-Fluorphenyl, o-, m-, p-Chlorphenyl,
 25 2,4-Difluorphenyl, 2,4-p-Trifluormethylphenyl, 2-, 3- und 4-Nitro-
 phenyl, 2- 3- und 4-Cyanophenyl, 2-, 3- und 4-Aminophenyl, 2-, 3- und
 4-Methoxyphenyl, 2, 4-Dimethoxyphenyl, 2,4,5-Trimethoxyphenyl, 2-, 3-
 und 4-Thiomethylphenyl, Heteroaryl wie Pyrid-2-yl, Pyrid-3-yl,
 Pyrid-4-yl, Thien-2-yl, Thien-3-yl, Fur-2-yl, Fur-3-yl, Benz-
 30 imidazol-2-yl, 3-Chlor-pyrid-6-yl, 2-Methyl-fur-5-yl, 2-Methyl-
 thien-5-yl und 4,6-Dimethyl-pyrimid-2-yl, Acetyl, Propionyl, Butyryl,
 Isobutyryl, Valeryl, Isovaleryl, Pivalyl, Chloracetyl, Dichloracetyl,
 Trichloracetyl, Fluoracetyl, Difluoracetyl, Trifluoracetyl, 3,3,3-
 Trifluorpropionyl, Pentafluorpropionyl, 2-Chlor-propionyl, 2,2-Di-
 35 chlor-propionyl, 2-Fluor-propionyl, 2,2-Difluor-propionyl.

R^3 und R^4 können außerdem gemeinsam mit den beiden Kohlenstoffatomen des
 Phenylrings, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls durch Fluor,
 Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, Trifluormethyl, C_1 - C_5 -Alkyl,
 40 vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Halogenalkylthio, C_1 - C_5 -
 Halogenalkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylthio, vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkylthio,
 substituierten Benzol- oder Naphthalinring bilden.

Beispiele für heterocyclische Ringe, die R³ und R⁴ gemeinsam mit den beiden C-Atomen des Phenylrings, an die sie gebunden sind, sind 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Pyrazol, Indol, Thiophen, Triazol und Piperazin. Beispiele für die entsprechenden substituierten Ringe sind 2,2-Dimethyl-5-1,3-dioxalan, 1-Methylpyrazol, 1-Methyl-indol, N,N'-Dimethylpiperazin, 2,2-Diphenyl-1,3-dioxolan, 2-Oxo-1,3-dioxolan.

Naphthindazol-4,9-chinone der Formel Ia, in der R¹ C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl bedeutet, sind bevorzugt. Weiterhin sind solche Verbindungen der Formel Ia bevorzugt, in der die Substituenten R² bis R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-Alkylamino bedeuten. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen mit den Resten Wasserstoff, Hydroxy oder Halogen für R² bis R⁵.

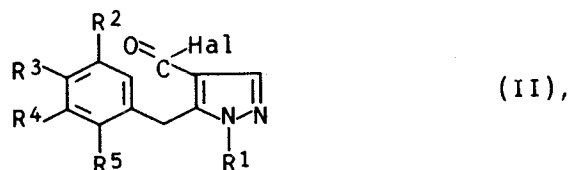
15 Die Naphthindazol-4,9-chinone der Formel



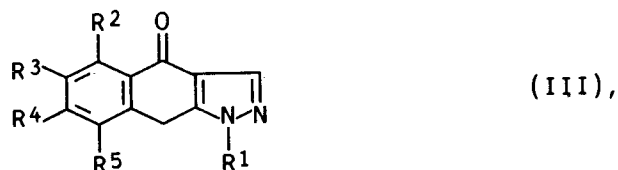
in der

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben, mit 20 der Maßgabe, daß R¹ nicht Wasserstoff oder Methyl bedeutet, sind neu.

Man erhält die Naphthindazol-4,9-chinone der Formel I, indem man die 5-Arylmethylpyrazol-4-yl-carbonsäurehalogenide der Formel



25 in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, in einem inerten Lösungsvermittler in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zur Reaktion bringt, und die so erhaltenen Verbindungen der Formel



in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Oxidationsmitteln in die Naphthindazol-4,9-chinone der Formel I überführt.

5 Geeignete inerte Lösungsvermittler hierfür sind Schwefelkohlenstoff, Nitromethan, Nitrobenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Sulfolan, Trichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan.

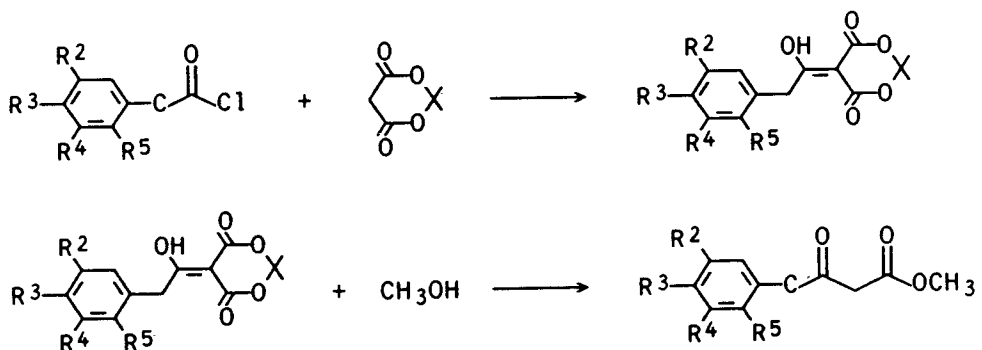
Als Friedel-Crafts-Katalysatoren kommen Aluminiumtrichlorid, Bortri-
10 fluorid, Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid, Zinkchlorid, Bortrichlorid, Trifluoressigsäure, Schwefelsäure, Aluminiumbromid, Galliumchlorid, Eisen(III)chlorid, Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid, Zirkontetrachlorid in Betracht. Die Katalysatormenge beträgt 5 bis 500, vorzugsweise 100 bis 250 Mol%, bezogen auf eingesetztes Säurechlorid der Formel II.

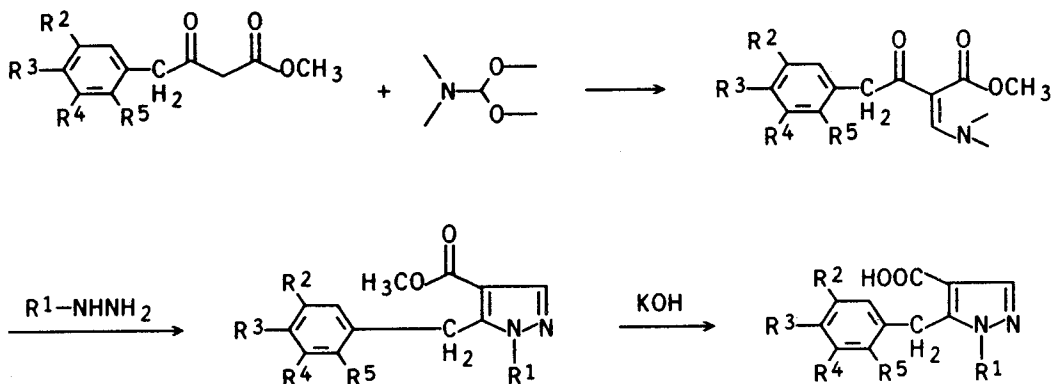
15 Die Umsetzung verläuft vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C.

Die Oxidation der Verbindungen III wird zweckmäßigerweise in einem inerten
20 Verdünnungsmittel, wie Essigsäure oder alkoholischer Alkalilauge, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser bei einer Temperatur zwischen 0 und 120°C durchgeführt. Geeignete Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid oder Chrom(IV)-oxid.

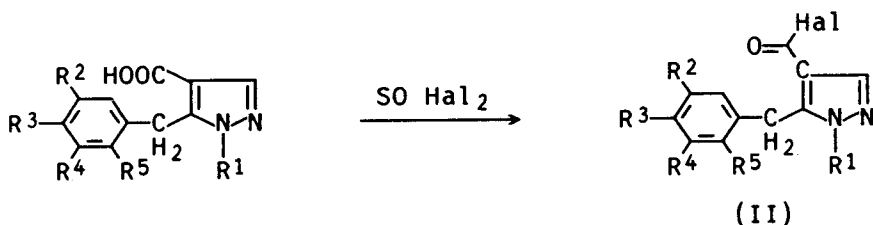
25 Die Oxidation wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Ausgangsverbindungen III in verdünnten, wässrig alkoholischen Lösungen von Alkali-hydroxiden bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise 50°C und 100°C, löst und die so erhaltenen Mischungen mit überschüssiger
30 wässriger Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Die Umsetzung ist im allgemeinen nach 4 bis 8, höchstens 24 Stunden beendet. Das feste Endprodukt wird abgesaugt und kann zur Reinigung gegebenenfalls umkristallisiert oder chromatographiert werden.

Die Synthese der 5-Arylmethyl-pyrazol-4-yl-carbonsäurehalogenide II kann
35 nach an sich bekannter Weise nach folgendem Schema erfolgen:

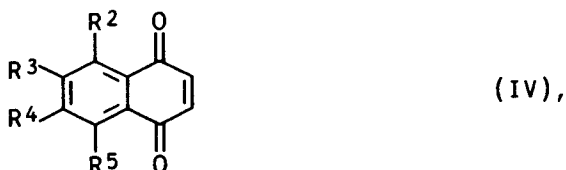




(G.Menozzi, L.Mosti und P.Schenone, J.Heterocyclic Chem. 24, 1969 (1987))

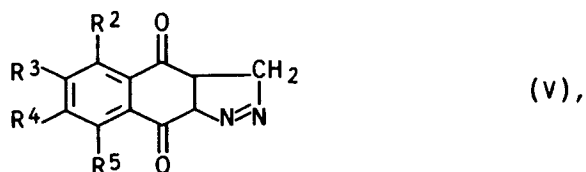


Man erhält die Naphthindazol-4,9-chinone der Formel I ebenfalls durch Umsetzung von substituierten 1,4-Naphthochinonen der Formel



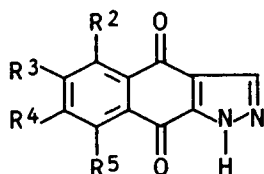
5 in der R₂, R₃, R₄ und R₅ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Diazomethan in Gegenwart von inerten Verdünnungsmitteln, wie zum Beispiel aliphatischen oder alicyclischen Ethern, Oxidation der dabei anfallenden Verbindungen der Formel



10 in der R₂, R₃, R₄ und R₅ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in einem inerten Verdünnungsmittel und Alkylierung der dabei anfallenden Naphthindazol-4,9-chinone der Formel



(VI),

in der R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

mit einem Alkylierungsmittel der Formel

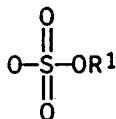


(VII),

10 in der

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat, und

X für p-Toluolsulfonat, Mesylat, Brosylat, Halogen oder für eine Gruppe der Formel



15 in der R¹ die oben angegebene Bedeutung hat, steht,

in einem Verdünnungsmittel in Gegenwart einer Base bei einer Temperatur zwischen -30°C und 100°C.

20 Die Umsetzung der 1,4-Naphthochinone IV mit Diazomethan läßt sich in an sich üblicher Weise durchführen (Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 7/3a, S. 553 (19..)). Die Oxidation der Verbindungen V gelingt u.a. mit Wasserstoffperoxid, Chrom(VI)-oxid oder Luftsauerstoff in einem inerten Verdünnungsmittel, wie verdünnter Essigsäure oder Methyl-t-butyl-
25 ether.

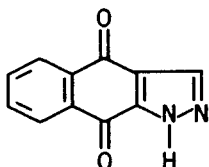
Die Alkylierung der Naphthindazol-4,9-chinone VI mit dem Alkylierungsmittel VII verläuft in an sich bekannter Weise in einem Verdünnungsmittel, wie beispielsweise Wasser oder Aceton oder Mischungen daraus, in Gegenwart

30 einer Base, wie Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, Alkali- oder Erdalkalicarbonaten bzw. Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonaten. Vorzugsweise arbeitet man bei einer Temperatur zwischen 10 und 30°C.

Alle übrigen Ausgangsverbindungen bzw. Reaktionsprodukte, deren Herstellung nicht im einzelnen beschrieben ist, sind entweder bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

5 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

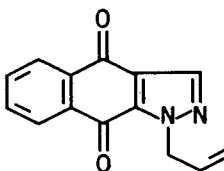


Eine Suspension von 20,6 g (0,13 mol) 1,4-Naphthochinon in 500 ml Methyl-
 10 t-butylether wird unter Schutzgasatmosphäre bei 0°C mit 400 ml einer
 3,5x10⁻⁴ molaren Lösung (0,14 mol) von Diazomethan in Diethylether
 versetzt. Nach beendeter Zugabe läßt man die Suspension auf Raumtemperatur
 erwärmen und leitet über Nacht Luft durch das Reaktionsgemisch. Dann wird
 der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit 100 ml Methyl-t-butylether
 15 ab, wäscht mit 100 ml Ethanol und trocknet.

Ausbeute: 12,1 g (47 % der Th.)

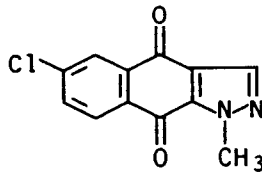
Schmelzpunkt: 180°C Zersetzung

20 Beispiel 2



6,0 g (0,03 mol) Naphthindazol-4,9-quinon (Beispiel 1) werden in 100 ml
 80 %igem, wässrigen Aceton suspendiert und bei Raumtemperatur nacheinander
 mit 3,2 g (0,03 mol) Natriumcarbonat und 7,3 g (0,06 mol) 1-Brom-2-propen
 versetzt. Man rührt über Nacht nach und erhitzt dann drei Stunden unter
 25 Rückfluß. Man läßt abkühlen, gibt erneut 1,1 g (0,01 mol) Natriumcarbonat
 und 2,4 g (0,02 mol) 1-Brom-2-propen zu und erhitzt nochmals zwei Stunden
 unter Rückfluß. Danach wird unter vermindertem Druck eingeeengt und viermal
 mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten Extrakte werden über
 Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Den kristallinen Rückstand
 30 chromatographiert man an Kieselgel (Elutionsmittel: Cyclohexan/Essigester)
 und erhält so 4,6 g (64 % der Theorie) 1-(Propen-2-yl)-naphthindazol-4,9-
 chinon vom Schmelzpunkt 105-108°C.

Beispiel 3



a) 1,25 (0,005 mol) 5-(4-Chlorphenyl-methyl)-1-methyl-pyrazol-4-yl-carbonsäure (hergestellt analog: G. Menozzi, L. Mosti und P. Schenone, J. Heterocyclic Chem. 24, 1669 (1987)) werden in 2 ml Thionylchlorid gelöst und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Danach wird überschüssiges Thionylchlorid unter vermindertem Druck (12 Torr) entfernt, der Rückstand mit 20 ml Diethylether aufgenommen und mit 2,0 g Aktivkohle gerührt. Nach 30 Minuten wird filtriert und das Filtrat im Vakuum konzentriert. Man behält 1,25 g (93 % der Theorie) Säurechlorid als farbloses Öl zurück.

b) 1,25 (4,6 mmol) 5-(4-Chlorphenyl-methyl)-1-methyl-pyrazol-4-yl-carbonsäurechlorid werden in 5 ml Nitromethan gelöst und zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1,85 g (14 mmol) Aluminiumchlorid in 20 ml Nitromethan gegeben. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur nach und gießt das Gemisch dann in eine Mischung aus 50 g Eis und 20 ml konzentrierter Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleiben 1,10 g (100 % der Theorie) 6-Chlor-9-hydro-1-methyl-naphthindazol-4-on vom Schmelzpunkt > 270°C zurück.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6): 4.05 (s; 3H), 4.45 (s; 2H), 7.35 (dd, $J=9.2$ und 0.2 Hz; 1H), 7.90 (d, $J=9.0$ Hz; 1H), 8.20 (d, $J=0.2$ Hz; 1H), 8.45 (s; 1H)

c) 1,10 g (4,6 mmol) 6-Chlor-9-hydro-1-methyl-naphthindazol-4-on werden in einer Mischung aus 10 ml 10 %iger Natronlauge und 50 ml Methanol in der Wärme gelöst (80°C). Man läßt auf 60°C abkühlen und gibt dann 5 ml einer 30 %igen Lösung von Wasserstoffperoxid zu. Anschließend rührt man über Nacht bei Raumtemperatur nach und saugt dann das ausgefallene Chinon ab. Man erhält so 0,85 g (57 % der Theorie) 1-Methyl-6-chlor-naphthindazol-4,9-chinon vom Schmelzpunkt: 219°C.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 4.35 (s; 3H), 7.72 (d, $J=9.0$ Hz; 1H), 8.05 (s; 1H), 8.18 (s; 1H); 8.18 (d, $J=9.0$ Hz; 1H).

Die folgenden Verbindungen der Formel I bzw. Ia können in analoger Weise erhalten werden:

Beispiel Nr.	R1	R2-R5	Schmelzpunkt [°C]
4	CH ₃	H	181
5	CH ₂ CH ₃	H	151-152
6	i-Propyl	H	126
7	n-Propyl	H	
8	n-Butyl	H	69
9	t-Butyl	H	152
10	2-Pentyl	H	164
11	cyclo-Pentyl	H	
12	cyclo-Hexyl	H	148
13	CH ₂ -CF ₃	H	171
14	CH ₂ -OH	H	
15	CH ₂ -CH ₂ -OH	H	158
16	CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-CH ₃	H	109
17	CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-N(H)-C(CH ₃) ₂	H	116
18	CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-N(H)-C ₆ H ₄	H	179
19	CH ₂ -CH ₂ -O-S(=O)(=O)-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	155

Beispiel Nr.	R1	R2-R5	Schmelzpunkt [°C]
20	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	H	149
21	CH ₂ -COOH	H	
22	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	H	
23	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C}-\text{NH}-\langle \end{array}$	H	
24	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	H	
25	CH ₂ CH ₂ -S-CH ₃	H	
26	CH ₂ -S-CH ₃	H	
27	CH ₂ -C≡CH	H	193
28	CH ₂ -C≡C-Br	H	
29	Phenyl	H	221
30	Benzyl	H	154
31	2-(4,6-Dimethyl-pyrimidinyl)	H	237
32	2-Pyridinyl	H	221
33	2-(2-Imidazolin)	H	
34	2,4-Dichlorphenyl	H	
35	2,4,6-Trichlorphenyl	H	
36	4-Fluorphenyl	H	
37	2,4-Difluorphenyl	H	
38	2,4,6-Trifluorphenyl	H	

Beispiel Nr.	R1	R2-R5	Schmelzpunkt [°C]
39	4-Methoxyphenyl	H	
40	2,4-Dimethoxyphenyl	H	
41	4-Thiomethylphenyl	H	
42	4-Trifluormethylphenyl	H	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [oC]
43	CH3	F	H	H	H	195
44	CH3	H	F	H	H	
45	CH3	H	H	F	H	173
46	CH3	H	H	H	F	
47	CH3	Cl	H	H	H	
48	CH3	H	Cl	H	H	219
49	CH3	H	H	Cl	H	226
50	CH3	H	H	H	Cl	
51	CH3	Br	H	H	H	
52	CH3	H	H	H	Br	190-192
53	CH3	Cl	H	H	Cl	
54	CH3	H	Cl	H	Cl	230
55	CH3	H	Cl	Cl	H	
56	CH3	F	H	H	F	
57	CH3	H	F	H	F	
58	CH3	H	F	F	H	
59	CH3	OH	H	H	H	190
60	CH3	H	OH	H	H	
61	CH3	H	H	OH	H	
62	CH3	H	H	H	OH	212
63	CH3	OH	H	H	OH	224-227
64	CH3	OCH3	H	H	H	

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelzpunkt [oC]
65	CH ₃	H	OCH ₃	H	H	193
66	CH ₃	H	H	OCH ₃	H	173
67	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	230
68	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	212-213
69	CH ₃	OH	H	H	OCH ₃	
70	CH ₃	OCH ₃	H	H	OH	
71	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	
72	CH ₃	OH	OCH ₃	H	OCH ₃	
73	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	H	212
74	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	
75	CH ₃	OH	H	OCH ₃	H	208
76	CH ₃	H	OCH ₃	H	OCH ₃	
77	CH ₃	H	OCH ₃	H	OH	
78	CH ₃	H	O-CH ₂ -CH ₂ O		H	252
79	CH ₃	H	O-CH ₂ -O		H	
80	CH ₃	H	OH	OH	H	
81	CH ₃	S-CH ₃	H	H	H	
82	CH ₃	H	S-CH ₃	H	H	
83	CH ₃	H	H	S-CH ₃	H	
84	CH ₃	H	H	H	SCH ₃	
85	CH ₃	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$	H	H	H	220

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [oC]
86	CH ₃	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
87	CH ₃	CH ₃	H	H	H	
88	CH ₃	H	CH ₃	H	H	177
89	CH ₃	H	H	CH ₃	H	136
90	CH ₃	H	H	H	CH ₃	218
91	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	143
92	CH ₃	CF ₃	H	H	H	
93	CH ₃	H	CF ₃	H	H	
94	CH ₃	H	H	CF ₃	H	
95	CH ₃	H	H	H	CF ₃	
96	CH ₃	H	CH ₃	H	OH	154
97	CH ₃	OH	H	CH ₃	H	175
98	CH ₃	H			OH	288
99	CH ₃	H	C ₄ H ₄	C ₄ H ₄	H	
100	CH ₃	OH	C ₄ H ₄	C ₄ H ₄	H	
101	CH ₃	H	C ₄ H ₄	C ₄ H ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	253
102	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	C ₄ H ₄	C ₄ H ₄	H	231
103	CH ₃	F	C ₄ H ₄	C ₄ H ₄	OH	

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelzpunkt [oC]
104	CH ₃	NO ₂	H	H	H	
105	CH ₃	H	H	H	NO ₂	
106	CH ₃	NH ₂	H	H	H	
107	CH ₃	H	H	H	NH ₂	
108	CH ₃	$\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	H	H	H	
109	CH ₃	H	H	H	$\text{NHC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
110	CH ₃	CN	H	H	H	
111	CH ₃	H	CN	H		
112	CH ₃	H	H	H	CN	
113	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
114	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	185
115	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	
116	CH ₃	H	H	H	C ₆ H ₅	
117	CH ₃	COOCH ₃	H	H	H	
118	CH ₃	H	H	H	COOCH ₃	
119	CH ₃	COOH	H	H	H	
120	CH ₃	H	H	H	COOH	
121	CH ₃	CONHCH ₃	H	H	H	
122	CH ₃	H	H	H	CONHCH ₃	
123	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	H	H	H	

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [oC]
124	CH3	H	H	H	CON(CH3)2	
125	C6H5	OH	H	H	OH	208
126	C6H5	OH	H	H	H	
127	C6H5	H	H	H	OH	
128	C6H5	F	H	H	H	
129	C6H5	H	H	F	H	
130	C6H5	H	H	H	F	
131	C6H5	Cl	H	H	H	
132	C6H5	H	H	H	Cl	
133	C6H5	OH	H	.OCH3	H	
134	C6H5	OCH3	H	OH	H	
135	C6H5	H	OCH3	H	OH	
136	C6H5	CF3	H	H	H	
137	C6H5	H	H	CF3	H	
138	C6H5	H	H	H	CF3	
139	C6H5	NH2	H	H	H	
140	C6H5	H	H	NH2	H	
141	C6H5	H	H	H	NH2	
142	C6H5	H	NO2	H	H	
143	C6H5	NO2	H	H	H	
144	C6H5	F	F	H	H	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [°C]
145	i-Propyl	H	CF ₃	H	H	
146	i-Propyl	H	H	CF ₃	H	
147	i-Propyl	H	H	H	CF ₃	
148	i-Propyl	H	CH ₃	H	OH	
149	i-Propyl	OH	H	CH ₃	H	
150	i-Propyl	H		C ₄ H ₄	OH	
151	i-Propyl	H		C ₄ H ₄	H	
152	i-Propyl	OH		C ₄ H ₄	H	
153	i-Propyl	H		C ₄ H ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
154	i-Propyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		C ₄ H ₄	H	
155	i-Propyl	F		C ₄ H ₄	OH	
156	i-Propyl	NO ₂	H	H	H	
157	i-Propyl	H	H	H	NO ₂	
158	i-Propyl	NH ₂	H	H	H	
159	i-Propyl	H	H	H	NH ₂	
160	i-Propyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	H	
161	i-Propyl	H	H	H	NHCO-CH ₃	
162	i-Propyl	CN	H	H	H	

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [°C]
163	i-Propyl	H	CN	H	H	
164	i-Propyl	H	H	H	CN	
165	i-Propyl	C ₆ H ₅	H	H	H	
166	i-Propyl	H	C ₆ H ₅	H	H	
167	i-Propyl	H	H	C ₆ H ₅	H	
168	i-Propyl	H	H	H	C ₆ H ₅	
169	i-Propyl	COOCH ₃	H	H	H	
170	i-Propyl	H	H	H	COOCH ₃	
171	i-Propyl	F	H	H	H	
172	i-Propyl	H	F	H	H	
173	i-Propyl	H	H	F	H	
174	i-Propyl	H	H	H	F	
175	i-Propyl	Cl	H	H	H	
176	i-Propyl	H	Cl	H	H	
177	i-Propyl	H	H	Cl	H	
178	i-Propyl	H	H	H	Cl	
179	i-Propyl	Br	H	H	H	
180	i-Propyl	F	H	H	Br	
181	i-Propyl	Cl	H	H	Cl	
182	i-Propyl	H	Cl	H	Cl	
183	i-Propyl	H	Cl	Cl	H	
184	i-Propyl	F	H	H	F	

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [°C]
185	i-Propyl	H	F	H	F	
186	i-Propyl	H	F	F	H	
187	i-Propyl	OH	H	H	H	
188	i-Propyl	H	OH	H	H	
189	i-Propyl	H	H	OH	H	
190	i-Propyl	H	H	H	OH	
191	i-Propyl	OH	H	H	OH	
192	i-Propyl	OCH ₃	H	H	H	
193	i-Propyl	H	OCH ₃	H	H	176
194	i-Propyl	H	H	OCH ₃	H	160
195	i-Propyl	H	H	H	OCH ₃	
196	i-Propyl	OCH ₃	H	H	OCH ₃	
197	i-Propyl	OH	H	H	OCH ₃	
198	i-Propyl	OCH ₃	H	H	OH	
199	i-Propyl	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	
200	i-Propyl	OH	OCH ₃	H	OCH ₃	
201	i-Propyl	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	
202	i-Propyl	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	
203	i-Propyl	OH	H	OCH ₃	H	
204	i-Propyl	H	OCH ₃	H	OCH ₃	
205	i-Propyl	H	OCH ₃	H	OH	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [°C]
206	i-Propyl	H		O-CH ₂ -CH ₂ O	H	
207	i-Propyl	H		O-CH ₂ -O	H	
208	i-Propyl	H	OH	OH	H	
209	i-Propyl	S-CH ₃	H	H	H	
210	i-Propyl	H	S-CH ₃	H	H	
211	i-Propyl	H	H	SCH ₃	H	
212	i-Propyl	H	H	H	SCH ₃	
213	i-Propyl	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$	H	H	H	
214	i-Propyl	H	H	H	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$	
215	i-Propyl	CH ₃	H	H	H	
216	i-Propyl	H	CH ₃	H	H	
217	i-Propyl	H	H	CH ₃	H	
218	i-Propyl	H	H	H	CH ₃	
219	i-Propyl	CH ₃	H	H	CH ₃	
220	i-Propyl	CF ₃	H	H	H	
221	i-Propyl	COOH	H	H	H	
222	i-Propyl	H	H	H	COOH	
223	i-Propyl	CONHCH ₃	H	H	H	
224	i-Propyl	H	H	H	CONHCH ₃	
225	i-Propyl	CON(CH ₃) ₂	H	H	H	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [°C]
226	i-Propyl	H	H	H	CON(CH ₃) ₂	
227	CH ₂ -C≡CH	OH	H	H	H	
228	CH ₂ -C≡CH	H	H	H	OH	
229	CH ₂ -C≡CH	OCH ₃	H	H	H	
230	CH ₂ -C≡CH	H	H	H	OCH ₃	
231	CH ₂ -C≡CH	OH	H	OCH ₃	H	
232	CH ₂ -C≡CH	H	OCH ₃	H	OH	
233	CH ₂ -C≡CH	F	H	H	H	
234	CH ₂ -C≡CH	H	H	F	H	
235	CH ₂ -C≡CH	H	H	H	F	
236	CH ₂ -C≡CH	Cl	H	H	H	
237	CH ₂ -C≡CH	H	H	H	Cl	
238	CH ₂ -C≡CH	H	H	H	Br	
239	CH ₂ -C≡CH	CF ₃	H	H	H	
240	CH ₂ -C≡CH	H	H	CF ₃	H	
241	CH ₂ -C≡CH	H	H	H	CF ₃	
242	CH ₂ -C≡CH	H	OCH ₃	H	H	
243	CH ₂ -C≡CH	H	H	OCH ₃	H	
244	CH ₂ -C≡CH	CN	H	H	H	
245	CH ₂ -C≡CH	H	H	CN	H	
246	CH ₂ -C≡CH	H	H	H	CN	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelzpunkt [°C]
247	Allyl	F	H	H	H	
248	Allyl	H	F	H	H	
249	Allyl	H	H	F	H	
250	Allyl	H	H	H	F	
251	Allyl	Cl	H	H	H	
252	Allyl	H	Cl	H	H	
253	Allyl	H	H	Cl	H	
254	Allyl	H	H	H	Cl	
255	Allyl	Br	H	H	H	
256	Allyl	H	H	H	Br	
257	Allyl	Cl	H	H	Cl	
258	Allyl	H	Cl	H	Cl	
259	Allyl	H	Cl	Cl	H	
260	Allyl	F	H	H	F	
261	Allyl	H	F	H	F	
262	Allyl	H	F	F	H	
263	Allyl	OH	H	H	H	
264	Allyl	H	OH	H	H	
265	Allyl	H	H	OH	H	
266	Allyl	H	H	H	OH	
267	Allyl	OH	H	H	OH	
268	Allyl	OCH ₃	H	H	H	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [°C]
269	Allyl	H	OCH ₃	H	H	
270	Allyl	H	H	OCH ₃	H	
271	Allyl	H	H	H	H	
272	Allyl	OCH ₃	H	H	OCH ₃	
273	Allyl	OH	H	H	OCH ₃	
274	Allyl	OCH ₃	H	H	OH	
275	Allyl	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	
276	Allyl	OH	OCH ₃	H	OCH ₃	
277	Allyl	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	
278	Allyl	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	
279	Allyl	OH	H	OCH ₃	H	
280	Allyl	H	OCH ₃	H	OCH ₃	
281	Allyl	H	OCH ₃	H	OH	
282	Allyl	H		OCH ₂ -CH ₂ O	H	
283	Allyl	H		O-CH ₂ -O	H	
284	Allyl	H	OH	OH	H	
285	Allyl	S-CH ₃	H	H	H	
286	Allyl	H	S-CH ₃	H	H	
287	Allyl	H	H	S-CH ₃	H	
288	Allyl	H	H	H	SCH ₃	
289	Allyl	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$	H	H	H	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [oC]
290	Allyl	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
291	Allyl	CH ₃	H	H	H	
292	Allyl	H	CH ₃	H	H	
293	Allyl	H	H	CH ₃	H	
294	Allyl	H	H	H	H	
295	Allyl	CH ₃	H	H	CH ₃	
296	Allyl	CF ₃	H	H	H	
297	Allyl	H	CF ₃	H	H	
298	Allyl	H	H	CF ₃	H	
299	Allyl	H	H	H	CF ₃	
300	Allyl	H	CH ₃	H	OH	
301	Allyl	OH	H	CH ₃	H	
302	Allyl	H		C ₄ H ₄	OH	
303	Allyl	H		C ₄ H ₄	H	
304	Allyl	OH		C ₄ H ₄	H	
305	Allyl	H		C ₄ H ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
306	Allyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		C ₄ H ₄	H	
307	Allyl	F		C ₄ H ₄	OH	
308	Allyl	NO ₂	H	H	H	

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelzpunkt [oC]
309	Allyl	H	H	H	NO ₂	
310	Allyl	NH ₂	H	H	H	
311	Allyl	H	H	H	NH ₂	
312	Allyl	$\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	H	H	H	
313	Allyl	H	H	H	$\text{NHC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{CH}}_3$	
314	Allyl	CN	H	H	H	
315	Allyl	H	CN	H	H	
316	Allyl	H	H	H	CN	
317	Allyl	C ₆ H ₅	H	H	H	
318	Allyl	H	C ₆ H ₅	H	H	
319	Allyl	H	H	C ₆ H ₅	H	
320	Allyl	H	H	H	C ₆ H ₅	
321	Allyl	COOCH ₃	H	H	H	
322	Allyl	H	H	H	COOCH ₃	
323	Allyl	COOH	H	H	H	
324	Allyl	H	H	H	COOH	
325	Allyl	CONHCH ₃	H	H	H	
326	Allyl	H	H	H	CONHCH ₃	
327	Allyl	CON(CH ₃) ₂	H	H	H	
328	Allyl	H	H	H	CON(CH ₃) ₂	

880464

O.Z. 0050/40187

28

BASF Aktiengesellschaft

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmelzpunkt [°C]
329	Allyl	N(CH ₃) ₂	H	H	H	
330	Allyl	H	H	H	N(CH ₃) ₂	
331	Allyl	F	H	H	NH ₂	
332	Allyl	NH ₂	H	H	F	

Die Wirkstoffe der herbiziden Mittel sind herbizid wirksam und gegenüber Kulturpflanzen selektiv.

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

Die Verbindungen eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt
versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen aus Mine-
15 ralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder
Dieselöl, ferner aus Kohlenteerölen sowie aus Ölen pflanzlichen oder
tierischen Ursprungs, aus aliphatischen, cyclischen und aromatischen
Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin,
alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol,
20 Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, oder stark
polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,
N-Methylpyrrolidon oder Wasser.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen,
25 Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zu-
satz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten
oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder
Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgier-
mittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer
30 Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lö-
sungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur
Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali- und Ammonium-
35 salze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und
Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkyl-
arylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze
sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholgly-
kolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner
40 Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der
Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctyl-
phenoylether, ethoxyliertes Isooctyl, Octyl- oder Nonylphenol, Alkyl-

phenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Iso-
tridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizi-
nusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Lauryl-
alkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen oder
5 Methylcellulose in Betracht.

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

10

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können
durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden.
Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kiesel-
gele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton,

15 Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, ge-
mahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl,
Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste
Trägerstoffe.

20

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise
zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff.

Beispiele für Formulierungen sind:

25

I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 mit
10 Gewichtsteilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung,
die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

30 II.

20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 4 werden in einer Mischung
gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des
Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Öl-
säure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dode-
cylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduk-

35

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

40 III.

20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 6 werden in einer Mischung
gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen
Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol
Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen

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

- 5
IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 59 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 10
- V. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 45 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 15
- 20
- VI. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 4 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 25
- VII. 30 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 6 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 30
- VIII. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 59 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natrium Salz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 35

40

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauflauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe

der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

5

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien 0,01 bis 5,0, vorzugsweise 0,05 bis 3,0 kg/ha.

10 Die herbizide Wirkung der Naphthindazole der Formel I auf das Wachstum der Testpflanzen wird durch folgende Gewächshausversuche gezeigt.

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen werden

15 nach Arten getrennt eingesät.

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung werden entweder direkt gesäte oder in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen ausgewählt oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der

20 Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.

Je nach Wuchsform werden die Testpflanzen bei einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm dann mit den in Wasser als Verteilungsmittel suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen, die durch fein verteilende Düsen gespritzt

25 werden, behandelt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,5 bzw. 1,0 kg/ha a.S.

Die Versuchsgefäße werden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 35°C) und für solche gemäßiger

30 Klimate 10 bis 20°C bevorzugt werden. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit werden die Pflanzen gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wird ausgewertet.

Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein

35 Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

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

40

Lateinischer Name	Deutscher Name
Amaranthus retroflexus	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz
Ipomoea spp.	Prunkwindearten
Setaria italica	Ital. Raygras
5 Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten
Veronica spp.	Ehrenpreisarten

Mit 0,5 bzw. 1,0 kg Wirkstoff/ha im Nachauflaufverfahren eingesetzt, lassen sich mit den Verbindungen aus den Beispielen 2, 4, 6, 45 und 59
10 unerwünschte Pflanzen sehr gut bekämpfen.

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

Botanischer Name	Deutscher Name
Allium cepa	Küchenzwiebel
Ananas comosus	Ananas
20 Arachis hypogaea	Erdnuß
Asparagus officinalis	Spargel
Avena sativa	Hafer
Beta vulgaris spp. altissima	Zuckerrübe
Beta vulgaris spp. rapa	Futterrübe
25 Beta vulgaris spp. esculenta	Rote Rübe
Brassica napus var. napus	Raps
Brassica napus var. napobrassica	Kohlrübe
Brassica napus var. rapa	Weißer Rübe
Brassica rapa var. silvestris	Rüben
30 Camellia sinensis	Teestrauch
Carthamus tinctorius	Saflor - Färberdistel
Carya illinoensis	Pekannußbaum
Citrus limon	Zitrone
Citrus maxima	Pampelmuse
35 Citrus reticulata	Mandarine
Citrus sinensis	Apfelsine, Orange
Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica)	Kaffee
Cucumis melo	Melone
40 Cucumis sativus	Gurke
Cynodon dactylon	Bermudagrass
Daucus carota	Möhre

Botanischer Name	Deutscher Name
Elaeis guineensis	Ölpalme
Fragaria vesca	Erdbeere
Glycine max	Sojabohne
5 Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium)	Baumwolle
Helianthus annuus	Sonnenblume
Helianthus tuberosus	Topinambur
Hevea brasiliensis	Parakautschukbaum
10 Hordeum vulgare	Gerste
Humulus lupulus	Hopfen
Ipomoea batatas	Süßkartoffeln
Juglans regia	Walnußbaum
Lactuca sativa	Kopfsalat
15 Lens culinaris	Linse
Linum usitatissimum	Faserlein
Lycopersicon lycopersicum	Tomate
Malus spp.	Apfel
Manihot esculenta	Maniok
20 Medicago sativa	Luzerne
Mentha piperita	Pfefferminze
Musa spp.	Obst- und Mehlbanane
Nicotiana tabacum (N. rustica)	Tabak
Olea europaea	Ölbaum
25 Oryza sativa	Reis
Panicum miliaceum	Rispenhirse
Phaseolus lunatus	Mondbohne
Phaseolus mungo	Erdbohne
Phaseolus vulgaris	Buschbohnen
30 Pennisetum glaucum	Perl- oder Rohrkolbenhirse
Petroselinum crispum spp. tuberosum	Wurzelpetersilie
Picea abies	Rotfichte
Abies alba	Weißtanne
Pinus spp.	Kiefer
35 Pisum sativum	Gartenerbse
Prunus avium	Süßkirsche
Prunus domestica	Pflaume
Prunus dulcis	Mandelbaum
Prunus persica	Pfirsich
40 Pyrus communis	Birne
Ribes sylvestre	Rote Johannisbeere
Ribes uva-crispa	Stachelbeere

Botanischer Name	Deutscher Name
Ricinus communis	Rizinus
Saccharum officinarum	Zuckerrohr
Secale cereale	Roggen
5 Sesamum indicum	Sesam
Solanum tuberosum	Kartoffel
Sorghum bicolor (s. vulgare)	Mohrenhirse
Sorghum dochna	Zuckerhirse
Spinacia oleracea	Spinat
10 Theobroma cacao	Kakaobaum
Trifolium pratense	Rotklee
Triticum aestivum	Weizen
Triticum durum	Hartweizen
Vaccinium corymbosum	Kulturheidelbeere
15 Vaccinium vitis-idaea	Preißelbeere
Vicia faba	Pferdebohnen
Vigna sinensis (V. unguiculata)	Kuhbohne
Vitis vinifera	Weinrebe
Zea mays	Mais

20

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Naphthindazole der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungs-

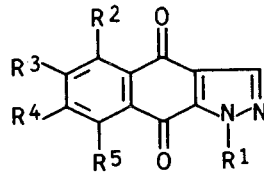
25 partner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, Chinolincarbonsäuren, (Het)Aryloxy-phenoxy-propionsäuren, deren Salze, Ester und Amide und
30 andere in Betracht.

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

40

Patentansprüche

1. Naphthindazol-4,9-chinone der Formel



(I),

5 in der

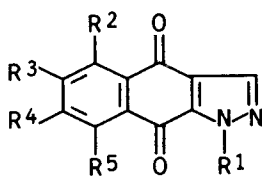
R¹ C₂-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, C₁-C₁₀-Halogen-
 alkyl, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkoxyalkyl, C₂-C₁₄-Alkyl-
 10 thioalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl,
 C₁-C₄-Alkylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch
 Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituier-
 tes Phenylaminocarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch
 Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy im Phenylrest substituier-
 15 tes Phenylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₄-
 alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl,
 C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino-
 carbonyl-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₃-C₄-alkynyl, einen gegebenenfalls
 durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten Heteroarylrest mit
 20 einem oder zwei Stickstoffatomen, einen gegebenenfalls durch
 Halogen, Hydroxy, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-
 alkylamino, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
 alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogen-
 alkylthio substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls
 durch Halogen substituierten Benzylrest und

25

R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro,
 Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino,
 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogen-
 alkoxy, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Halogenalkylthio, C₂-C₁₀-Alkoxy-
 30 alkyl, Carboxyl, C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₆-Alkanoyloxy,
 C₂-C₆-Halogenalkanoyloxy, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkyl-
 aminocarbonyl, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-aminocarbonyl, oder einen
 gegebenenfalls durch Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano,
 Amino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₅-Halogenalkylthio
 35 substituierten Phenyl- oder Heteroarylrest bedeuten

und außerdem

- 5 R³ und R⁴ gemeinsam mit den beiden Kohlenstoffatomen des Phenylringes, an die sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, Trifluor-methyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkylthio, C₁-C₅-Halogenalkoxy oder C₁-C₅-Alkylthio substituierten Benzol- oder Naphthalinring bilden.
- 10 2. Naphthindazol-4,9-chinone der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ C₂-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl bedeutet.
3. Naphthindazol-4,9-chinone der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R² bis R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, 15 Hydroxy oder Halogen bedeuten.
4. Herbizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Naphthindazol-4,9-chinon der Formel

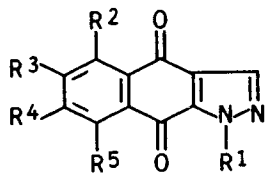


(Ia),

- 20 in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die für Formel I in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und R¹ zusätzlich für Wasserstoff oder Methyl stehen kann.
- 25 5. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Naphthindazol-4,9-chinone der Formel Ia enthält, in der R¹ C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl bedeutet.
6. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 Naphthindazol-4,9-chinone der Formel Ia enthält, in der R² bis R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino bedeuten.
7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch 35 gekennzeichnet, daß man ein Naphthindazol-4,9-chinon der Formel Ia gemäß Anspruch 4 in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

Abstract

Naphthindazol-4,9-chinone der Formel



5 in der R¹ bis R⁵ die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

10

15

20