



Berlin, den 2. 10. 87  
69 352 12

## Verfahren zur Herstellung von Sulfonylisothioharnstoffen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Sulfonylisothioharnstoffen sowie neue Zwischenprodukte hierfür. Die Verfahrensprodukte sind bekannt und können als Herbizide verwendet werden.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß man Sulfonylisothioharnstoffe herstellen kann, indem man Sulfonylguanidine mit Mercaptan-Derivaten umsetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die unbefriedigenden Ausbeuten bei der Herstellung der einzusetzenden Sulfonylguanidine und/oder bei der Herstellung der Sulfonylisothioharnstoffe (vergl. z. B. EP-OS 173 957).

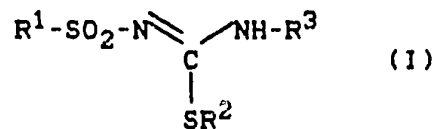
### Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein neues Verfahren zur Herstellung von Sulfonylisothioharnstoffen sowie neue Zwischenprodukte hierfür zur Verfügung gestellt. Die Verfahrensprodukte können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einfache Weise und in guter Ausbeute hergestellt werden und können als Herbizide verwendet werden.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Sulfonylisothioharnstoffen bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß man Sulfonylisothioharnstoffe  
 5 der allgemeinen Formel (I)



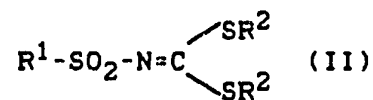
10 in welcher

R<sup>1</sup> für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der  
 Reihe Alkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

15 R<sup>2</sup> für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

R<sup>3</sup> für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen  
 oder heteroaromatischen Rest steht,

20 in guten Ausbeuten erhält, wenn man Iminodithiokohlen-  
 säureester der Formel (II)



25 in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

30 mit Aminen der Formel (III)



35

in welcher

5

$R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in  
Gegenwart von Verdünnungsmitteln bei Temperaturen zwischen  
10 0 °C und 150 °C umgesetzt.

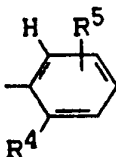
Überraschenderweise gelingt es mit Hilfe des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens die Verbindungen der Formel (I) auf ein-  
fache Weise in guter Ausbeute herzustellen.

15

Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Verfahren die  
folgenden Verbindungen der Formel (I) hergestellt, in  
welcher

20

$R^1$  für den Rest  steht, worin

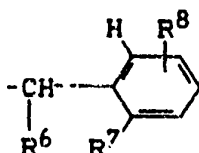


25

$R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und für Was-  
serstoff, Halogen [wie insbesondere Fluor,  
Chlor, Brom und/oder Iod], Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -  
Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor,  
Chlor, Brom, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -  
Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist],  
30 für  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy [welches gegebenenfalls  
durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder  $C_1$ - $C_4$ -  
Alkoxy substituiert ist], für Di- $(C_1$ - $C_4$ -al-  
kyl)-aminosulfonyl, für Phenyl oder Phen-  
oxy, für  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonylamino,  $C_1$ - $C_4$ -

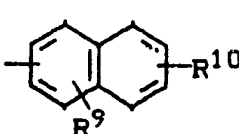
35

5 Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino-carbonylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminocarbonyl oder für Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminosulfonylamino stehen, worin weiter

10 R<sup>1</sup> für den Rest  steht, worin

R<sup>6</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

15 R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder  
20 Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminosulfonyl stehen; worin weiter

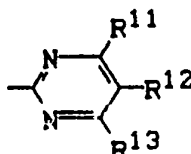
25 R<sup>1</sup> für den Rest  steht, worin

30 R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch  
35

- Fluor und/oder Chlor substituiert  
 5 ist], stehen; und
- R<sup>2</sup> für einen Phenylrest steht, welcher gegebenenfalls  
 substituiert ist durch einen oder mehrere Reste aus  
 der Reihe
- 10 Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor, Brom und  
 Iod], Cyano, Nitro, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl  
 [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  
 Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-car-  
 15 bonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder Phenyl  
 substituiert ist], C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
 [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  
 Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor,  
 20 Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl  
 substituiert ist], Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino bzw.  
 Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino [welche gegebenenfalls durch  
 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
 oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert sind],  
 25 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl-  
 amino, (Di)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-carbonyl-amino,  
 Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alk-  
 oxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Benzyloxycar-  
 30 bonyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor,  
 Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Methyl sub-  
 stituiert ist], Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl,  
 Phenylamino oder Phenylazo [welche gegebenenfalls  
 durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/  
 oder Trifluormethyl substituiert sind], Pyridoxy oder  
 35

5 Pyrimidoxy [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  
 Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl  
 substituiert sind], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 Alkoxy-carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino-carbonyloxy und  
 10 Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino-carbonyloxy, oder welcher ge-  
 gebenenfalls durch eine Alkylenkette [welche gegeb-  
 enenfalls verzweigt und/oder durch ein oder mehrere  
 Sauerstoffatome unterbrochen ist] oder einen Benzo-  
 rest [welcher gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  
 Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl  
 substituiert ist] anelliert ist; worin weiter

15

23 für den Rest  steht, worin

20

R<sup>11</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor  
 und/oder Chlor substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
 [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder  
 25 Chlor substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio [wel-  
 ches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor  
 substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-(C<sub>1</sub>-  
 C<sub>4</sub>-alkyl)-amino steht,

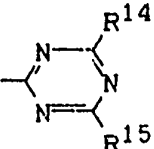
30

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl  
 [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder  
 Chlor substituiert ist], Cyano, Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 Alkyl-carbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl steht  
 und

35

5 R<sup>13</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor  
und/oder Chlor substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
[welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder  
10 Chlor substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio [wel-  
ches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor  
substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino oder Di-  
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino steht, oder

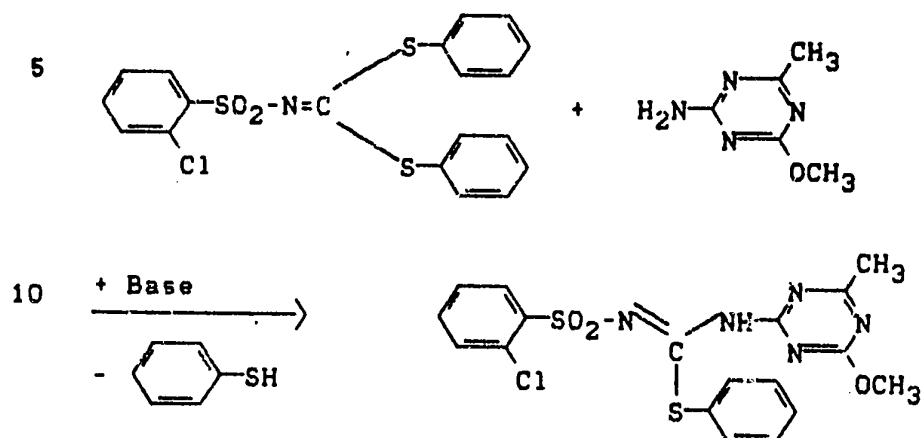
15 R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gemeinsam für C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl stehen;  
worin weiter

20 R<sup>3</sup> für den Rest  steht, worin

25 R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und für  
Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
Alkyl [welches gegebenenfalls durch  
Fluor und/oder Chlor substituiert  
ist], C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
[welches gegebenenfalls durch Fluor  
und/oder Chlor substituiert ist], C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder  
Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino stehen.

30 Verwendet man beispielsweise N-(2-Chlor-benzolsulfonyl)-  
iminodithiokohlensäurediphenylester und 2-Amino-4-methoxy-  
6-methyl-triazin als Ausgangsstoffe, so kann der  
Reaktionsablauf nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch  
folgendes Formelschema wiedergegeben werden:

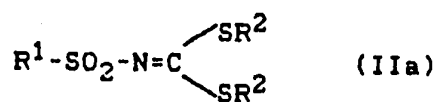
35



15 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren.. als Ausgangsstoffe  
zu verwendenden Iminodithiokohlensäureester sind durch die  
Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II)  
stehen  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise für diejenigen Reste, die  
bereits im Rahmen der Substituentendefinition der Formel  
20 (I) vorzugsweise genannt wurden.

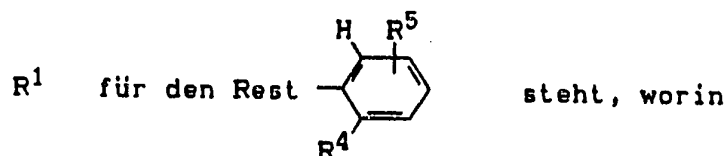
Die Verbindungen der Formel (II) sind teilweise bekannt  
(vergl. Chem. Ber. 99, 2900 (1960)). Neu und Teil der Er-  
findung sind die Verbindungen der Formel (IIa)

25



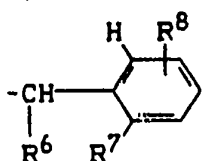
in welcher

30



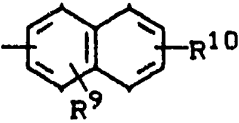
35

5  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und für Was-  
 serstoff, Halogen [wie insbesondere Fluor,  
 Chlor, Brom und/oder Iod], Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -  
 Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor,  
 Chlor, Brom, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -  
 Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist],  
 10 für  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy [welches gegebenenfalls  
 durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder  $C_1$ - $C_4$ -  
 Alkoxy substituiert ist], für Di-( $C_1$ - $C_4$ -al-  
 kyl)-aminosulfonyl, für Phenyl oder Phen-  
 oxy, für  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonylamino,  $C_1$ - $C_4$ -  
 15 Alkylamino-carbonyl-amino, Di-( $C_1$ - $C_4$ -al-  
 kyl)-amino-carbonylamino, Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-  
 aminocarbonyl oder für Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-  
 aminosulfonylamino stehen, worin weiter

20  $R^1$  für den Rest  steht, worin

25  $R^6$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,

30  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und für  
 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom,  
 Nitro, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl [welches  
 gegebenenfalls durch Fluor und/oder  
 Chlor substituiert ist],  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy  
 [welches gegebenenfalls durch Fluor  
 und/oder Chlor substituiert ist] oder  
 Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-aminosulfonyl stehen;  
 35 worin weiter

5 R<sup>1</sup> für den Rest  steht, worin

10 R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], stehen; und

15 R<sup>2</sup> für einen Phenylrest steht, welcher gegebenenfalls substituiert ist durch einen oder mehrere Reste aus der Reihe

20 Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor, Brom und Iod], Cyano, Nitro, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder Phenyl

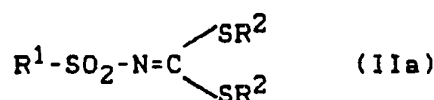
25 substituiert ist], C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor,

30 Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino bzw. Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert sind],

35

5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl-  
 amino, (Di)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-carbonyl-amino,  
 Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alk-  
 10 oxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Benzyloxycar-  
 bonyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor,  
 Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Methyl sub-  
 stituiert ist], Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl,  
 Phenylamino oder Phenylazo [welche gegebenenfalls  
 durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/  
 15 oder Trifluormethyl substituiert sind], Pyridoxy oder  
 Pyrimidoxy [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  
 Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl  
 substituiert sind], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 Alkoxy-carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino-carbonyloxy und  
 Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino-carbonyloxy, oder welcher ge-  
 20 gegebenenfalls durch eine Alkylenkette [welche gegebe-  
 nenfalls verzweigt und/oder durch ein oder mehrere  
 Sauerstoffatome unterbrochen ist] oder einen Benzo-  
 rest [welcher gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  
 Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl  
 substituiert ist] anelliert ist, wobei jedoch die  
 25 folgenden Verbindungen ausgenommen sind:  
 N-(4-Methyl-benzolsulfonyl)-iminodithiokohlensäuredi-  
 phenylester und N-(4-Chlor-benzolsulfonyl)-iminodi-  
 thiokohlensäurediphenylester.

30 Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa) seien  
 genannt:



35

Tabelle 1

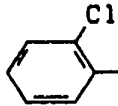

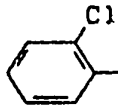
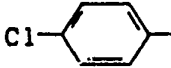
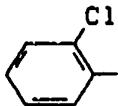
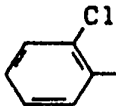
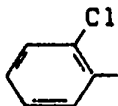
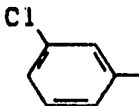
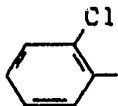
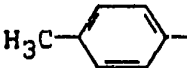
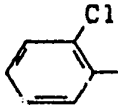
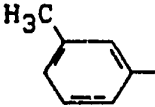
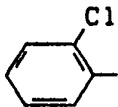
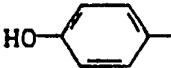
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

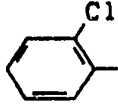

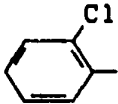

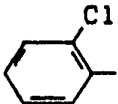
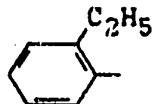
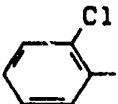
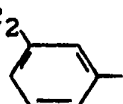
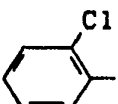
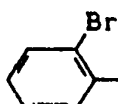
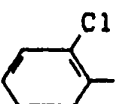
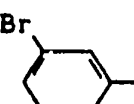
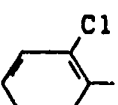
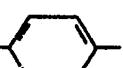
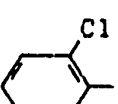
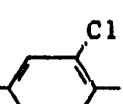
5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 
10		H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> - 
15		
		H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> - 
20		
25		
		Br- 
30		Cl- 
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

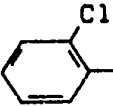
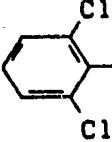
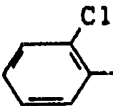
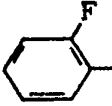
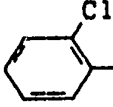
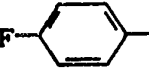
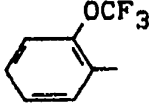

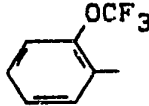
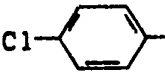
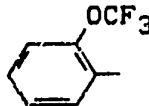
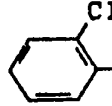
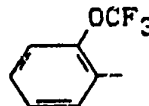
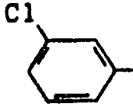
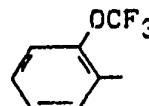
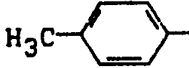
5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
		
10		
15		
20		
		
25		
30		
		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

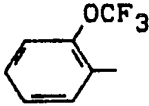
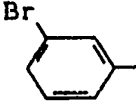
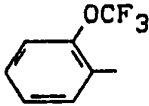

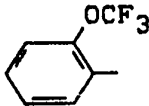
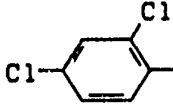
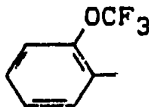
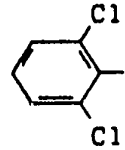
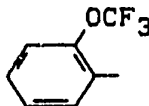
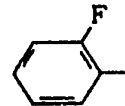
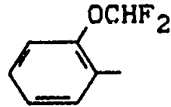

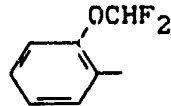
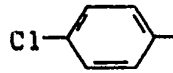
5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

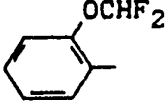
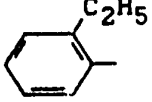
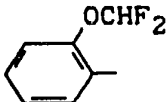
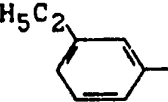
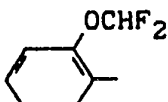
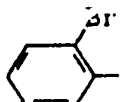
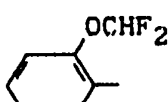
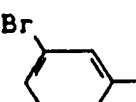
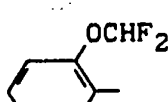
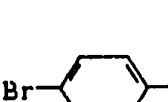
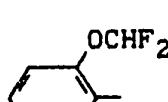
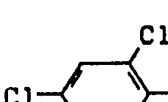
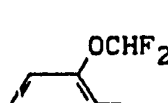
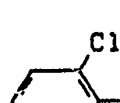
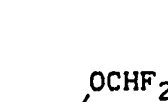
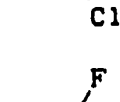
5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
		
10		
15		
		
20		
25		
		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

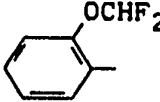
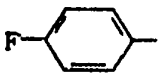
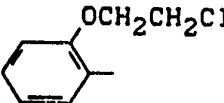
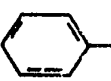
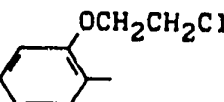
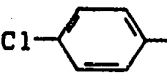
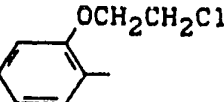
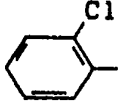
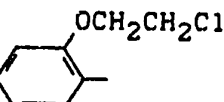
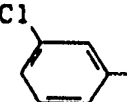
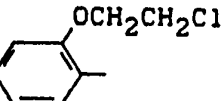
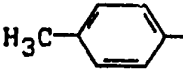
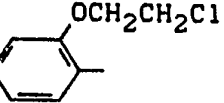
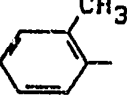
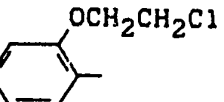
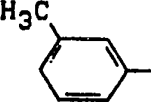
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
		
20		
25		
		
30		
35		

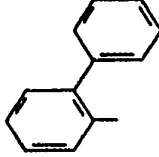
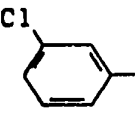
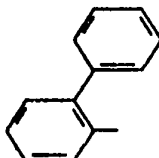
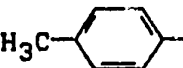
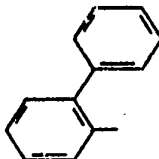
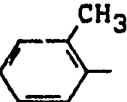
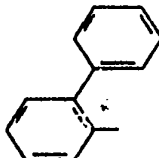
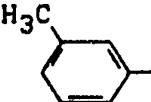
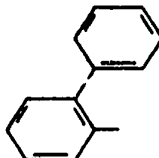
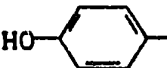
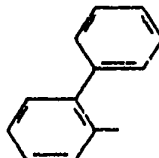
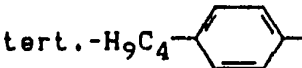
Tabelle 1 - Fortsetzung

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> -
15		H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

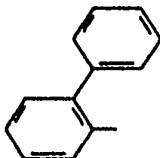
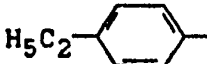
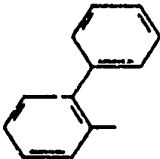
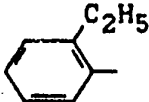
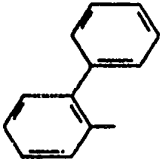
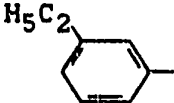
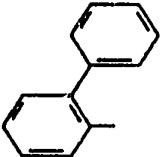
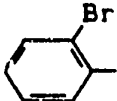
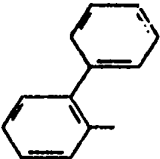
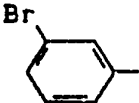
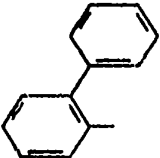

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

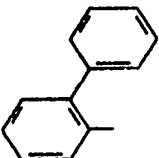
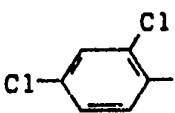
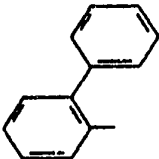
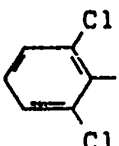
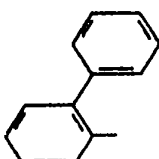
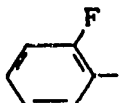
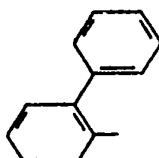
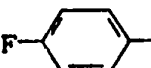
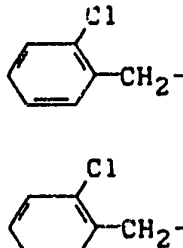
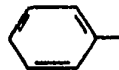
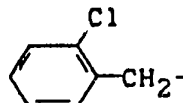
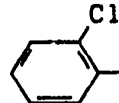
Le. A 24 513

Tabelle 1 - Fortsetzung

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

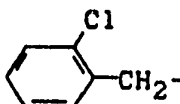
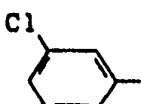
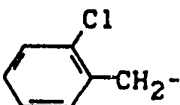
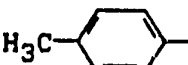
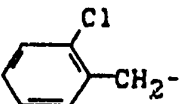
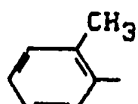
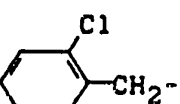
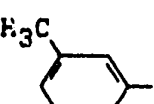
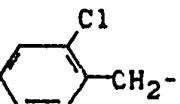
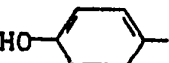
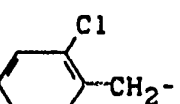
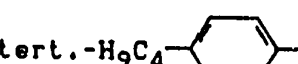
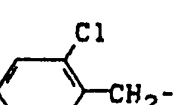

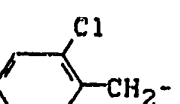
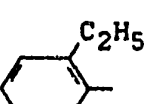
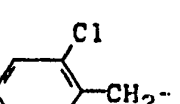
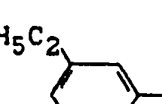
Le A 24 513

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Le A 24 513

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
		
10		
15		
		
20		
25		
		
30		
35		

Le A 24 513

Tabelle 1 - Fortsetzung

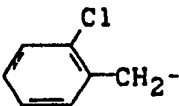
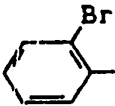
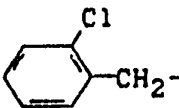
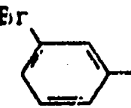
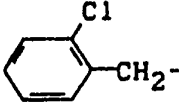
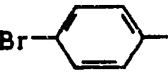
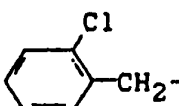
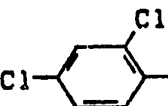
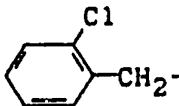
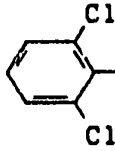
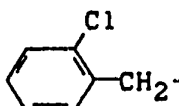
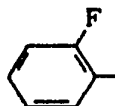
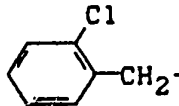

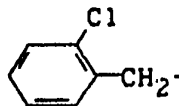
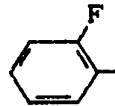
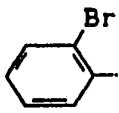
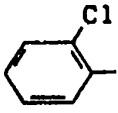
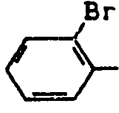
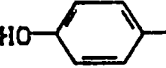
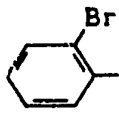
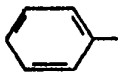
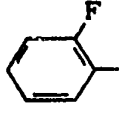
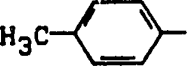
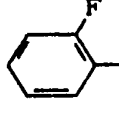
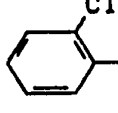
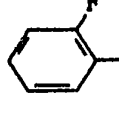

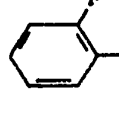
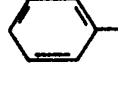
5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
		
10		
15		
		
20		
25		
		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Le A 24 513

Tabelle 1 - Fortsetzung

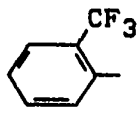
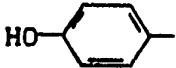
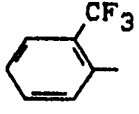

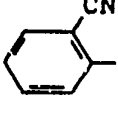
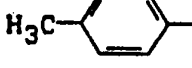
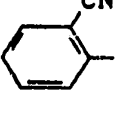
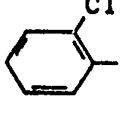
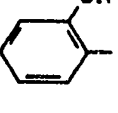
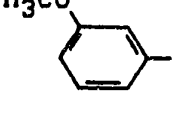
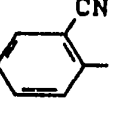
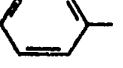
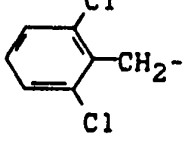
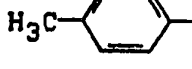
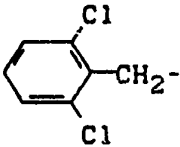
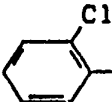
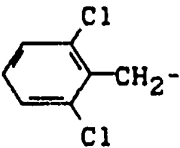
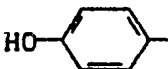
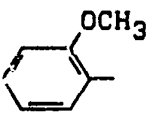
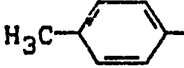
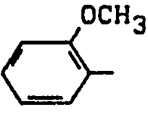
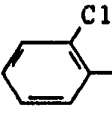
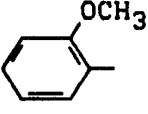
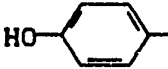
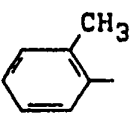
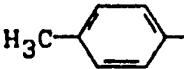
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

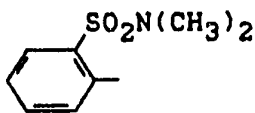
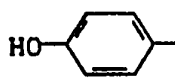
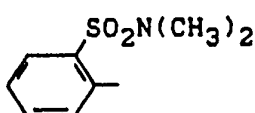
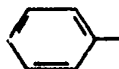
5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Le A 24 513

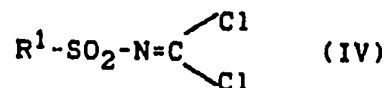
Tabelle 1 - Fortsetzung

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Tabelle 1 - Fortsetzung

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5		
		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Man erhält die Verbindungen der Formel (II) bzw. (IIa),  
 5 wenn man Iminokohlensäuredichloride der Formel (IV)



10 in welcher

$\text{R}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

mit Verbindungen der Formel (V)

15



in welcher

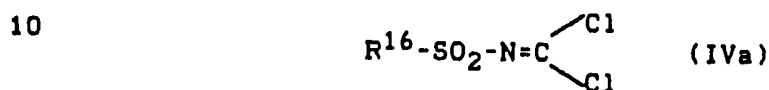
20  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetallatom steht,

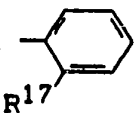
gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z. B.  
 25 Natrium- oder Kaliumhydroxid und gegebenenfalls in Gegen-  
 wart von Verdünnungsmitteln, wie z. B. Aceton, Methyl-  
 ethylketon oder Acetonitril bei Temperaturen zwischen  
 10 °C und 100 °C umsetzt.

30 Die als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbin-  
 dungen der Formel (II) bzw. (IIa) einzusetzenden Imino-  
 kohlen Säuredichloride sind durch die Formel (IV) allgemein  
 definiert. In dieser Formel steht  $\text{R}^1$  vorzugsweise für die-  
 35 jenigen Reste, die bereits im Rahmen der Substituentende-  
 finition der Formel (I) vorzugsweise genannt wurden.

Die Iminokohlensäuredichloride der Formel (IV) sind zum  
 5 Teil bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren  
 herstellen (vergl. z. B. Chem. Ber. 99, 2900 (1966), CA  
 90:137826b; Angew. Chem. 77, 430 (1965)). Neu sind die  
 Iminokohlensäuredichloride der Formel (IVa)

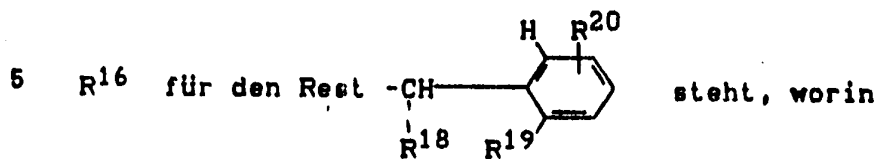


in welcher

15  $\text{R}^{16}$  für den Rest  steht, worin

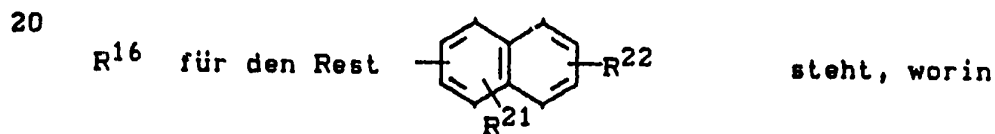
20  $\text{R}^{17}$  für Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor, Brom  
 und/oder Iod], Cyano,  $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl  
 [welches durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -  
 Alkoxy,  $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl oder Phenyl substitu-  
 25 iert ist], für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy [welches gegebenenen-  
 falls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -  
 Alkoxy substituiert ist], für Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$ -amino-  
 sulfonyl, für Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$ -amino-  
 carbonyl, für Phenyl oder Phenoxy, für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -  
 Alkylcarbonylamino,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino-carbonyl-  
 amino, Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$ -amino-carbonylamino, Di-  
 30  $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$ -aminocarbonyl oder für Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$ -  
 aminosulfonylamino steht, worin weiter

35



R<sup>18</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

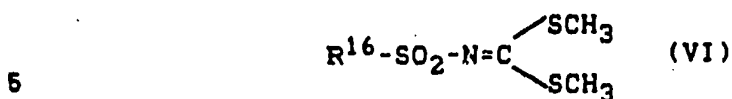
10 R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> gleich oder verschieden sind und für  
Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom,  
Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl [welches  
gegebenenfalls durch Fluor und/oder  
15 Chlor substituiert ist], C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
[welches gegebenenfalls durch Fluor  
und/oder Chlor substituiert ist] oder  
Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminosulfonyl stehen;  
worin weiter



25 R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> gleich oder verschieden sind und für  
Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom,  
Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl [welches ge-  
gebenenfalls durch Fluor und/oder  
Chlor substituiert ist] oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
30 Alkoxy [welches gegebenenfalls durch  
Fluor und/oder Chlor substituiert  
ist], stehen.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (IVa), wenn  
man Iminodithiokohlensäuredimethylester der Formel (VI)

35



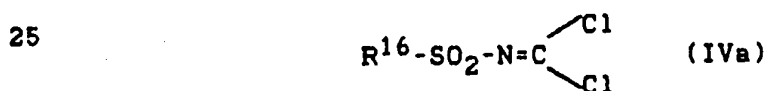
in welcher

10  $\text{R}^{16}$  die oben bei Formel (IVa) angegebenen Bedeutungen hat,

15 in Gegenwart von inerten Verdünnungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 25 °C mit einem Chlorierungsmittel, wie z.B. Sulfurylchlorid oder Chlor, umgesetzt.

20 Die Iminodithiokohlensäuredimethylester der Formel (VI) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vergl. z. B. EP-A 121 082, EP-A 151 554 und EP-A 173 957).

Als Beispiele für die neuen Iminokohlensäuredichloride der Formel (IVa) seien genannt:



30

35

Tabelle 2

5	R <sup>16</sup>	R <sup>16</sup>
10		
15		
20		
25		
25		
30		
35		

Die weiterhin als Ausgangsstoffe für die Herstellung der  
5 Verbindungen der Formel (II) einzusetzenden Verbindungen  
sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser  
Formel steht  $R^2$  vorzugsweise für diejenigen Reste, die  
bereits im Rahmen der Substituentendefinition der Formel  
(I) vorzugsweise genannt wurden.

10

Die Verbindungen der Formel (V) sind allgemein bekannte  
Verbindungen der organischen Chemie.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren außerdem als Aus-  
15 gangsstoffe zu verwendenden Amine sind durch die Formel  
(III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) steht  
 $R^3$  vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im  
Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vor-  
zugsweise genannt wurden.

20

Als Beispiele für die Amine der Formel (III) seien  
genannt:

2-Amino-pyrimidin sowie 4-Ethyl-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-  
methoxy-, 4,6-Dimethyl-, 4,6-Diethyl-, 4-Methoxy-6-  
25 methylthio-, 4-Chlor-6-ethyl-, 5-Chlor-4,6-dimethyl-, 4-  
Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl-  
, 4,6-Diethoxy-, 5-Ethoxycarbonyl-4-methyl-, 4-Hydroxy-6-  
methyl-, 4-Chlor-6-methyl-, 4-Methoxy-6-dimethylamino-,  
4-Chlor-6-methoxy-, 4-Chlor-6-ethoxy-, 4-Chlor-6-  
30 dimethylamino-, 4,5-Dimethyl-, 4-Ethyl-6-methoxy-, 4-  
Ethoxy-6-ethyl-, 4-Methyl-6-methylthio-, 4,6-Dimethoxy-,  
4-Difluormethoxy-6-methyl-, 4-Methoxy-6-methylamino- und  
4-Dimethylamino-6-methyl-2-aminopyrimidin;

35

- sowie 4,6-Dimethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl-, 4,6-Dimethoxy-, 4,6-Diethoxy-, 4-Ethoxy-6-methoxy-, 4-Methyl-6-methylthio-, 4-Ethylthio-6-methyl-, 4-Methoxy-6-methylthio-, 4-Ethoxy-6-methylthio-, 4-Ethylthio-6-methoxy-, 4-Ethoxy-6-ethylthio-, 4,6-Dimethylthio-, 4,6-Diethylthio-, 4-Methyl-6-methylamino-, 4-Ethylamino-6-methyl-, 4-Dimethylamino-6-methyl-, 4-Diethylamino-6-methyl-, 4-Methoxy-6-methylamino-, 4-Ethylamino-6-methoxy-, 4-Dimethylamino-6-methoxy-, 4-Diethylamino-6-methoxy-, 4-Ethoxy-6-methylamino-, 4-Ethoxy-6-ethylamino-, 4-Dimethylamino-6-ethoxy-, 4-Diethylamino-6-ethoxy-, 4-Methylamino-6-methylthio-, 4-Ethylamino-6-methylthio-, 4-Dimethylamino-6-methylthio-, 4-Diethylamino-6-methylthio-, 4-Ethylthio-6-methylamino-, 4-Dimethylamino-6-ethylthio- und 4-Diethylamino-6-ethylthio-2-amino-1,3,5-triazin.
- 20 Die Amine der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vergl. z. B. Chem. Pharm. Bull. 11 (1963), 1382 - 1388; J. Chem. Soc. 1946, 81; US-PS 4 299 960 und EP-A 173 957).
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Di-
- 30
- 35

glykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone  
5 wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-  
isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethyl-  
ester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril,  
Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-  
Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsul-  
10 fon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren werden bei dem erfindungsgemäßen Ver-  
fahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I)  
alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren  
15 Säurebindemittel eingesetzt. Vorzugsweise in Frage kommen  
Alkalimetallhydroxide wie z. B. Natrium- und Kaliumhy-  
droxid, Erdalkalihydroxide wie z. B. Calciumhydroxid, Al-  
kalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcar-  
bonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -ethylat oder Ka-  
20 lium-tert.-butylat.

Die Reaktionen werden im allgemeinen bei Temperaturen  
zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen  
zwischen 10 °C und 100 °C durchgeführt. Die Reaktionen  
25 werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden  
die Ausgangsstoffe der Formeln (II) und (III) und gegeben-  
falls der geeignete Säureakzeptor in äquimolaren Mengen  
30 eingesetzt.

Bevorzugt werden eine Verbindung der Formel (III), der  
Säureakzeptor und das Verdünnungsmittel wie z. B. Tetrahy-  
drofuran vorgelegt und einige Stunden gerührt. Anschlies-  
35

send wird die Verbindung der Formel (II) zugegeben. Nach  
5 der Umsetzung wird die Reaktionslösung eingeengt, mit Was-  
ser versetzt, über Kieselgel abgesaugt und mit einer Mi-  
neralsäure wie z. B. Salzsäure schwach angesäuert. Die Lö-  
sung wird in einem organischen Verdünnungsmittel wie z. B.  
10 Methylenchlorid aufgenommen. Die organische Phase wird mit  
gesättigter Natriumcarbonatlösung und anschließend mit  
Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die Reinigung  
der Rohprodukte geschieht nach üblichen Methoden.

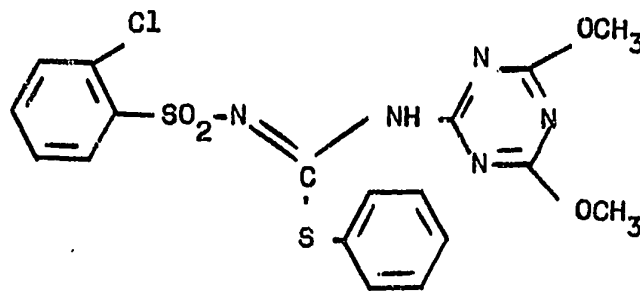
Die nach diesem Verfahren leicht zugänglichen Verbindungen  
15 der Formel (I) sind bekannt und lassen sich als Pflanzen-  
schutzmittel, insbesondere als Herbizide einsetzen (vergl.  
z. B. EP-A 173 957).

20

25

30

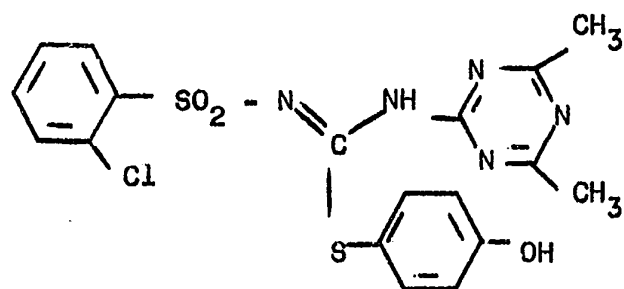
35

AusführungsbeispieleHerstellungsbeispieleBeispiel 1

4,5 g (0,0284 Mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,5 g (0,0284 Mol) Kalium-tert,-butylat (95%ig) versetzt. Es wird 2 Stunden bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur werden 11,9 g (0,0284 Mol) 2-Chlorbenzolsulfonyl-iminokohlensäure- $\beta$ , $\beta$ -diphenylester zugegeben. Die Reaktion verläuft schwach exotherm. Es wird 15 Stunden bei 20 °C gerührt, dann auf 50 ml Eiswasser gegossen und abgesaugt. Mit verdünnter 2N Salzsäure wird schwach sauer gestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen und getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Verreiben mit Methanol fest.

Man erhält so 9,6 g (72,7 % der Theorie) an N'-(4,5-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(2-chlor-benzoylsulfonyl)-S-phenyl-isothioharnstoff vom Schmelzpunkt 149 °C.

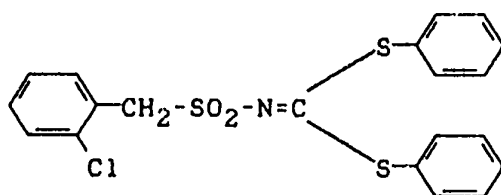
- 42a -

Beispiel 2

5 Analog zu Beispiel 1 können beispielsweise auch alle in dem oben genannten Dokument EP-A-173 957 beschriebenen Sulfonylisothioharnstoffe hergestellt werden.

10 Ausgangsverbindungen der Formel (IIa)

15 Beispiel (IIa-1)



20 20,7 g (0,073 Mol) N-(2-Chlorbenzylsulfonyl)-iminokohlensäuredichlorid in 200 ml Aceton werden bei 20 °C mit 19,3 g (0,146) Mol) Natrium-Thiophenolat versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Reaktionsgemisch bei ca. 35 °C 3 Stunden gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei 20 °C gerührt, fil-  
25 triert und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert.

30 Man erhält so 26 g (85 % der Theorie) N-(2-Chlor-benzylsulfonyl)-iminodithiokohlensäurediphenylester vom Schmelzpunkt 147 °C.

Analog Beispiel (IIa-1) können die folgenden Verbindungen der Formel (IIa) hergestellt werden:

35

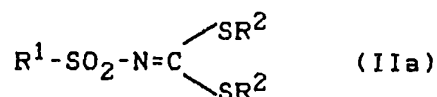


Tabelle 3

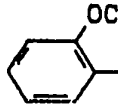

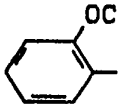
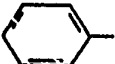
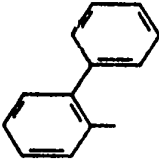
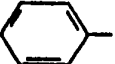
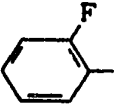
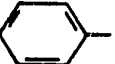
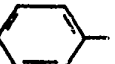
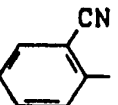
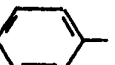
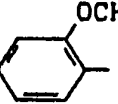
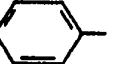
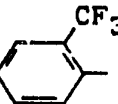
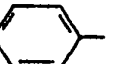
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-2			
	IIa-3			
15	IIa-4			
20	IIa-5			
25	IIa-6			
	IIa-7			
30	IIa-8			
35	IIa-9			

Tabelle 3 - Fortsetzung

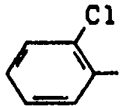

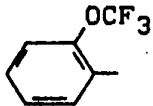

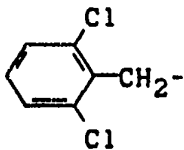

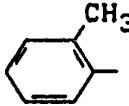

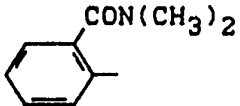
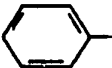
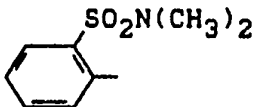
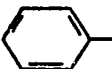
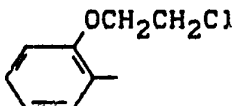
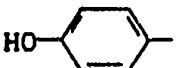
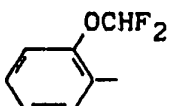
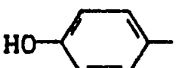
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-10			Fp. 110 °C
	IIa-11			
15	IIa-12			Fp. 113 °C
20	IIa-13			
	IIa-14			
25	IIa-15			
30	IIa-16			
	IIa-17			
35				

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-18			
15	IIa-19			
20	IIa-20			
25	IIa-21			
30	IIa-22			
35	IIa-23			
	IIa-24			
	IIa-25			

Tabelle 3 - Fortsetzung

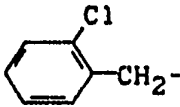
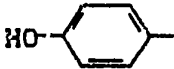
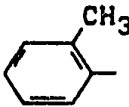
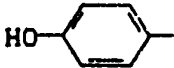
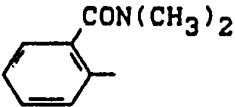
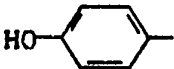
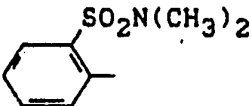
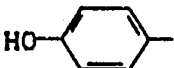
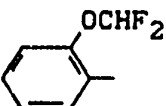
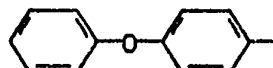
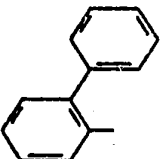
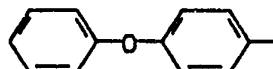
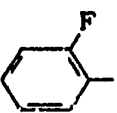
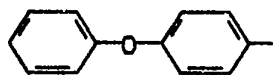
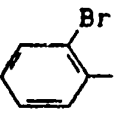
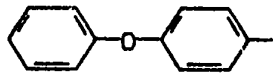
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-26			
	IIa-27			
15	IIa-28			
20	IIa-29			
	IIa-30			
25	IIa-31			
30	IIa-32			
35	IIa-33			

Tabelle 3 - Fortsetzung

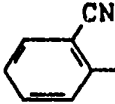
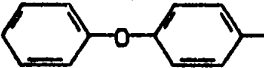
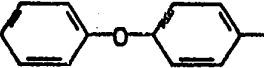
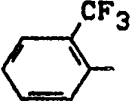
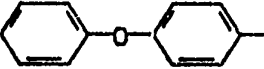
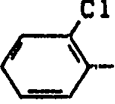
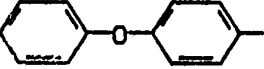
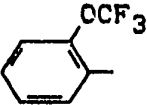
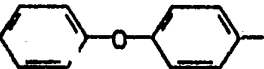
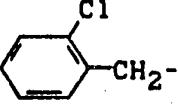
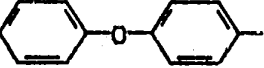
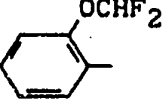
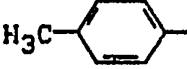
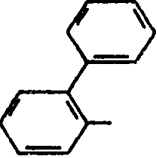
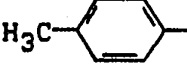
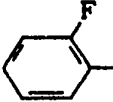
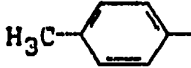
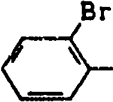
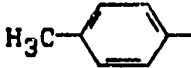
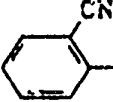
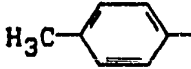
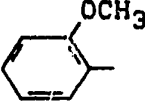
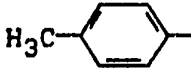
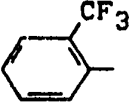
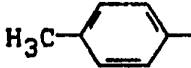
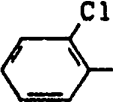

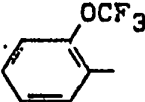
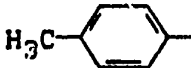
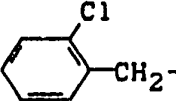
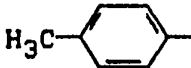
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-34			
	IIa-35			
15	IIa-36			
20	IIa-37			
	IIa-38			
25	IIa-39			
30	IIa-40			
35	IIa-41			

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-42			
	IIa-43			
15	IIa-44			
20	IIa-45			
	IIa-46			
25	IIa-47			
30	IIa-48			
35	IIa-49			

Le A 24 513

Tabelle 3 - Fortsetzung

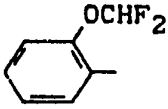
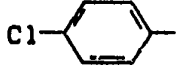
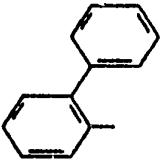

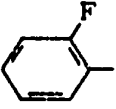
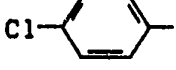
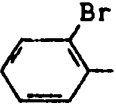
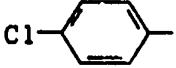
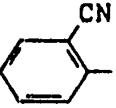
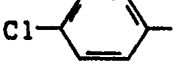
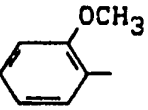
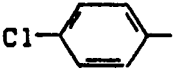
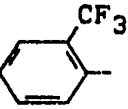
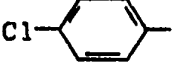
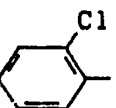
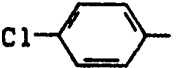
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-50			
15	IIa-51			
	IIa-52			
20	IIa-53			
25	IIa-54			
	IIa-55			
30	IIa-56			
35	IIa-57			

Tabelle 3 - Fortsetzung

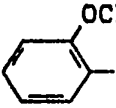
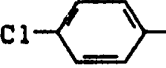
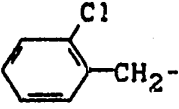

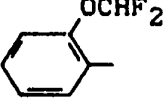
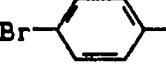
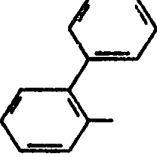

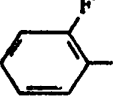
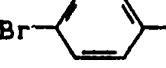
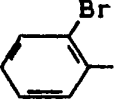
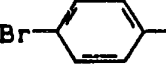
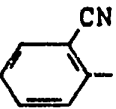
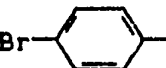
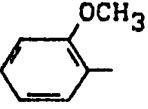
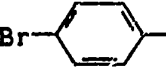
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-58			
	IIa-59			
15	IIa-60			
20	IIa-61			
25	IIa-62			
	IIa-63			
30	IIa-64			
35	IIa-65			

Tabelle 3 - Fortsetzung

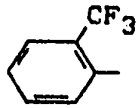
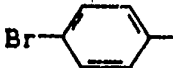
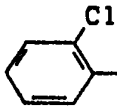
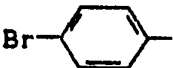
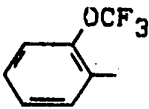
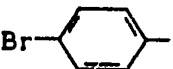
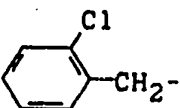
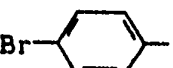
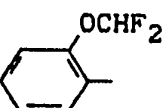
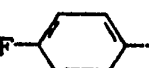
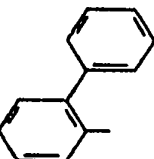

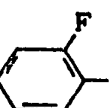

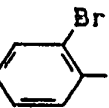

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-66			
	IIa-67			
15	IIa-68			
20	IIa-69			
	IIa-70			
25	IIa-71			
30	IIa-72			
35	IIa-73			

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-74			
	IIa-75			
15	IIa-76			
20	IIa-77			
	IIa-78			
25	IIa-79			
30	IIa-80			
35	IIa-81			

Le A 4 513

Tabelle 3 - Fortsetzung

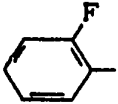
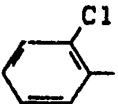
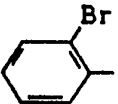
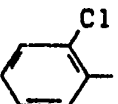
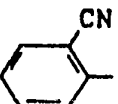
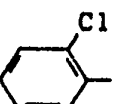
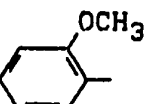
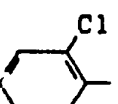
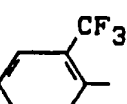
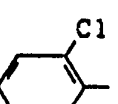
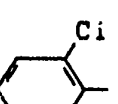
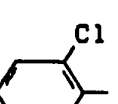
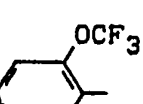
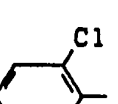
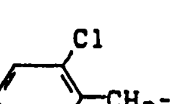
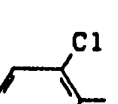
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-82			
	IIa-83			
15	IIa-84			
20	IIa-85			
	IIa-86			
25	IIa-87			
30	IIa-88			
35	IIa-89			

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-90			
15	IIa-91			
20	IIa-92			
25	IIa-93			
30	IIa-94			
35	IIa-95			
	IIa-96			
	IIa-97			

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-98			
	IIa-99			
15	IIa-100			
20	IIa-101			
25	IIa-102			
	IIa-103			
30	IIa-104			
35	IIa-105			

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-106			
	IIa-107			
15	IIa-108			
20	IIa-109			
	IIa-110			
25	IIa-111			
30	IIa-112			
35	IIa-113			

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-114			
	IIa-115			
15	IIa-116			
20	IIa-117			
	IIa-118			
25	IIa-119			
30	IIa-120			
35	IIa-121			

Tabelle 3 - Fortsetzung

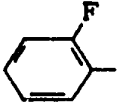
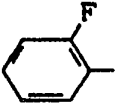
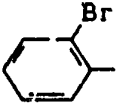
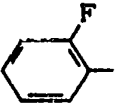
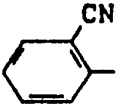
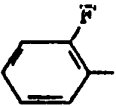
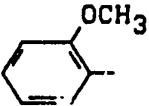
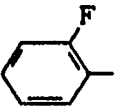
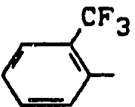
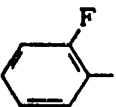
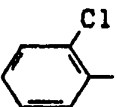
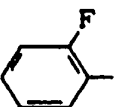
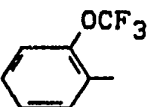
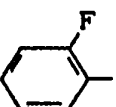
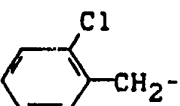
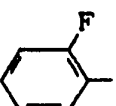
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-122			
	IIa-123			
15	IIa-124			
20	IIa-125			
	IIa-126			
25	IIa-127			
30	IIa-128			
35	IIa-129			

Tabelle 3 - Fortsetzung

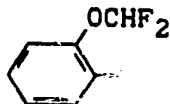

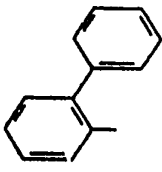

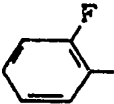

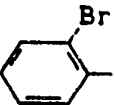
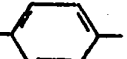
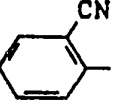

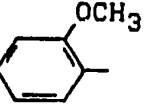

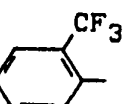
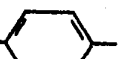
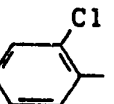
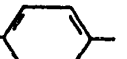
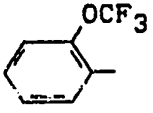
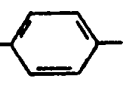
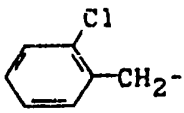
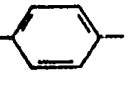
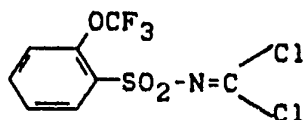
5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-130		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	
15	IIa-131		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	
IIa-132		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 		
20	IIa-133		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	
25	IIa-134		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	
IIa-135		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 		
30	IIa-136		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	
35	IIa-137		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konstante
10	IIa-138		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	
15	IIa-139		tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> - 	
20				
25				
30				
35				

Ausgangsverbindungen der Formel (IV) und (IVa)

5

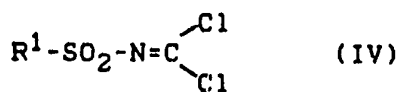
Beispiel (IVa-1)

10

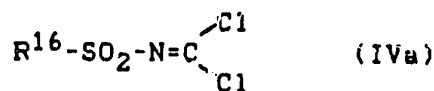
34,5 g (0,1 Mol) 2-Trifluormethoxy-benzolsulfonyl-imino-  
 kohlen Säure-S,S-dimethylester werden in 300 ml Tetrachlor-  
 kohlenstoff gelöst und bei 20 °C werden 568 g (8 Mol)  
 15 trockenes Chlorgas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch  
 erwärmt sich dabei auf etwa 40 °C. Es wird 1 Stunde  
 nachgerührt, abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt  
 und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert.

20 Man erhält so 23,2 g (72,4 % der Theorie) 2-Trifluorme-  
 thoxy-benzolsulfonyl-isocyaniddichlorid vom Siedepunkt  
 Kp: 126 °C/1 mbar.

25 Analog Beispiel (IVa-1) können die folgenden Verbindungen  
 der Formeln (IVa) bzw. (IV) erhalten werden:



30



35

Tabelle 4

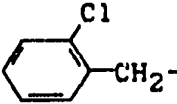
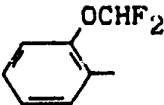
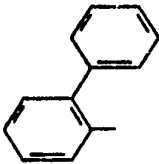
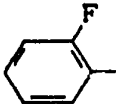
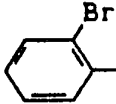
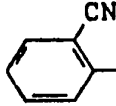
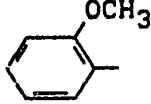
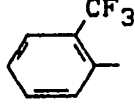
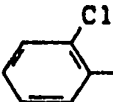
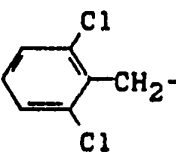
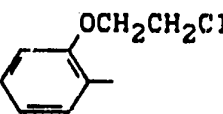
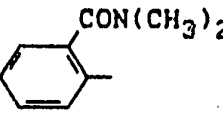
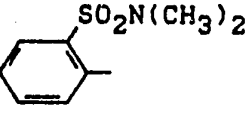
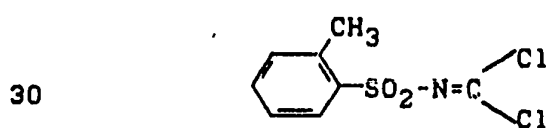
5	Beisp.- Nr.	R16	Schmelzpunkt /[°C]
10	IVa-2		79
	IVa-3		
15	IVa-4		
20	IVa-5		
25	IVa-6		83
	IVa-7		
30	IVa-8		
35	IVa-9		

Tabelle 4 - Fortsetzung

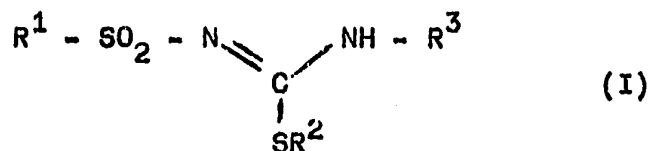
5	Beisp.- Nr.	R <sup>16</sup>	Schmelzpunkt /[°C]
10	IVa-10		74
15	IVa-11		94
20	IVa-12		
25	IV-13		
30	IV-14		

Beispiel (IV-1)

35

Patentansprüche

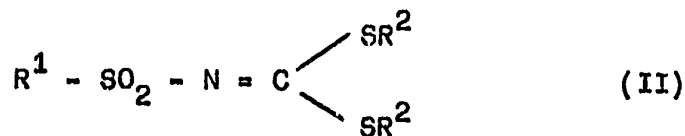
1. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylisothioharnstoffen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

- $R^1$  für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aryl und Heteroaryl steht,
- $R^2$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und
- $R^3$  für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest steht,

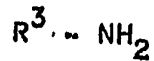
dadurch gekennzeichnet, daß man Iminodithiokohlensäureester der Formel (II)



in welcher

- $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Aminen der Formel (III)

- 2 -



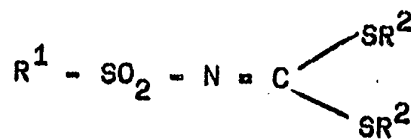
(III)

in welcher

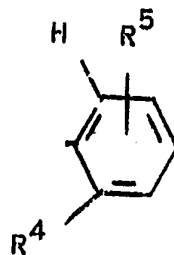
$R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Verbindung (II) Verbindungen I Ia



in welcher

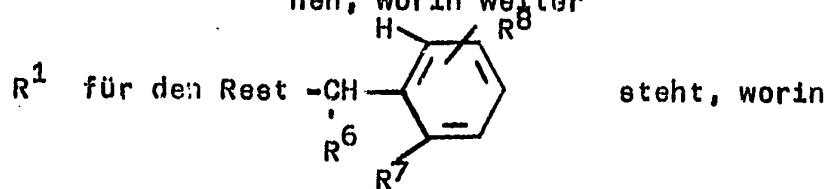
 $R^1$  für den Rest

steht, worin

$R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen (wie insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder Jod), Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist), für  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy (welches gegebenenfalls

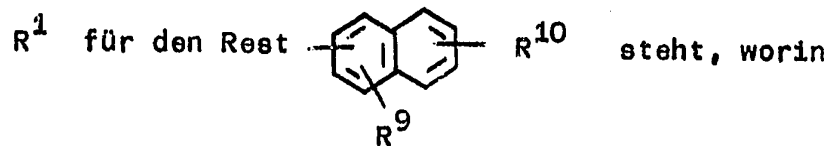
67  
- § -

durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist), für Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminosulfonyl, für Phenyl oder Phenoxy, für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino-carbonyl-amino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminocarbonyl oder für Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminosulfonylamino stehen, worin weiter



R<sup>6</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist) oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminosulfonyl stehen; worin weiter



R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro,

68

- 4 -

Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist) oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), stehen; und

R<sup>2</sup> für einen Phenylrest steht, welcher gegebenenfalls substituiert ist durch einen oder mehrere Reste aus der Reihe

Halogen (wie insbesondere Fluor, Chlor, Brom und Jod), Cyano, Nitro, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder Phenyl substituiert ist), C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino bzw. Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino (welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert sind), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl-amino, (Di)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-carbonyl-amino, Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Benzyloxycarbonyl, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Methyl substitu-

iert sind), Pyridoxy oder Pyrimidoxy (welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl substituiert sind), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carboxyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carboxyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino-carboxyloxy und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino-carboxyloxy, oder welcher gegebenenfalls durch eine Alkylkette (welche gegebenenfalls verzweigt und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist) oder einen Benzorest (welcher gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl substituiert ist) anelliert ist, wobei jedoch die folgenden Verbindungen ausgenommen sind:

N-(4-Methyl-benzolsulfonyl)iminodithiokohlensäurediphenylester und N-(4-Chlor-benzolsulfonyl)-iminodithiokohlensäurediphenylester.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Verbindung III

2-Amino-pyrimidin sowie 4-Ethyl-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methoxy-, 4,6-Dimethyl-, 4,6-Diethyl-, 4-Methoxy-6-methylthio-, 4-Chlor-6-ethyl-, 5-Chlor-4,6-dimethyl-, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl-, 4,6-Diethoxy-, 5-Ethoxycarbonyl-4-methyl-, 4-Hydroxy-6-methyl-, 4-Chlor-6-methyl-, 4-Methoxy-6-dimethylamino-, 4-Chlor-6-methoxy-, 4-Chlor-6-ethoxy-, 4-Chlor-6-dimethylamino-, 4,5-Dimethyl-, 4-Ethyl-6-methoxy-, 4-Ethoxy-6-ethyl-, 4-Methyl-6-methylthio-, 4,6-Dimethoxy-, 4-Difluormethoxy-6-methyl-, 4-Methoxy-6-methylamino- und 4-Dimethylamino-6-methyl-2-aminopyr-

imidin;  
sowie 4,6-Dimethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl-, 4,6-Dimethoxy-, 4,6-Diethoxy-, 4-Ethoxy-6-methoxy-, 4-Methyl-6-methylthio-, 4-Ethylthio-6-methyl-, 4-Methoxy-6-methylthio-, 4-Ethoxy-6-methylthio-, 4-Ethylthio-6-methoxy-, 4-Ethoxy-6-ethylthio-, 4,6-Dimethylthio-, 4,6-Diethylthio-, 4-Methyl-6-methylamino-, 4-Ethylamino-6-methyl-, 4-Dimethylamino-6-methyl-, 4-Diethylamino-6-methyl-, 4-Methoxy-6-methylamino-, 4-Ethylamino-6-methoxy-, 4-Dimethylamino-6-methoxy-, 4-Diethylamino-6-methoxy-, 4-Ethoxy-6-methylamino-, 4-Diethylamino-6-ethoxy-, 4-Methylamino-6-methylthio-, 4-Ethylamino-6-methylthio-, 4-Dimethylamino-6-methylthio-, 4-Diethylamino-6-methylthio-, 4-Ethylthio-6-methylamino-, 4-Dimethylamino-6-ethylthio- und 4-Diethylamino-6-ethylthio-2-amino-1,3,5-triazin einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines Säurebinders durchführt.