



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 229 691 A5

4(51) C 07 D 239/42
 C 07 D 251/40
 C 07 D 213/75
 C 07 C 129/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D / 277 164 4
 (31) P3334455.8
 P3307679.0

(22) 01.03.84
 (32) 23.09.83
 04.03.83

(44) 13.11.85
 (33) DE

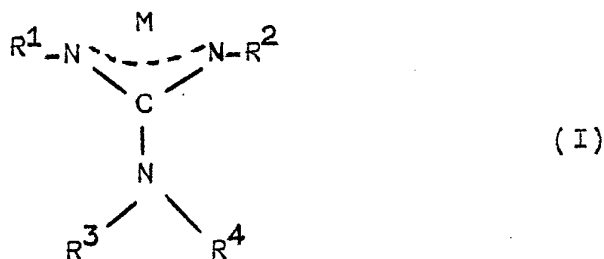
(71) siehe (73)

(72) Moriya, Koichi, JP; Pfister, Theodor, Dr., DE; Riebel, Hans-Jochem, Dr., DE; Eue, Ludwig, Dr., DE; Schmidt, Robert R., Dr., DE; Lürssen, Klaus, Dr., DE

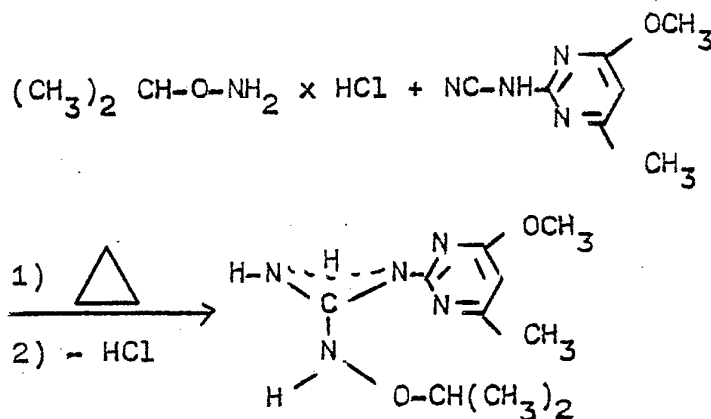
(73) Bayer AG, Leverkusen, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Guanidin-Derivaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Guanidin-Derivaten, die in herbiziden Mitteln als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren angewendet werden. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem neue Guanidin-Derivate hergestellt werden können, die eine starke herbizide und pflanzenwuchsregulierende Wirkung besitzen. Die Lösung besteht darin, neuartige Guanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I)



herzustellen, in welcher R¹, R², R³, R⁴ und M die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, indem man beispielsweise nach der Verfahrensvariante (a) 0-Isopropyl-hydroxylamin-Hydrochlorid mit 2-Cyan-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin umsetzt, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Berlin, den 30.5.1985

65 441/11

Verfahren zur Herstellung von Guanidin-Derivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Guanidin-Derivaten, die in herbiziden Mitteln als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verschiedene Guanidine sind aus Patentschriften (vgl. z. B. DE-AS 1 089 210; DD-PS 71 016 und 84 530) als potentielle Herbizide bekannt geworden, haben jedoch bisher als Mittel zur Unkrautbekämpfung und/oder Regulierung des Pflanzenwachstums keine größere Bedeutung erlangt.

Ziel der Erfindung

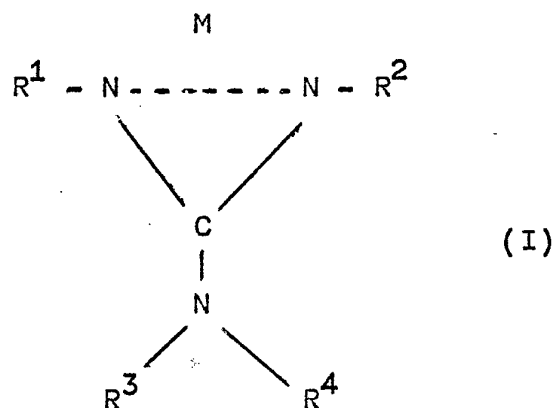
Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem neue Guanidin-Derivate hergestellt werden können, die eine starke herbizide und pflanzenwuchsregulierende Wirkung besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Guanidin-Derivaten zu entwickeln, welches den gewünschten Anforderungen entspricht.

Es wurden neue Guanidin-Derivate der allgemeinen Formel I hergestellt

- 2 -



in welcher

R^1 für Wasserstoff oder für den Rest $-\text{S}(\text{O})_m-\text{R}^5$ steht,
worin

m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht,

R^5 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der
Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

R^2 für einen durch Halogen, Amino, Cyano, Formyl und/oder
durch gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe
Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl
und Alkoxy carbonyl substituierten und/oder gegebenen-
falls annellierten sechsgliedrigen aromatischen Hetero-
cyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält,
steht,

R^3 für Wasserstoff, für einen gegebenenfalls substituierten
Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl
und Aralkyl oder für den Rest $-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}^6$ steht,
worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^6 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der
Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

R^4 für Wasserstoff oder Hydroxy steht mit der Maßgabe, daß dann wenigstens einer der Reste R^1 und/oder R^3 von Wasserstoff verschieden ist;

in welcher weiter - für den Fall, daß R^3 von Wasserstoff verschieden ist -

R^4 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl und Aryl steht oder

R^3 und R^4 gemeinsam für Alkandiyl stehen, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder durch eine Brücke $>N-R^7$ unterbrochen ist, wobei

R^7 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkyl-carbonyl oder Aryl steht;
in welcher weiter

R^4 für den Rest $-X-R^8$ steht, worin

X für Sauerstoff, Schwefel-, $-SO-$ oder SO_2 steht und R^8 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe C_1-C_6 -Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenylalkyl und Aryl steht,
in welcher weiter

R^4 für den Rest $-N \begin{array}{l} \nearrow R^9 \\ \searrow R^{10} \end{array}$ steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

R^{10} für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl- oder Alkoxycarbonyl und Alkyl- oder Arylsulfonyl steht oder

R^9 und R^{10} gemeinsam für Alkandiyl, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, stehen;

in welcher weiter

R^4 für den Rest $-N=C \begin{array}{l} \nearrow R^{11} \\ \searrow R^{12} \end{array}$ steht, worin

R^{11} für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

R^{12} für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl und Aryl steht oder

R^{11} und R^{12} gemeinsam für Alkandiyl stehen, in welcher weiter

R^4 für Trialkylsilyl oder für den Rest $-P \begin{array}{l} \text{(Y)q} \\ \parallel \\ \nearrow R^{13} \\ \searrow R^{14} \end{array}$ steht, worin

q für die Zahlen Null oder 1 steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und einzeln für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkynyl, Aryl, Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Aralkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Aralkylthio, Alkynylthio, Arylthio, Amino, Alkylamino und Dialkylamino stehen oder

R^{13} und R^{14} gemeinsam für Alkandioxy, Oxyalkylenamino oder Alkandiamino stehen;

in welcher weiter

R^4 für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest steht,

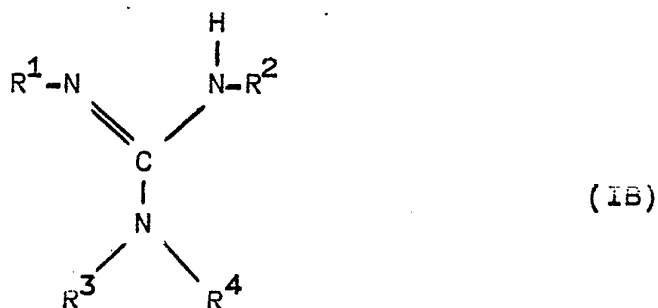
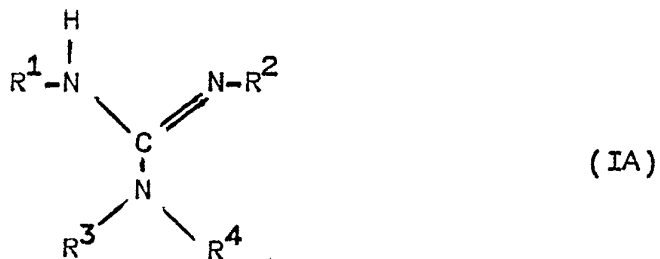
in welcher ferner

M für Wasserstoff, ein Metalläquivalent, einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkynyl und/oder Aralkyl substituierten Ammoniumrest - oder für den Fall, daß M an das gleiche Stickstoffatom wie R^2 gebunden ist - auch für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht.

Ferner wurden neue 1 : 1-Addukte von Verbindungen der Formel (I), worin in diesem Fall

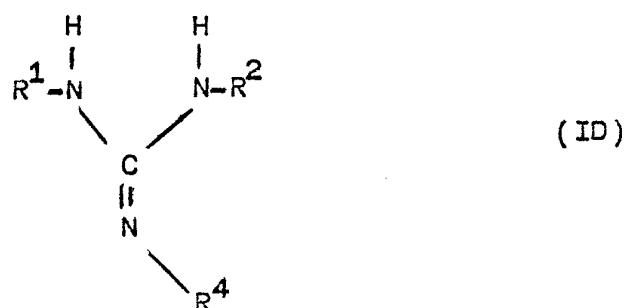
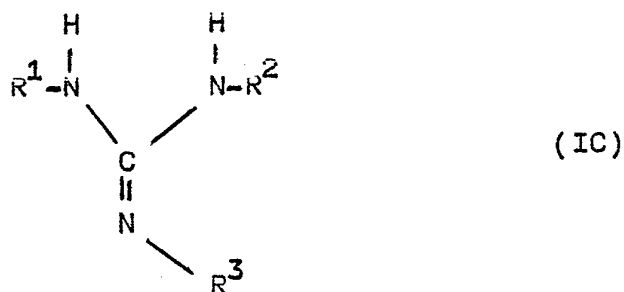
M für Wasserstoff steht und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit starken Säuren gefunden.

Die durch die allgemeine Formel (I) skizzierten neuen Guaniadin-Derivate liegen für den Fall, daß M für Wasserstoff steht, als Gemische von Tautomeren der Formeln (IA) und (IB) vor:



Das Mischungsverhältnis hängt von aggregationsbestimmenden Faktoren wie z. B. Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration ab.

Für den Fall, daß neben M auch R^3 und/oder R^4 für Wasserstoff stehen, steht die allgemeine Formel (I) auch für weitere mögliche Tautomere, wie sie in den Formeln (IC) und (ID) skizziert sind:



Man erhält die neuen Guanidin-Derivate der Formel (I)

- (a) für den Fall, daß R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Ar_2Lkyl steht, N für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und die Reste R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Cyanoverbindungen der Formel (II)



in welcher

M^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, und Aralkyl steht und

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säureakzeptoren behandelt; oder

(b) für den Fall, daß R^1 für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

m und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder für den Fall, daß R^3 für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man die nach dem oben unter (a) beschriebenen Herstellungsverfahren erhältlichen Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff steht oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und die Reste R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

X^1 für Fluor, Chlor oder Brom steht und m und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und/oder mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (V)



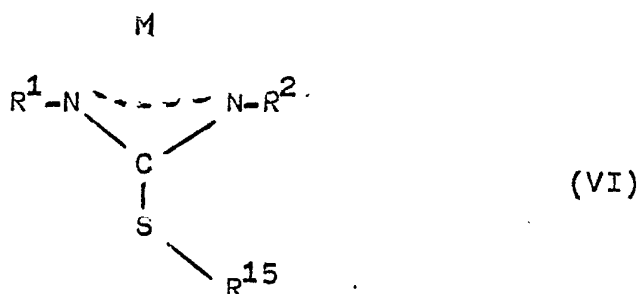
in welcher

X^2 für Fluor, Chlor oder Brom steht und n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt;
oder

(c) für den Fall, daß R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und M sowie die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Isothioharnstoffe der Formel (VI)



in welcher

R^{15} für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aralkyl steht und
M und die Reste R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säuren behandelt; oder

(d) für den Fall, daß R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und M und die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Guanidin-Derivate der Formel (I),
in welcher

R^3 für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin n und R^6 die oben
angegebenen Bedeutungen haben sowie

M und die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeu-
tungen haben,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substi-
tuierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl,
Alkinyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel
(III), gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und
gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt;
oder

(e) für den Fall, daß M für ein Metalläquivalent oder für
einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl
und/oder Aralkyl substituierten Ammoniumrest steht und
die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutun-
gen haben,

wenn man Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher M für Wasserstoff steht und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Metall-hydroxiden, -hydriden oder -alkanolaten oder mit metallorganischen Verbindungen bzw. mit Ammoniak oder entsprechenden Aminen gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt; oder

(f) für den Fall, daß 1: 1 - Addukte von Guanidin-Derivaten der Formel (I) mit starken Säuren herzustellen sind,

wenn man Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher M und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit starken Säuren gegebenenfalls unter Verwendung von inerten Verdünnungsmitteln umgesetzt.

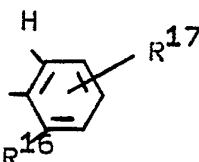
Die neuen Guanidin-Derivate der Formel (I) und ihre 1: 1-Addukte mit starken Säuren zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus und/oder sind zur Regulierung des Wachstums bestimmter Pflanzen geeignet.

Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der Formel (I) wesentlich bessere herbizide und pflanzenwuchsregulierende Wirkung als vorbekannte Guanidine gleicher Wirkungsrichtung bei guter Selektivität in Baumwolle und in verschiedenen Getreidearten.

Gegenstand der Erfindung ist vorzugsweise die Herstellung

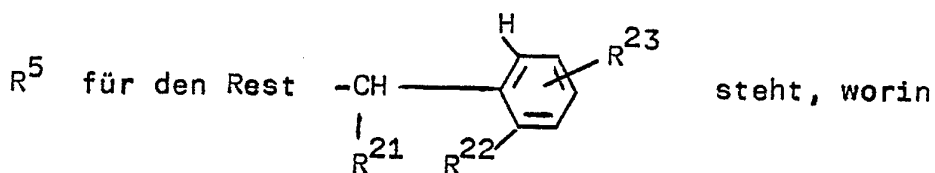
von Verbindungen der Formel (I), in welcher

R^1 für Wasserstoff oder für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht,
 worin
 m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und
 R^5 für Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht,
 welches gegebenenfalls durch Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom] substituiert ist,
 worin weiter

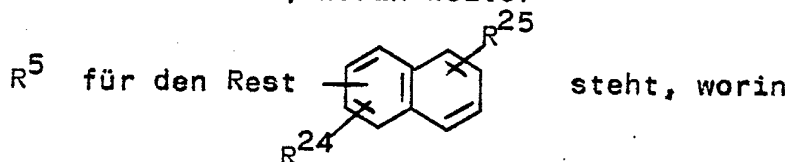
R^5 für den Rest  steht, worin

R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom], Cyano, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylaminocarbonyl, Di-(C_1-C_4 -alkyl)-amino-carbonyl, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, Formyloxy, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkylamino-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, Di-(C_1-C_4 -alkyl)-aminosulfonyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist], für C_2-C_6 -Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], für C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl substituiert ist], für C_3-C_6 -Alkenoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert

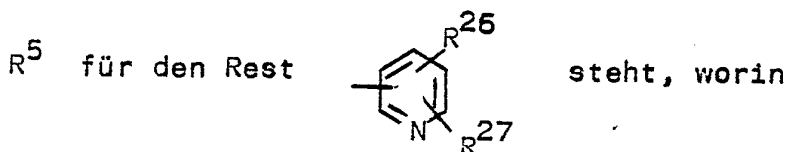
ist ,für C_3-C_6 -Alkinoxy, für den Rest $-S(O)_p-R^{18}$, wobei p für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und R^{18} für C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylamino oder Di-(C_1-C_4 -alkyl)-amino steht, für Phenyl oder Phenoxy, für C_1-C_4 -Alkyl-carbonylamino, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonylamino, C_1-C_4 -Alkylamino-carbonylamino, Di-(C_1-C_4 -alkyl)-amino-carbonylamino, für den Rest $-CO-R^{19}$, wobei R^{19} für C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_3-C_6 -Alkenoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino oder Di-(C_1-C_4 -alkyl)-amino steht [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], für C_1-C_4 -Alkylsulfonyloxy, Di-(C_1-C_4 -alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest $-CH=N-R^{20}$, wobei R^{20} für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkinyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C_1-C_6 -Alkoxy, C_3-C_6 -Alkenoxy, C_3-C_6 -Alkinoxy oder Benzyloxy, für Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di-(C_1-C_4 -alkyl)-amino, Phenylamino, C_1-C_4 -Alkyl-carbonylamino, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonylamino, C_1-C_4 -Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht, stehen; worin weiter



R^{21} für Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl steht und
 R^{22} und R^{23} 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], Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-aminosulfonyl stehen; worin weiter



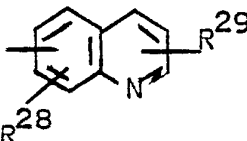
R^{24} und R^{25} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C_1 - C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], stehen; worin weiter



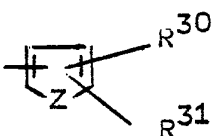
R^{26} und R^{27} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C_1 - C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], stehen; worin weiter

iert ist], für C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], sowie für Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-aminosulfonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl stehen,

worin weiter

R^5 für den Rest  steht, worin

R^{28} und R^{29} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist], C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind] oder für Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-aminosulfonyl stehen, worin ferner

R^5 für den Rest  steht, worin

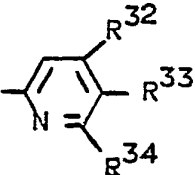
R^{30} und R^{31} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -

Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-aminosulfonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl stehen, und

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung $N-Z^1$ steht, wobei

Z^1 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist], C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist], C_1-C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl oder Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-aminocarbonyl steht,

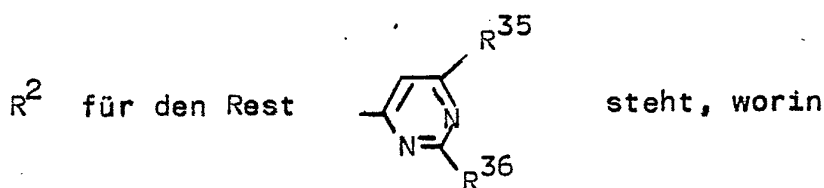
in welcher weiter

R^2 für den Rest  steht, worin

R^{32} und R^{34} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] stehen, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R^{32} und R^{34} von Wasserstoff verschieden ist, und

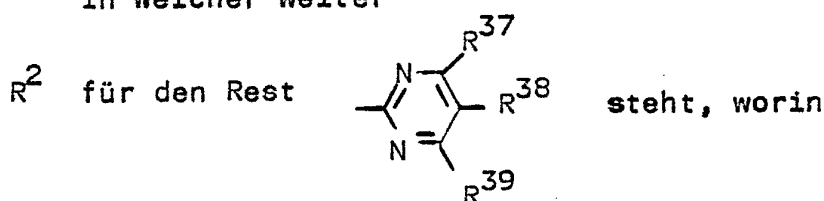
R^{33} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] steht;

in welcher weiter



R^{35} und R^{36} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, 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], C_1 - C_4 -Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino stehen, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R^{35} und R^{36} von Wasserstoff verschieden ist;

in welcher weiter



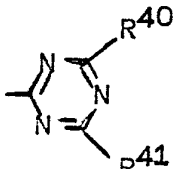
R^{37} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C_1 - C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] steht,

R^{38} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Cyano, Formyl, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl steht und

R^{39} für 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], Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino steht, oder

R^{38} und R^{39} gemeinsam für C_3-C_4 -Alkandiyl stehen,

in welcher weiter

R^2 für den Rest  steht, worin

R^{40} und R^{41} gleich oder verschieden sind und für C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] stehen;

in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy oder C_1-C_2 -Alkoxy substituiert ist], C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist] oder für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^6 die oben für R^5 als bevorzugt angegebene Bedeutung hat, jedoch nicht in jedem Einzelfall mit R^5 identisch ist; in welcher weiter

R^4 für Wasserstoff oder Hydroxy steht, mit der Maßgabe, daß dann wenigstens einer der Reste R^1 und R^3 von Wasserstoff verschieden ist; in welcher weiter

- für den Fall, daß R^3 von Wasserstoff verschieden ist -

R^4 für C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, Hydroxy oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist], C_3-C_6 -Cycloalkyl [welches gegebenenfalls durch eine $-SO_2-$ Brücke unterbrochen ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, Benzyl oder Phenylethyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiert sind] oder Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Amino, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Trifluormethoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Trifluormethylthio, Aminosulfonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht oder

R^3 und R^4 gemeinsam für C_4-C_6 -Alkandiyl stehen, welches gegebenenfalls durch eine Sauerstoff-Brücke oder durch eine Brücke $\geq N-R^7$ unterbrochen ist, wobei

R^7 für C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyl oder Phenyl steht [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist];

in welcher weiter

R^4 für den Rest $-X-R^8$ steht, worin

X für Sauerstoff, Schwefel, $-SO-$ oder $-SO_2-$ steht und

R^8 für C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl substituiert ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl

welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist] oder Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Trifluormethylthio substituiert ist], steht;

in welcher weiter

R⁴ für den Rest $\text{-N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^9 \\ \searrow \text{R}^{10} \end{array}$ steht, worin

R⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht und
 R¹⁰ für C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl [welches gegebenenfalls durch eine -SO₂-Brücke unterbrochen ist], Benzyl oder Phenylethyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert sind], Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Trifluormethylthio substituiert ist], Pyrimidyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiert ist], steht, oder
 R⁹ und R¹⁰ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl [welches gegebenenfalls durch eine Sauerstoffbrücke unterbrochen ist], stehen;

in welcher weiter

R⁴ für den Rest $-N \begin{array}{l} \nearrow R^9 \\ \searrow R^{10} \end{array}$ steht, worin

R⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht und
 R¹⁰ für C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl [welches gegebenenfalls durch eine -SO₂-Brücke unterbrochen ist], Benzyl oder Phenylethyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert sind], Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Trifluormethylthio substituiert ist], Pyrimidyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiert ist], steht, oder

R⁹ und R¹⁰ gemeinsam für C₄-C₆-Alkendiyl [welches gegebenenfalls durch eine Sauerstoffbrücke unterbrochen ist], stehen,

in welcher weiter

R⁴ für den Rest $-N=C \begin{array}{l} \nearrow R^{11} \\ \searrow R^{12} \end{array}$ steht, worin

R¹¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht und
 R¹² für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl oder Phenylethyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert sind] oder Phenyl [welches gegebenenfalls

durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluor-methyl, Cyano, Nitro, C_1-C_4 -Alkoxy oder Trifluor-methoxy substituiert ist], steht, oder

R^{11} und R^{12} gemeinsam für C_4-C_6 -Alkandiyl stehen;

in welcher weiter

R^4 für Tri- $(C_1-C_4$ -alkyl)-silyl oder für den Rest $-P \begin{array}{l} (Y)_q \\ || \\ R^{13} \\ \backslash \\ R^{14} \end{array}$

steht, worin

q für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und einzeln für C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiert ist], C_2-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkynyl, Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist], Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist], C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiert ist], C_2-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzyloxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, und/oder Methyl substituiert ist], Phenoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiert ist], C_1-C_4 -Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiert ist], C_2-C_4 -Alkenylthio, Benzylthio, [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist], C_3-C_4 -Alkynylthio, Phenylthio [welches

gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiert ist], Amino, C_1-C_4 -Alkylamino oder Di-(C_1-C_4 -alkyl)-amino stehen, oder zusammen für C_2-C_5 -Alkandioxy, Oxy- C_1-C_3 -alkylamino oder C_1-C_3 -Alkandiamino stehen;

in welcher weiter

R^4 für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano oder C_1-C_4 -Alkoxy substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus steht, welcher 1 bis 3 Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält;

in welcher ferner

M für Wasserstoff, ein Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Mangan-, Eisen-, Cobalt- oder Nickel-äquivalent, einen gegebenenfalls durch C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Chlor substituiert ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl und/oder Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist], substituierten Ammoniumrest oder - für den Fall, daß M an das gleiche Stickstoffatom wie R^2 gebunden ist - auch für C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiert ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl oder Benzyl steht.

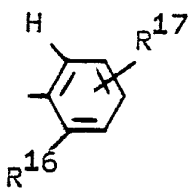
Gegenstand der Erfindung ist vorzugsweise ferner ein Verfahren zur Herstellung von 1 : 1 - Addukten von Verbindungen

der Formel (I) - wie vorausgehend definiert - mit Halogenwasserstoffsäuren, wie Hydrogen-fluorid, -chlorid, -bromid und -iodid, mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, mit gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Alkansulfonsäuren mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder auch Benzol- oder Naphthalinsulfonsäuren, welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert sind.

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), in welcher

(A) R^1 für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

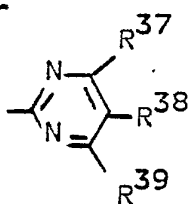
m für die Zahl 2 steht und

R^5 für den Rest  steht, worin

R^{16} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, C_1-C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Phenyl oder C_1-C_2 -Alkoxycarbonyl steht und

R^{17} für Wasserstoff steht;

in welcher weiter

R^2 für den Rest  steht, worin

R^{37} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht,
 R^{38} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Acetyl oder Methoxycarbonyl steht und

R^{39} für C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy oder zusammen mit R^{38} für C_3-C_4 -Alkandiyl steht;

in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin n für die Zahl 2 steht und R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

R^4 für Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, C_3-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzyloxy oder für den Rest

$$\begin{array}{c} R^{93}-C_4- \\ | \\ -N \\ | \\ R_{10} \end{array}$$

steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und

R^{10} für C_1-C_3 -Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Phenylsulfonyl oder p -Toluolsulfonyl steht;

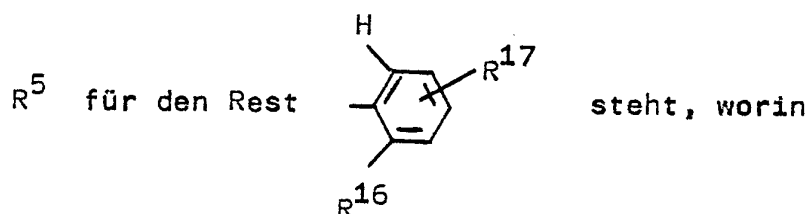
in welcher weiter

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent steht; sowie

- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p -Toluolsulfonsäure;

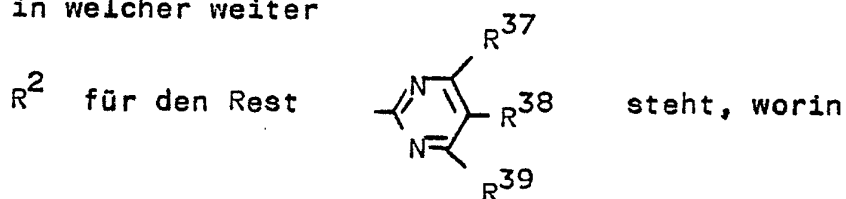
oder in welcher weiter

- (B) R^1 für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin
n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und



- R^{16} und R^{17} für Wasserstoff stehen, oder
 R^{16} für Chlor, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder für Methoxy und
 R^{17} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Cyano, Nitro oder Methoxy steht;

in welcher weiter



- R^{37} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht,
 R^{38} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Acetyl oder Methoxycarbonyl steht und
 R^{39} für C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy oder
 R^{38} und R^{39} zusammen für C_3-C_4 -Alkandiyl stehen,

in welcher weiter

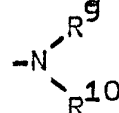
- R^3 für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin
n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und
 R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

R^4 für Hydroxy steht mit der Maßgabe, daß dann wenigstens einer der Reste R^1 und R^3 von Wasserstoff verschieden ist;

in welcher weiter

R^4 für C_1-C_4 -Alkoxy, C_3-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzyloxy oder für den Rest



steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und

R^{10} für C_1-C_3 -Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Phenylsulfonyl oder p-Toluolsulfonyl steht;

in welcher weiter

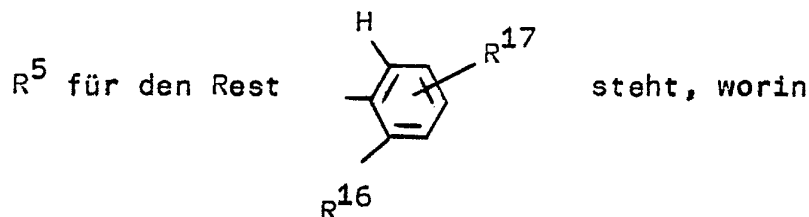
M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent steht, sowie

- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure;

oder in welcher

(C) R^1 für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

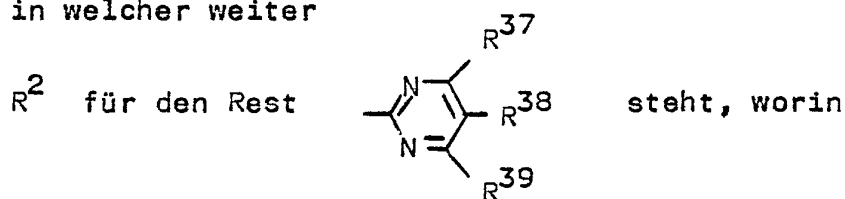
m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und



R^{16} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C_1-C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Phenyl oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyl steht und

R^{17} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C_1-C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy steht,

in welcher weiter



R^{37} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht,

R^{38} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Acetyl oder Methoxycarbonyl steht und

R^{39} für C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy oder R^{38} und R^{39} gemeinsam für C_3-C_4 -Alkandiyl stehen,

in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff steht mit der Maßgabe, daß dann R^1 von Wasserstoff verschieden ist, für gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, für C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkinyl, Benzyl oder für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht; worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

R^4 für gegebenenfalls durch Chlor, Cyano, C_1 - C_3 -Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, für C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkynyl, Benzyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Aminosulfonyl, Hydroxy, Amino, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Trifluormethylthio oder C_1 - C_2 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl steht oder - für den Fall - daß der Rest R^1 von Wasserstoff verschieden ist - auch für Wasserstoff steht;

in welcher weiter

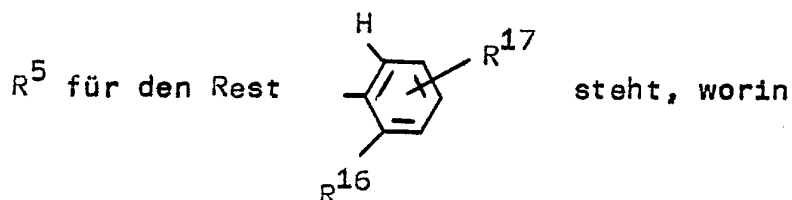
M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent, für C_1 - C_4 -Alkyl-, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)- oder Tri-(C_1 - C_4 -alkyl)-ammonium steht;

sowie - für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorasgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure;

oder in welcher

(D) R^1 für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

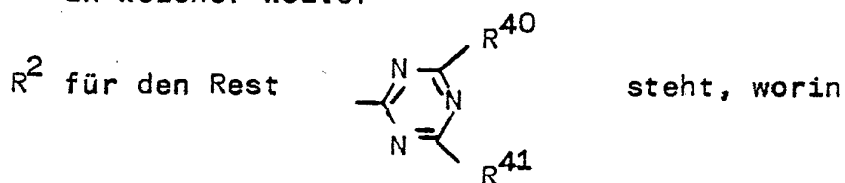
m für die Zahl 2 steht und



R^{16} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluor-methyl, C_1-C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy, Tri-fluormethoxy oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyl steht und

R^{17} für Wasserstoff steht;

in welcher weiter



R^{40} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und
 R^{41} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht;

in welcher weiter

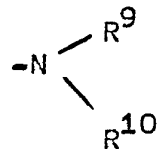
R^3 für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n für die Zahl 2 steht und

R^6 die oben für R^5 insbesondere angegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

R^4 für Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, C_3-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzyloxy oder für den Rest



steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und

R^{10} für C_1-C_3 -Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Phenylsulfonyl oder p-Toluolsulfonyl steht;

in welcher weiter

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent steht; sowie

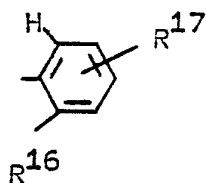
- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure;

oder in welcher

(E) R^1 für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht; worin

m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

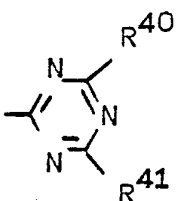
R^5 für den Rest



steht, worin

R^{16} und R^{17} beide für Wasserstoff stehen, oder
 R^{16} für Chlor, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder
 Methoxy und
 R^{17} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl,
 Cyano, Nitro oder Methoxy steht;

in welcher Weiter

R^2 für den Rest  steht, worin

R^{40} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und
 R^{41} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht;

in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht,
 worin

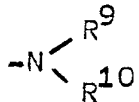
n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angege-
 bene Bedeutung hat;

in welcher weiter

R^4 für Hydroxy steht mit der Maßgabe, daß dann wenigstens
 einer der Reste R^1 und R^3 von Wasserstoff verschieden
 ist;

in welcher weiter

R^4 für C_1-C_4 -Alkoxy, C_3-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzyl-
 oxy oder für den Rest  steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und
 R^{10} für C_1 - C_3 -Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxycarbonyl,
 Phenylsulfonyl oder p-Toluolsulfonyl steht;

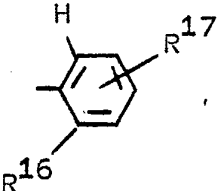
in welcher weiter

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder
 Calcium-äquivalent steht, sowie

- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die
 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbin-
 dungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfon-
 säure und p-Toluolsulfonsäure;

oder in welcher

(F) R^1 für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin
 m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

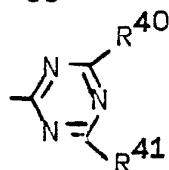
R^5 für den Rest  steht, worin

R^{16} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro,
 Methyl, Trifluormethyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, Difluor-
 methoxy, Trifluormethoxy oder C_1 - C_2 -Alkoxy steht
 und

R^{17} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl,
 Trifluormethyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy oder
 Trifluormethoxy steht,

in welcher weiter

R^2 für den Rest



steht, worin

R^{40} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und
 R^{41} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht;

in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, für C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkynyl, Benzyl oder für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und
 R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat;

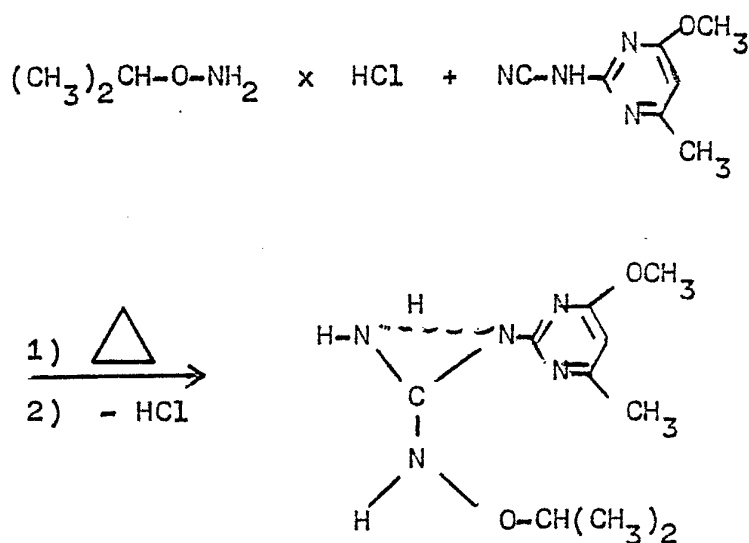
in welcher weiter

R^4 für gegebenenfalls durch Chlor, Cyano, C_1-C_3 -Alkoxy-carbonyl, Hydroxy oder C_1-C_2 -Alkoxy substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, für C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkynyl, Benzyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Aminosulfonyl, Hydroxy, Amino, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Trifluormethylthio oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl steht oder - für den Fall, daß wenigstens einer der Reste R^1 und R^3 von Wasserstoff verschieden ist - auch für Wasserstoff steht;

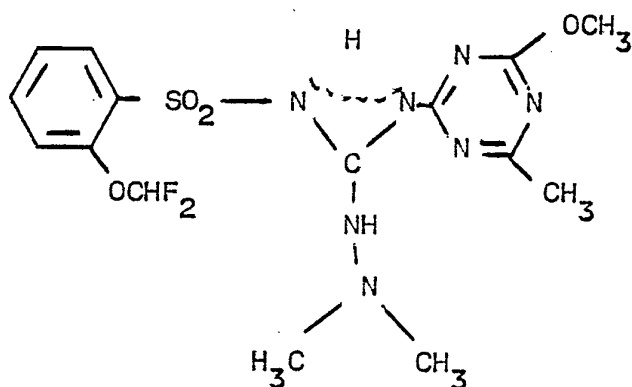
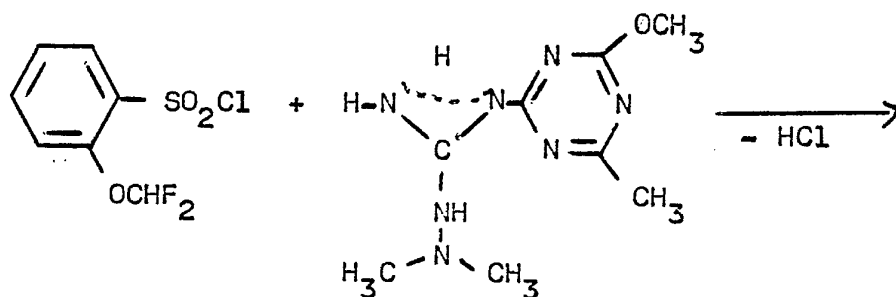
in welcher weiter

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent, für C₁-C₄-Alkyl-, Di-(C₁-C₄-alkyl)- oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium steht; sowie - für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 -Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

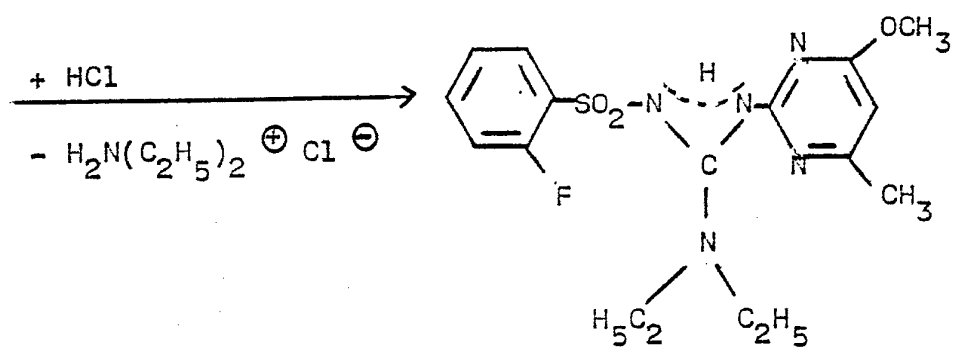
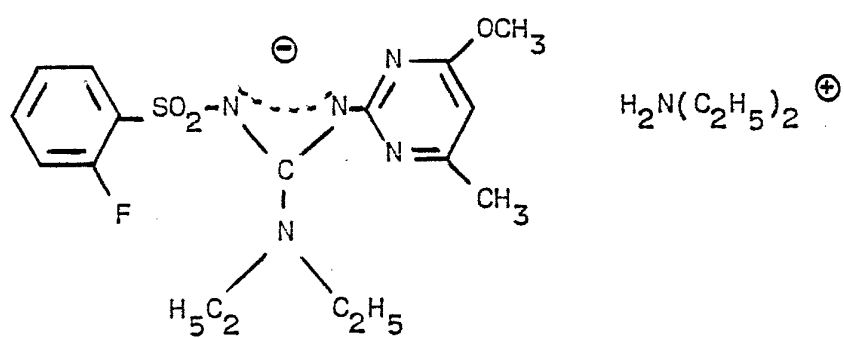
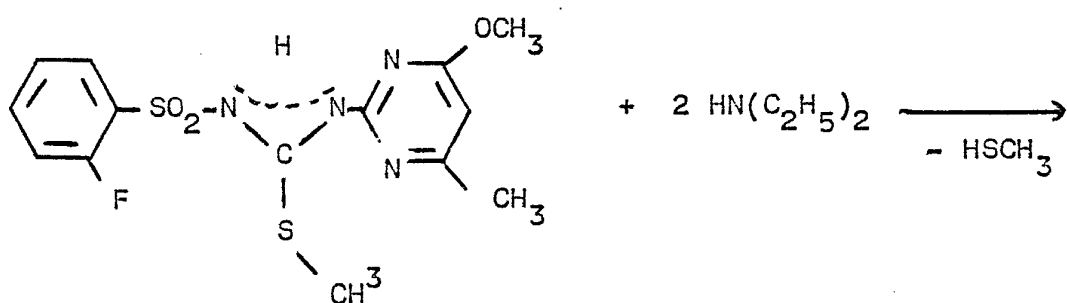
Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (a) O-Isopropyl-hydroxylamin-Hydrochlorid und 2-Cyanamino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden:



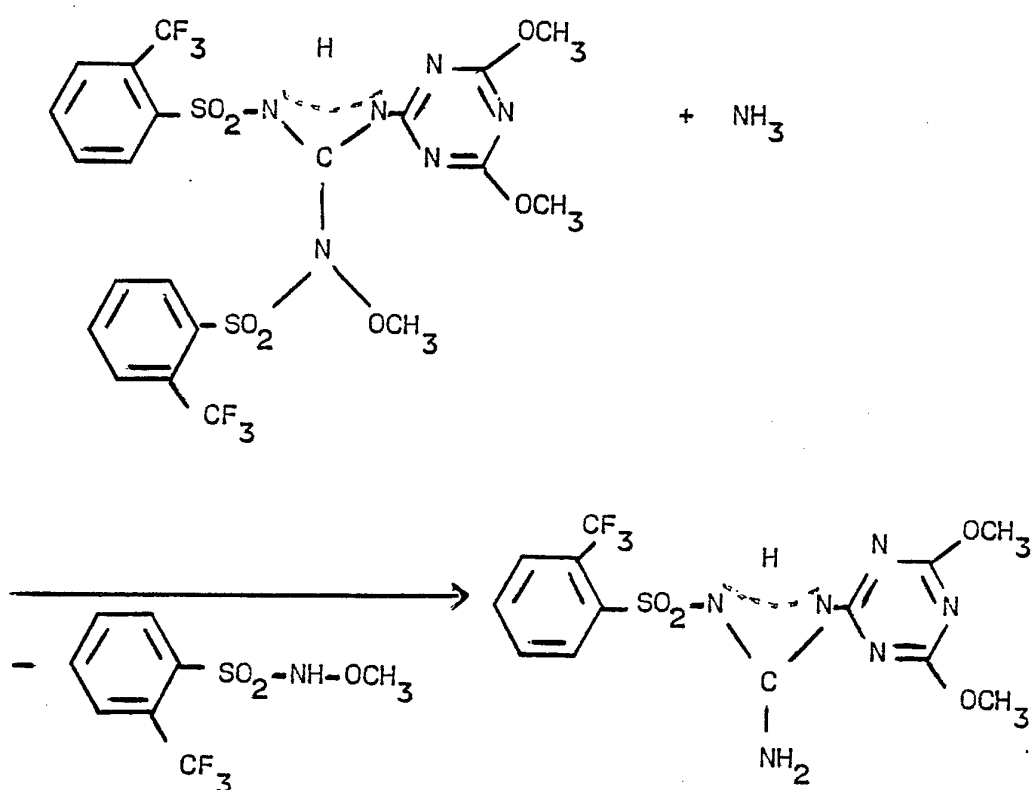
Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (b) 2-Difluormethoxy-benzolsulfonsäurechlorid und N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-N''-dimethylamino-guanidin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



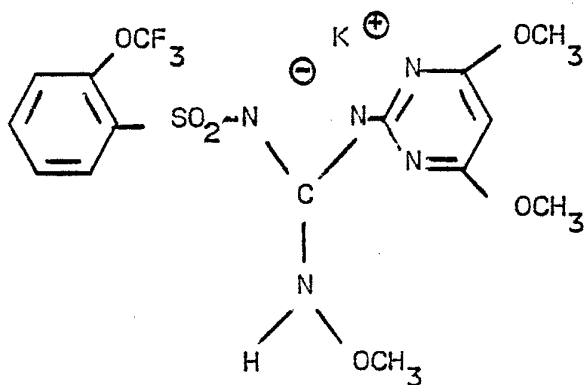
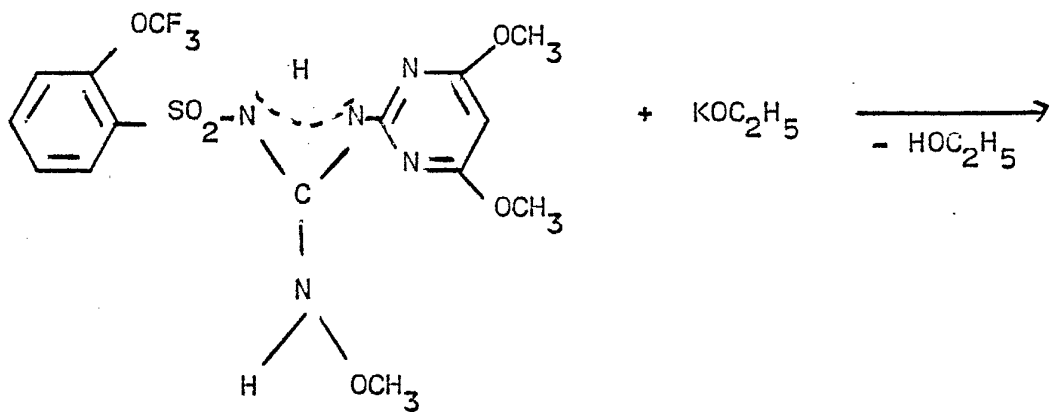
Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (c) N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-fluorbenzyl-sulfonyl)-5-methyl-isothioharnstoff und Diethylamin als Ausgangsstoffe und behandelt das zunächst anfallende Ammoniumsalz mit Salzsäure, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden:



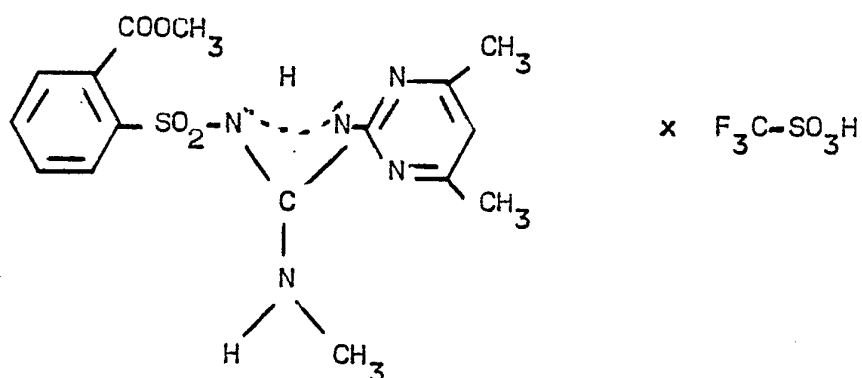
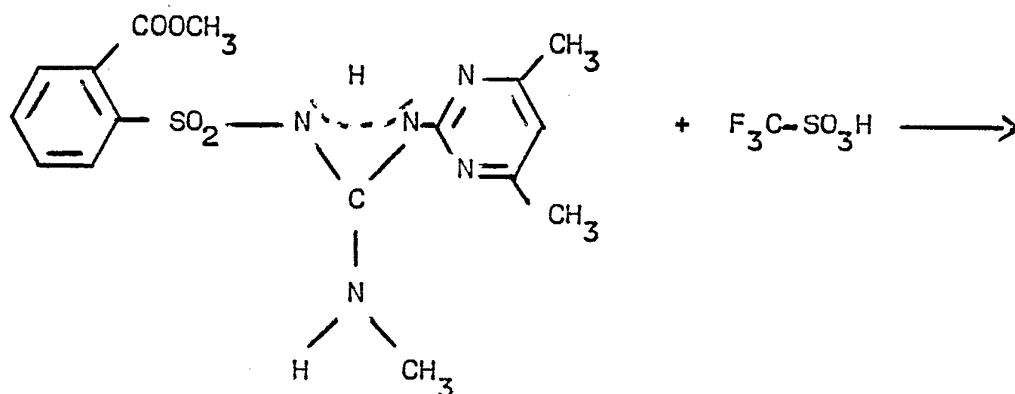
Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (d) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-guanidin und Ammoniak als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (e) N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''''-(2-trifluor-methoxy-benzolsulfonyl)-guanidin und Kaliummethanolat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (f) $N'-(4,6\text{-Dimethyl-pyrimidin-2-yl})-N''\text{-methyl-}N'''\text{-(2-methoxy-carbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin}$ und Trifluormethan-sulfon-säure als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Die als Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante (a) zu verwendenden Cyanoverbindungen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel steht M^1 vorzugsweise für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiert ist], $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkynyl oder Benzyl, insbesondere für Wasserstoff, und R^2 hat vorzugsweise bzw. insbesondere die gleiche Bedeutung, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben ist.

Als Ausgangsstoffe der Formel (II) seien beispielsweise genannt:

2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4,6-dimethoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-ethoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-propoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-iso-propoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-butoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-isobutoxy-pyrimidin, 2-(Cyano-N-methyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin, 2-(Cyano-N-methyl-amino)-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-s-triazin, 2-Cyanamino-4-methoxy-6-methyl-s-triazin, 2-Cyanamino-4,6-dimethoxy-s-triazin, 2-Cyanamino-4-ethoxy-6-methyl-s-triazin, 2-Cyanamino-5-chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin und 2-Cyanamino-4,5,6-trimethyl-pyrimidin.

Die Cyanoverbindungen der Formel (II) sind zum Teil bekannt (vgl. J. Chem. Soc. 1953, 1725-1730). Man erhält die Verbindungen der Formel (II) im wesentlichen nach folgenden zwei Synthesewegen:

- (a¹) allgemein durch Umsetzung von Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Salzen von Cyanamid - wie z. B. Natriumcyanamid oder Calciumcyanamid - mit Halogenverbindungen der Formel (VII)



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und
 Hal^1 für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor, steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Verdünnungsmitteln, wie z. B. Aceton, Acetonitril oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 100 °C, nach Abdestillieren der flüchtigen Komponente und Auflösen des Rückstandes in Wasser können die Cyanoverbindungen der Formel (II) durch Ansäuern, z. B. mit Salzsäure, ausgefällt und durch Absaugen isoliert werden; oder

(a²) für den Fall, daß R² für einen substituierten Pyrimidialrest steht, durch Umsetzung von Cyanoguanidin ('Dicyandiamid') mit β -Dicarbonylverbindungen, wie z. B. Acetylaceton (vgl. J. Chem. Soc. 1953, 1725-1730), Acetessigsäureestern (vgl. J. Prakt. Chem. 77, (1908), 542 und J. Chem. Soc. 1948, 586) oder Malonsäureestern (vgl. DE-PS 158 591).

Die aus Acetessigsäureestern bzw. Malonsäureestern erhaltenen 2-Cyanamino-4-hydroxy-6-methyl- bzw. -4,6-dihydropyrimidine können auf bekannte Weise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie z. B. Dimethyl- oder Diethylsulfat, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z. B. Wasser, Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, Aceton, Dioxan oder Dimethylformamid, und in Gegenwart von Säurebindemitteln, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, in entsprechende 2-Cyanamino-4-alkoxy-6-methyl- bzw. -4,6-dialkoxy-pyrimidine umgewandelt werden. Zur Vermeidung einer N-Alkylierung wird gegebenenfalls mit einem Acylierungsmittel, wie z. B. Acetanhydrid oder Acetylchlorid acyliert und nach der Alkylierung mit wäßrigen Säuren oder Basen wieder entacyliert.

Die Halogenverbindungen der Formel (VII) sind bekannt (vgl. J. Chem. Soc. (C) 1966, 2031; Chem. Pharm. Bull. 11 (1963), 1382-1388; Arch. Pharm. 295 (1962), 649-657).

Die weiter als Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante (a) zu verwendenden Aminoverbindungen der Formel (III) sind weitgehend bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. (vgl. Chem. Pharm. Bull. 15 (1967), 345-349; Bull. Soc. Chem. France 1958, 664; Synthesis 1976, 682).

In Formel (III) hat R^4 vorzugsweise die gleiche Bedeutung, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise angegeben ist, und R^3 steht vorzugsweise für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist], C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl oder Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist].

Insbesondere bevorzugt sind Ausgangsstoffe der Formel (III), in welcher R^4 die gleiche Bedeutung hat, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) als insbesondere bevorzugt angegeben ist und R^3 für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkinyl oder Benzyl steht.

Als Ausgangsstoffe der Formel (III) seien beispielsweise genannt:

Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n- und iso-Propylamin, n-, iso-, sec- und tert.-Butylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Allylamin, Propargylamin, Benzylamin, Anilin, 2-Fluor-, 3-Fluor- und 4-Fluor-anilin, 2-Chlor-, 3-Chlor- und 4-Chlor-anilin, 2-Brom-, 3-Brom- und 4-Brom-anilin, 2-Nitro-, 3-Nitro- und 4-Nitro-anilin, 2-Amino-, 3-Amino- und 4-Amino-benzonitril, 4-Aminobenzolsulfonamid, ortho-, meta- und para-Kresol, ortho-, meta- und para-Phenylendiamin, ortho-, meta- und para-Toluidin, 2-Trifluormethyl-, 3-Trifluormethyl- und 4-Trifluormethyl-anilin, 2-Methoxy-, 3-Methoxy- und 4-Methoxy-anilin, 4-Trifluormethylthio-anilin, 2-Amino- und 4-Amino-benzoesäuremethylester, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin, Diallylamin, Dipropargylamin, Dibenzylamin, N-Methyl-anilin, O-Methylhydroxylamin, O-Ethyl-hydroxylamin, O-Propylhydroxylamin, O-Isopropylhydroxylamin, O-Butyl-hydroxylamin, O-Isobutyl-hydroxylamin, O-Allyl-hydroxylamin, O-Propargylhydroxylamin, O-Benzyl-hydroxylamin, N,O-Dimethyl-hydroxylamin, Methylhydrazin, N,N-Dimethylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, Ethylhydrazin, n- und iso-Propylhydrazin sowie die Hydrochloride dieser Verbindungen; Phenylhydrazin, Acethydrazid, Hydrazinoameisensäuremethylester, Benzolsulfonsäurehydrazid und p-Toluolsulfonsäurehydrazid.

Die bei Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) und den oben unter (b) genannten Bedingungen allgemein definiert. In dieser Formel - soweit sie die als Ausgangsstoffe für Verfahren (b) zu verwendenden Guanidine betrifft - stehen vorzugsweise

- R^1 für Wasserstoff,
 R^3 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist], C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl oder Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist],
M für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiert ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl oder Benzyl und
 R^2 und R^4 haben vorzugsweise die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise angegeben sind.

Als Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante (b) werden insbesondere die Guanidin-Derivate der Formel (I) bevorzugt, in welcher

- R^1 für Wasserstoff steht,
 R^3 für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkinyl oder Benzyl steht,
M für Wasserstoff steht und
 R^2 und R^4 die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Als Beispiele für Guanidin-Derivate der Formel (I), welche beim Herstellungsverfahren (b) als Ausgangsstoffe einzusetzen sind, seien genannt:

N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Propoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Isopropoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Butoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Isobutoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-Methyl-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,5,6-Trimethyl-pyrimidin-2-yl)- und N'-(5-Chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-guanidin, -N''-methylguanidin, -N''-ethylguanidin, -N''-propylguanidin, -N''-isopropylguanidin, -N''-butylguanidin, -N''-isobutylguanidin, -N''-sec.-butylguanidin, -N''-tert.-butylguanidin, -N''-cyclopentylguanidin, -N''-cyclohexylguanidin, -N''-allylguanidin, -N''-propargylguanidin, -N''-benzylguanidin, -N''-phenylguanidin, -N''-(2-fluor-phenyl)-, -(3-fluor-phenyl)- und -(4-fluor-phenyl)-guanidin, -N''-(2-chlor-phenyl)-, -(3-chlor-phenyl)- und -(4-chlor-phenyl)-guanidin, -N''-(2-brom-phenyl)-, -(3-brom-phenyl)- und -(4-brom-phenyl)-guanidin, -N''-(2-nitro-phenyl)-, -(3-nitro-phenyl)- und -(4-nitro-phenyl)-guanidin, -N''-(2-aminophenyl)-, -(3-aminophenyl)- und -(4-aminophenyl)-guanidin, -N''-(2-cyano-phenyl)-, -(3-cyano-phenyl)- und -(4-cyano-phenyl)-guanidin, -N''-(4-amino-sulfonyl-phenyl)-guanidin, -N''-(2-hydroxy-phenyl)-, -(3-hydroxy-phenyl)- und -(4-hydroxy-phenyl)-guanidin, -N''-(2-methyl-phenyl)-, -(3-methyl-phenyl)- und -(4-methyl-phenyl)-guanidin, -N''-(2-trifluormethyl-phenyl)-, -(3-trifluormethyl-phenyl)- und -(4-trifluormethyl-phenyl)-guanidin, -N''-(2-methoxy-phenyl)-, -(3-methoxy-phenyl)- und -(4-

methoxy-phenyl)-guanidin, -N''-(2-trifluormethoxy-phenyl)-
und -(4-trifluormethoxy-phenyl)-guanidin, -N''-(4-trifluor-
methylthio-phenyl)-guanidin, -N''-(2-methoxycarbonylphenyl)-
und -(4-methoxycarbonyl-phenyl)-guanidin, -N'',N''-dimethyl-
guanidin, -N'',N''-diethyl-guanidin, -N'',N''-dipropyl-
guanidin, -N'',N''-diisopropyl-guanidin, -N'',N''-dibutyl-
guanidin, -N'',N''-diisobutyl-guanidin, -N'',N''-dicyclo-
pentyl-guanidin, -N'',N''-dicyclohexyl-guanidin, -N'',N''-
diallyl-guanidin, -N'',N''-dipropargyl-guanidin, -N'',N''-
dibenzyl-guanidin, -N'',methyl-N''-phenyl-guanidin, -N''-
methoxy-guanidin, -N''-ethoxy-guanidin, -N''-propoxy-guanidin,
-N''-isopropoxy-guanidin, -N''-butoxy-guanidin, -N''-iso-
butoxy-guanidin, -N''-allyloxy-guanidin, -N''-propargyloxy-
guanidin, -N''-benzyloxy-guanidin, -N''-methyl-N''-methoxy-
guanidin, -N''-methylamino-guanidin, -N''-dimethylamino-
guanidin, -N''-methyl-N''-methylamino-guanidin, -N''-ethyl-
amino-guanidin, -N''-propylamino-guanidin, -N''-isopropyl-
amino-guanidin, -N''-morpholino-guanidin, -N''-acetamino-
guanidin, -N''-methoxycarbonylamino-guanidin, -N''-benzol-
sulfonylamino-guanidin und -N''-p-toluolsulfonylamino-guani-
din.

Die als Ausgangsstoffe für das Verfahren (b) zu verwenden-
den Guanidin-Derivate der Formel (I) sind weitgehend noch
nicht in der Literatur beschrieben und können nach dem er-
findungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

Die bei Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwen-
denden Halogen-Schwefel-Verbindungen sind durch die Formeln
(IV) und (V) allgemein definiert. In diesen Formeln haben

m, n, R^5 und R^6 vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind, und X^1 und X^2 stehen vorzugsweise bzw. insbesondere bevorzugt für Chlor.

Als Ausgangsstoffe der Formeln (IV) und (V) seien genannt:

2-Chlor-, 2-Fluor-, 2-Brom-, 2-Nitro-, 2-Methyl-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Phenyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Phenoxy-, 2-Methyl-5-chlor-, 2,5-Dichlor- und 2-Chlor-5-trifluormethyl-benzolsulfonsäurechlorid sowie die entsprechenden Sulfensäure- und Sulfinsäure-chloride.

Die Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind zum Teil bekannt (vgl. Chemistry Lett. 1978, 951; EP-PA 23 422, 35 893, 42 731, 44 808, 44 809, 51 466, 64804 und 70 041; US-PS 2 929 820, 4 282 242 und 4 372 778; J. Org. Chem. 33 (1968), 2104).

Man erhält die Verbindungen der Formeln (IV) bzw. (V), in welcher m bzw. n für die Zahl 2 stehen im wesentlichen nach folgenden zwei Synthesemethoden:

(b¹) durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonsäuren R^5-SO_3H bzw. R^6-SO_3H bzw. von deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Salzen mit Halogenierungsmitteln, wie z. B. Phosphor(V)chlorid (Phosphorpentachlorid), Phosphorylchlorid (Phosphoroxychlorid), Thionylchlorid, Phosgen oder Benzotrichlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Pyridin oder Dimethyl-

formamid, und gegebenenfalls unter Verwendung von inerten Verdünnungsmitteln, wie z. B. Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril, Chlorbenzol und/oder Sulfolan bei Temperaturen zwischen -20°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und $+100^{\circ}\text{C}$; nach Verdünnen mit Wasser können die Sulfonsäurechloride - soweit sie kristallin anfallen - durch Absaugen isoliert werden oder durch Extrahieren mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Methylenchlorid, Diethylether oder Hexan, Waschen und Trocknen der Extrakte, Einengen und Umkristallisieren bzw. Destillieren gereinigt werden; oder auch

- (b²) für den Fall, daß X^1 und X^2 für Chlor stehen und R^5 bzw. R^6 für einen aromatischen Rest stehen, auf an sich bekannte Weise (vgl. J. Org. Chem. 25 (1960), 1824; DE-OS 2 308 262 und EP-PA 59 241) durch Umsetzung entsprechender Aminoverbindungen $R^5\text{-NH}_2$ bzw. $R^6\text{-NH}_2$ mit Natriumnitrit und Salzsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Essigsäure, bei Temperaturen zwischen -10°C und $+20^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -5°C und $+10^{\circ}\text{C}$, und anschließend (in situ) mit Schwefeldioxid oder einem Salz der schwefeligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit in Gegenwart einer Kupferverbindung, wie z. B. Kupferchlorid oder Kupfersulfat, als Katalysator bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C , vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C .

Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise erfolgen:
Bei Verdünnen mit Wasser fallen die Sulfonsäurechloride

im allgemeinen kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden. Sie können aber auch aus der wäßrigen Dispersion mit einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Methylenchlorid oder Diethylether, extrahiert, getrocknet und durch Vakuumdestillation gereinigt werden.

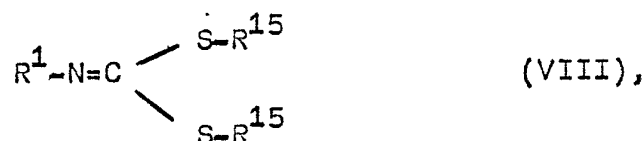
Die bei Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Isothioharnstoffe sind durch die Formel (VI) definiert. In dieser Formel steht R^5 vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl, und R^1 , R^2 und M haben vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (VI) seien genannt:

N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Propoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Isopropoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Butoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Isobutoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,5,6-Trimethyl-pyrimidin-2-yl)-, und N'-(5-Chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, -N''-(2-fluor-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-brom-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-nitro-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-methyl-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,

-N''-(2-methoxy-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-ethoxy-benzol-sulfonyl)-, -N''-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-tri-fluormethyl-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-difluormethoxy-benzol-sulfonyl)-, -N''-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-methyl-5-chlor-benzol-sulfonyl)-, -N''-(2,5-dichlor-benzolsulfonyl)-, und -N''-(2-chlor-5-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff.

Die Isothioharnstoffe der Formel (VI) sind zum Teil bekannt (vgl. EP-PA 5 986). Man erhält diese Verbindungen aufan sich bekannte Weise durch Umsetzung von entsprechenden Isodithio-carbamidsäure-Derivaten der Formel (VIII)



in welcher

R^1 und R^{15} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Amino-hetarenen der Formel (IX)



in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart einer starken, aber schwach nucleophilen Base, wie z. B. Natriumhydrid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Tetra-

hydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C , vorzugsweise zwischen 0°C und $+80^{\circ}\text{C}$. Die Aufarbeitung kann nach üblichen Methoden durchgeführt werden, beispielsweise durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern, z. B. mit Salzsäure, wonach die kristallin anfallenden Produkte der Formel (VI) durch Absaugen isoliert werden können.

Die als Zwischenprodukte benötigten Isodithiocarbonsäure-Derivate sind durch die Formel (VIII) definiert. In dieser Formel haben R^1 und R^{15} vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinitionen für Formel (I) bzw. (VI) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VIII) seien genannt: N-(2-Fluor-benzolsulfonyl)-, N-(2-Chlor-benzolsulfonyl)-, N-(2-Brom-benzolsulfonyl)-, N-(2-Nitro-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Ethoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Phenyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Difluormethoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Phenoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methyl-5-chlor-benzolsulfonyl)-, N-(2,5-Dichlor-benzolsulfonyl)-, und N-(2-Chlor-5-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-S',S''-dimethylisodithiocarbamidsäureester.

Die Isodithiocarbamidsäure-Derivate der Formel (VIII) sind weitgehend noch nicht in der Literatur beschrieben. Man erhält diese Verbindungen auf an sich bekannte Weise (vgl. Chem. Ber. 99 (1966), 2885) durch Umsetzung von Aminoverbindungen

der Formel (X)



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart einer starken Base, wie z. B. Natriumhydroxid, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z. B. Wasser und Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen $-20^{\circ}C$ und $+150^{\circ}C$, vorzugsweise zwischen $0^{\circ}C$ und $100^{\circ}C$, und anschließende Umsetzung (in situ) mit einem Alkylierungsmittel der Formel (XI)



in welcher

R^{15} die oben angegebene Bedeutung hat und Hal^2 für Chlor, Brom oder Iod steht,

bei Temperaturen zwischen $-20^{\circ}C$ und $+150^{\circ}C$, vorzugsweise zwischen $0^{\circ}C$ und $100^{\circ}C$.

Die nach Verdünnen mit Wasser kristallin anfallenden Produkte der Formel (VIII) können durch Absaugen isoliert werden.

In Formel (X) hat R^1 vorzugsweise bzw. insbesondere die gleiche Bedeutung, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben ist.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (X) seien genannt: 2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Nitro-, 2-Methyl-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Phenyl-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Phenoxy-, 2-Methyl-5-chlor-, 2,5-Dichlor- und 2-Chlor-5-trifluor-methyl-benzolsulfonsäureamid.

Die Aminoverbindungen der Formel (X) sind zum Teil bekannt (vgl. EP-PA 23 422, 30 140, 35 893, 44 807, 44 808, 44 809, 51 466, 64 804, 70 041 und 70 802; US-PS 4 372 778).

Man erhält diese Verbindungen auf an sich bekannte Weise durch Umsetzung entsprechender Chlorverbindungen R^1-Cl mit Ammoniak, gegebenenfalls unter Verwendung inerter Verdünnungsmittel, wie z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen $-20^{\circ}C$ und $+100^{\circ}C$, vorzugsweise zwischen $0^{\circ}C$ und $50^{\circ}C$. Die hierbei kristallin anfallenden Produkte der Formel (X) können durch Absaugen isoliert werden.

Beispiele für geeignete Vorprodukte der Formel R^1-Cl und Herstellungsmethoden hierfür sind oben bei der Beschreibung der Ausgangsstoffe für Verfahren (b) aufgeführt.

In Formel (XI) steht R^1 vorzugsweise für C_1-C_4 -Alkyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl und Hal^2 für Chlor, Brom oder Iod.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (XI) seien genannt: Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid und Ethyliodid sowie Benzylchlorid und Benzylbromid.

Die Verbindungen der Formel (XI) sind bekannt.

Die weiter als Zwischenprodukte zu verwendenden Aminohetarene sind durch die Formel (IX) definiert. In dieser Formel steht vorzugsweise bzw. insbesondere R^2 für die gleichen Reste, wie sie im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind und M steht vorzugsweise für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calciumäquivalent insbesondere Wasserstoff.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (IX) seien genannt: 4,6-Dimethyl-, 4,5,6-Trimethyl-, 5-Chlor-4,6-dimethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl-, 4-Propoxy-6-methyl-, 4-Isopropoxy-6-methyl-, 4-Butoxy-6-methyl-, 4-Isobutoxy-6-methyl-, und 4,6-Dimethoxy-2-amino-pyrimidin sowie 4,6-Dimethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl- und 4,6-Dimethoxy-2-amino-s-triazin.

Die Verbindungen der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem. Pharm. Bull., 11 (1963), 1382-1388; US-PS 4 299 960).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoverbindungen sind durch die Formel (III) definiert. Die bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bedeutungen der Formel (III) sind oben im Rahmen der Beschreibung der Ausgangsstoffe für Verfahren (a) aufgeführt.

Die bei Verfahren (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) und die oben unter (d) genannten Bedingungen allgemein definiert.

In Formel (I) - soweit sie die als Ausgangsstoffe für Verfahren (d) zu verwendenden Guanidin-Derivate betrifft - stehen R^1 bzw. R^3 vorzugsweise für die Reste $-S(O)_m-R^5$ bzw. $-S(O)_n-R^6$, worin m und n sowie R^5 und R^6 vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind; ferner haben R^2 , R^4 und M vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Als Beispiele für die als Ausgangsstoffe in Verfahren (d) zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) seien genannt: N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-, -N'',N'''-bis-(2-brom-benzolsulfonyl)-, -N'',N'''-bis-(2-fluor-benzolsulfonyl)-, -N''-N'''-bis-(2-methoxy-benzolsulfonyl)-, -N'',N'''-bis-(2-methyl-benzolsulfonyl)- und -N'',N'''-bis-(2-methoxy-carbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin.

Die als Ausgangsstoffe für Verfahren (d) zu verwendenden Guanidin-Derivate der Formel (I) sind noch nicht in der Literatur beschrieben. Sie können nach dem oben unter (b) beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter als Aus-

gangsstoffe zu verwendenden Aminoverbindungen sind durch die Formel (III) definiert. Die bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bedeutungen von R^3 und R^4 sowie Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind oben im Rahmen der Beschreibung der Ausgangsstoffe für Verfahren (a) aufgeführt.

Die bei Verfahren (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) und die oben unter (c) genannten Bedingungen definiert. In Formel (I) - soweit sie die als Ausgangsstoffe für Verfahren (e) zu verwendenden Guanidin-Derivate betrifft - steht M für Wasserstoff, und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 haben vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Als Beispiele für die als Ausgangsstoffe in Verfahren (e) zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) seien genannt: $N'-(4,6\text{-Dimethyl-pyrimidin-2-yl})-N''\text{-methoxy-}N''',N'''\text{-bis-}(2\text{-fluor-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N''',N'''\text{-bis-}(2\text{-chlor-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N''',N'''\text{-bis-}(2\text{-brom-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N''',N'''\text{-bis-}(2\text{-methoxy-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N''',N'''\text{-bis-}(2\text{-methyl-benzolsulfonyl})\text{-}$ und $-N''',N'''\text{-bis-}(2\text{-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl})\text{-guanidin}$ sowie $N'-(4,6\text{-Dimethyl-pyrimidin-2-yl})-N''\text{-methoxy-}N'''\text{-}(2\text{-fluor-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N'''\text{-}(2\text{-chlor-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N'''\text{-}(2\text{-brom-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N'''\text{-}(2\text{-methyl-benzolsulfonyl})\text{-}$, $-N'''\text{-}(2\text{-methoxy-benzolsulfonyl})\text{-}$ und $-N'''\text{-}(2\text{-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl})\text{-guanidin}$.

Die als Ausgangsstoffe für Verfahren (e) zu verwendenden

Guanidin-Derivate der Formel (I) sind noch nicht in der Literatur beschrieben. Sie können nach den oben unter (a), (b), (c) und (d) beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten werden.

Als Beispiele für die bei Verfahren (e) zu verwendenden Metallhydroxide, -hydride, -alkanolate bzw. metallorganischen Verbindungen seien genannt: Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calcium-hydroxid, Lithium-, Natrium-, und Calcium-hydrid, Natrium-methanolat und -ethanolat, Kalium-methanolat, -ethanolat und Kalium-tert.-butanolat sowie Butyllithium und Isopropylmagnesiumchlorid.

Als Beispiele für die gegebenenfalls bei Verfahren (e) zu verwendenden Amine seien genannt: Isopropylamin, Diisopropylamin, Isobutylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, Diisobutylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Dibenzylamin und Ethyl-diisopropylamin.

Die bei Verfahren (f) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) definiert. In Formel (I) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und M vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind. Beispiele für Verbindungen der Formel (I), welche auch bei Verfahren (f) als Ausgangsstoffe verwendet werden können, sind oben im Rahmen der Beschreibung der Ausgangsstoffe für Verfahren (e) aufgeführt.

Bei Verfahren (f) werden starke Säuren als Ausgangsstoffe

eingesetzt. Vorzugsweise sind dies Halogenwasserstoffsäuren, wie Hydrogenfluorid, Hydrogenchlorid, Hydrogenbromid und Hydrogeniodid, weiter Schwefelsäure und Phosphorsäure oder gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierte Alkansulfonsäuren mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Chlormethansulfonsäure, 2-Chlorethansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure, ferner Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Naphthalin-1-sulfonsäure, Naphthalin-2-sulfonsäure, Naphthalin-1,4-, -1,5-, -1,6-, -2,6- und -2,7-disulfonsäure. Insbesondere bevorzugt sind Salzsäure (Hydrogenchlorid), Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

Verfahren (a) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien in Betracht. Besonders geeignet sind Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n-, iso-, sec- und tert.-Butanol. Ethanol wird als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

Als Säureakzeptoren können praktisch alle üblicherweise verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate, (gegebenenfalls wässriges) Ammoniak, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan und Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (a) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen

arbeitet man zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 120 °C. Verfahren (a) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man je Mol Cyanoverbindung der Formel (II) im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Mol Aminoverbindung der Formel (III) oder deren Hydrochlorid ein.

Die Ausgangsstoffe der Formeln (II) und (III) und gegebenenfalls die Verdünnungsmittel werden im allgemeinen bei Raumtemperatur oder unter leichter Außenkühlung zusammengegeben, und das Reaktionsgemisch wird gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur bis zum Reaktionsende gerührt.

Die Aufarbeitung und Isolierung der neuen Verbindungen der Formel (I) erfolgt nach üblichen Methoden: Man verdünnt - gegebenenfalls nach Abkühlen und gegebenenfalls nach Filtration - die Lösung mit Wasser, oder man engt im Vakuum ein und löst den Rückstand in Wasser und stellt gegebenenfalls - gegebenenfalls nach Filtration - durch Zugabe eines der oben genannten Säureakzeptoren auf einen schwach alkalischen pH-Wert ein. Die Produkte der Formel (I) fallen hierbei kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt.

Als solche kommen praktisch alle inerten organischen, vorzugsweise jedoch aprotisch polare Solventien in Betracht.

Hierzu gehören gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methylenchlorid, Chloroform, Toluol und Chlorbenzol, Nitrile, wie z. B. Acetonitril und Propionsäurenitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,2-Dimethoxyethan, Pyridin und 2-Methyl-5-ethyl-pyridin.

Als Säureakzeptoren können bei Verfahren (b) praktisch alle üblicherweise verwendeten Säurebindemittel eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydride, metallorganische Verbindungen, wie Butyllithium, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Pyridin und 2-Methyl-5-ethyl-pyridin.

Die Reaktionstemperaturen können bei Verfahren (b) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -80°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -30°C und $+50^{\circ}\text{C}$. Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man je Mol Guanidin-Zwischenprodukt der Formel (I) im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Mol Halogen-Schwefel-Verbindung der Formel (IV) bzw. (V) ein.

Die Reaktionskomponenten werden gewöhnlich bei Raumtemperatur oder unter Außenkühlung zusammengegeben, und das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt.

Die Aufarbeitung und Isolierung der neuen Verbindungen erfolgt nach üblichen Methoden: Gegebenenfalls nach Abdestillieren flüchtiger Komponenten wird mit Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Methylenchlorid, Chloroform oder Toluol, geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingengt. Die im Rückstand verbleibenden Produkte der Formel (I) werden durch Digerieren mit organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Diethylether, Essigester, Ethanol oder Isopropanol zur Kristallisation gebracht und gegebenenfalls durch Umkristallisieren gereinigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol, Ether, wie z. B. Diisopropyl- und Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan und Diglycoldimethylether (Diglyme), Nitrile, wie z. B. Acetonitril und Propionsäurenitril, sowie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Als Säureakzeptoren können bei Verfahren (c) Säurebindemittel eingesetzt werden, welche in ihren nucleophilen Eigenschaften nicht nennenswert mit den Aminoverbindungen der Formel (III) konkurrieren. Als solche seien Alkalimetall- und Erdalkalimetall-carbonate, wie z. B. Kaliumcarbonat und Calcium-

carbonat, tertiäre Amine, wie z. B. Triethylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dimethylbenzylamin, sowie Stickstoffheterocyclen, wie z. B. Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO) und Diazabicycloundecen (DBU) genannt.

Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (c) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 °C und 200 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 120 °C. Verfahren (c) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man je Mol Isothioharnstoff der Formel (VI) im allgemeinen zwischen 1 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Mol Aminoverbindung der Formel (III) oder deren Hydrochlorid ein.

Im allgemeinen werden die Isothioharnstoffe der Formel (VI) und das Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur vorgelegt und die Aminoverbindungen der Formel (III) bzw. deren Hydrochloride und geeignete Säureakzeptoren zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird dann im allgemeinen bei erhöhter Temperatur bis zum Reaktionsende gerührt. Die Produkte der Formel (I) fallen gewöhnlich beim Abkühlen in kristalliner Form an und können durch Absaugen isoliert werden. Soweit die Produkte der Formel (I) als Ammoniumsalze anfallen, können daraus nach Auflösen in Wasser durch Ansäuern, z. B. mit Salzsäure oder Schwefelsäure die korrespondierenden Säuren (M=H) hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche

kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls zusätzlich auch Wasser in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan, Ester, wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile, wie z. B. Acetonitril oder Propionsäurenitril, sowie Dimethylformamid und Wasser.

Als Säureakzeptoren können bei Verfahren (d) Säurebindemittel eingesetzt werden, welche in ihren nucleophilen Eigenschaften nicht nennenswert mit den Aminoverbindungen der Formel (III) konkurrieren.

Als solche seien Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate, wie z. B. Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, tertiäre Amine, wie z. B. Triethylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dimethylbenzylamin sowie Stickstoffheterocyclen, wie z. B. Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO) und Diazabicycloundecen (DBU) genannt.

Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (d) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 100 °C. Verfahren (d) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man je Mol Guanidin-Zwischenprodukt der Formel (I) im allgemeinen zwischen 1 und 10 Mol, vorzugsweise zwischen 2 und 5 Mol Aminoverbindung der Formel (III) oder deren Hydrochlorid ein.

Im allgemeinen werden die Guanidin-Derivate der Formel (I) und das Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur oder unter leichtem Kühlen vorgelegt und die Aminoverbindung der Formel (III) bzw. deren Hydrochlorid und geeignete Säureakzeptoren zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird dann im allgemeinen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis zum Reaktionsende gerührt.

Die Aufarbeitung kann nach üblichen Methoden durchgeführt werden. Soweit die Produkte der Formel (I) aus dem Reaktionsgemisch kristallin anfallen, können sie durch Absaugen isoliert werden. Anderenfalls wird - gegebenenfalls nach Einengen - mit Wasser verdünnt und mit einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Methylenchlorid, extrahiert. Durch Waschen der Extraktionslösung mit Wasser, Trocknen, Filtrieren, Einengen des Filtrats und Umkristallisieren des Rückstandes können die Produkte der Formel (I) in reiner Form erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Alkohole, wie z. B. Ethanol, n- und iso-Propanol, Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan, Ester, wie z. B. Essigsäuremethylester und -ethylester sowie Nitrile, wie z. B. Acetonitril.

Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (e) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen

arbeitet man zwischen -20°C und $+50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C . Verfahren (e) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man je Mol Guanidin-Derivat der Formel (I) im allgemeinen zwischen 0,9 und 1,2 Mol, vorzugsweise zwischen 0,95 und 1,1 Mol Metallverbindung bzw. Amin ein.

Im allgemeinen werden die Guanidin-Derivate der Formel (I) und das Verdünnungsmittel vorgelegt und - gegebenenfalls unter leichter Außenkühlung - die Metallverbindung bzw. das Amin - gegebenenfalls im Verdünnungsmittel gelöst - zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt. Die salzartigen Produkte der Formel (I) fallen im allgemeinen kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan, sowie Ester, wie Essigsäuremethylester und -ethylester.

Soweit die als Ausgangsstoffe verwendeten Säuren in wäßriger Lösung eingesetzt werden, kann vorteilhaft auch Essigsäureanhydrid als Verdünnungsmittel verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (f) innerhalb

eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und $+50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C . Verfahren (f) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) setzt man je Mol Guanidin-Derivat der Formel (I) im allgemeinen zwischen 1 und 10 Mol, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5 Mol einer starken Säure ein.

Im allgemeinen werden die Guanidin-Derivate der Formel (I) und das Verdünnungsmittel vorgelegt und - gegebenenfalls unter leichter Außenkühlung - die starke Säure zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt. Die 1 : 1 - Addukte fallen im allgemeinen kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defoliantes, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel, aber auch als Pflanzenwachstumsregulatoren verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide oder als Pflanzenwachstumsregulatoren wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

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

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

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

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

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und

Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe greifen auch in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb wie bereits angegeben, unter bestimmten Voraussetzungen als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünschter Weise beeinflussen.

Pflanzenwuchsregulierende Stoffe können zum Beispiel zur Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen eingesetzt werden. Eine derartige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem Interesse, denn dadurch kann die Häufigkeit der Grasschnitte in Ziergärten, Park- und Sportanlagen, an Straßenrändern, auf Flughäfen oder in Obstanlagen reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und holzigen Pflanzen an Straßenrändern und in der Nähe von Pipelines oder Überlandleitungen

oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Zuwachs der Pflanzen unerwünscht ist.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums von Getreide. Hierdurch wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt. Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt. Die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Halmverkürzung und Halmverstärkung erlaubt es, höhere Düngermengen auszubringen, um den Ertrag zu steigern, ohne daß die Gefahr besteht, daß das Getreide lagert.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung, so daß Mehrerträge, bezogen auf die Bodenfläche, erzielt werden können. Ein Vorteil der so erzielten kleineren Pflanzen ist auch, daß die Kultur leichter bearbeitet und beerntet werden kann.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen kann auch dadurch zu Ertragssteigerungen führen, daß die Nährstoffe und Assimilate in stärkerem Maße der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen als den vegetativen Pflanzenteilen.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich häufig auch eine Förderung des vegetativen Wachstums erzielen. Dies ist von großem Nutzen, wenn die vegetativen Pflanzenteile geerntet werden. Eine Förderung des vegetativen Wachstums kann aber auch gleichzeitig zu einer Förderung des generativen Wachstums

führen, dadurch, daß mehr Assimilate gebildet werden, so daß mehr oder größere Früchte entstehen.

Ertragssteigerungen können in manchen Fällen durch einen Eingriff in den pflanzlichen Stoffwechsel erreicht werden, ohne daß sich Änderungen des vegetativen Wachstums bemerkbar machen. Ferner kann mit Wachstumsregulatoren eine Veränderung der Zusammensetzung der Pflanzen erreicht werden, was wiederum zu einer Qualitätsverbesserung der Ernteprodukte führen kann. So ist es beispielsweise möglich, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr, Ananas sowie in Zitrusfrüchten zu erhöhen oder den Proteingehalt in Soja oder Getreide zu steigern. Auch ist es beispielsweise möglich, den Abbau erwünschter Inhaltsstoffe, wie z. B. Zucker in Zuckerrüben oder Zuckerrohr, mit Wachstumsregulatoren vor oder nach der Ernte zu hemmen. Außerdem läßt sich die Produktion oder der Abfluß von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen positiv beeinflussen. Als Beispiel sei die Stimulierung des Latexflusses bei Gummibäumen genannt.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zur Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflusst werden. Auch kann eine Sterilität des Pollens erzeugt werden, was bei der Züchtung und Herstellung von Hybridsaatgut eine große Bedeutung hat.

Durch den Einsatz von Wachstumsregulatoren läßt sich die Verzweigung der Pflanzen steuern. Einerseits kann durch Brechen der Apikaldominanz die Entwicklung von Seitentrieben gefördert werden, was besonders im Zierpflanzenbau auch in

Verbindung mit einer Wuchshemmung sehr erwünscht sein, kann. Andererseits ist es aber auch möglich, das Wachstum der Seitentriebe zu hemmen. Für diese Wirkung besteht z. B. großes Interesse im Tabakanbau oder bei der Anpflanzung von Tomaten.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle, ist aber auch in anderen Kulturen wie z. B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen herabzusetzen.

Ebenso läßt sich mit Wachstumsregulatoren der Fruchtfall steuern. Einerseits kann ein vorzeitiger Fruchtfall verhindert werden. Andererseits kann aber auch der Fruchtfall oder sogar das Abfallen der Blüten bis zu einem gewünschten Maße gefördert werden ("Ausdünnung"), um die Alternanz zu brechen. Unter Alternanz versteht man die Eigenart einiger Obstarten, endogen bedingt von Jahr zu Jahr sehr unterschiedliche Erträge zu bringen. Schließlich ist es möglich, mit Wachstumsregulatoren zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderlichen Kräfte zu reduzieren, um eine mechanische Beerntung zu ermöglichen oder eine manuelle Beerntung zu erleichtern.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich ferner eine Beschleunigung

oder auch Verzögerung der Reife des Erntegutes vor oder nach der Ernte erreichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen läßt. Weiterhin können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Fruchtausfärbung verbessern. Darüber hinaus kann mit Wachstumsregulatoren auch eine zeitliche Konzentrierung der Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß z. B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann ferner die Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen beeinflusst werden, so daß die Pflanzen, wie z. B. Ananas oder Zierpflanzen in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Bereitschaft zeigen. Eine Verzögerung des Austriebes von Knospen oder der Keimung von Samen mit Hilfe von Wachstumsregulatoren kann in frostgefährdeten Gebieten erwünscht sein, um Schädigungen durch Spätfröste zu vermeiden.

Schließlich kann mit Wachstumsregulatoren eine Resistenz der Pflanzen gegen Frost, Trockenheit oder hohen Salzgehalt des Bodens induziert werden. Hierdurch wird die Kultivierung von Pflanzen in Gebieten möglich, die hierzu normalerweise ungeeignet sind.

Die Wirkstoffe können in den üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver,

Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisper-

se Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylaryl polyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

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

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

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen

in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z. B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Anwendung wird vorzugsweise vor dem Auflaufen der Pflanzen, also im pre-emergence-Verfahren, vorgenommen. Sie können auch

vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden..

Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in größeren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 10 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

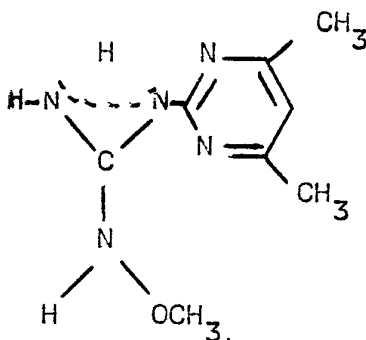
Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung der Wachstumsregulatoren in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Ausführungsbeispiel

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

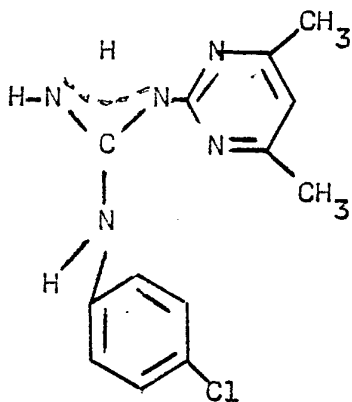


(Verfahren a)

Eine Mischung aus 109 g (0,67 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid, 99 g (0,67 Mol) 2-Cyanamino-4,6-dimethylpyrimidin und 600 ml Ethanol wird 7 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird der Alkohol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und diese Lösung zu 100 ml konzentriertem Ammoniak gegeben. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Man erhält 71,8 g (55 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin vom Schmelzpunkt 134 °C bis 136 °C.

Beispiel 2:

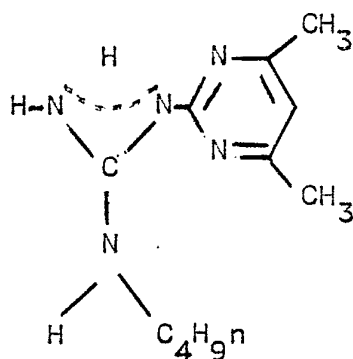


(Verfahren a)

Eine Mischung aus 7,7 g (0,06 Mol) 4-Chloranilin-Hydrochlorid, 7,4 g (0,05 Mol) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin und 150 ml Ethanol wird 15 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 150 ml Wasser verdünnt und mit 2 n Natronlauge alkalisch gestellt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt.

Man erhält 8,3 g (60 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(4-chlorphenyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 203 °C.

Beispiel 3:



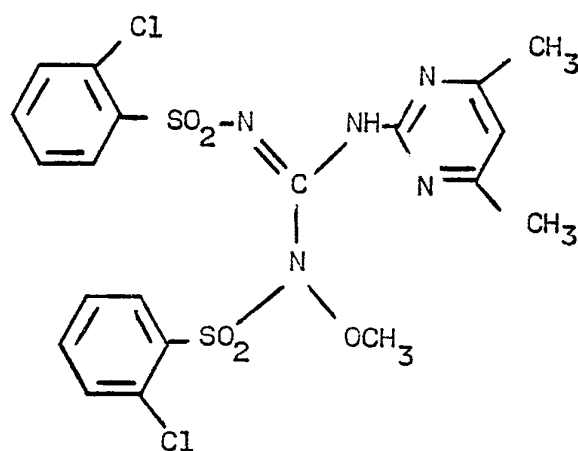
(Verfahren a)

45 g (0,65 Mol) n-Butylamin werden zu einer Lösung von 45 g (0,3 Mol) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin in 300 ml Ethanol tropfenweise gegeben, und das Gemisch wird 15 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat mit ca. 1,5 l Wasser ver-

setzt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt.

Man erhält 59,5 g (96 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-butyl-guanidin vom Schmelzpunkt 185 °C.

Beispiel 4:



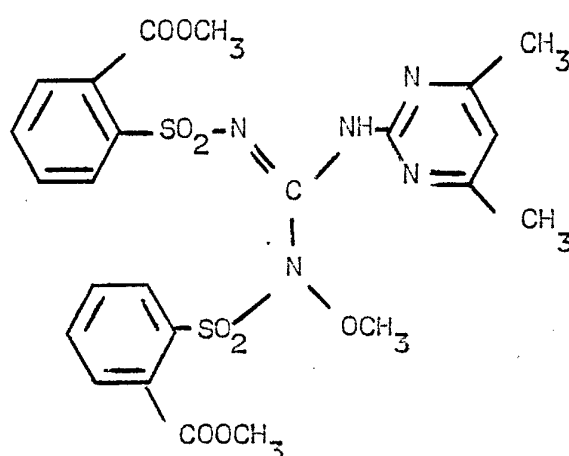
(Verfahren b)

Eine Mischung aus 29,4 g (0,15 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin, 63,6 g (0,3 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid und 150 ml Pyridin wird 2 Tage bei 20 °C gerührt. Nach weitgehendem Abdestillieren des Pyridins im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und mit 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird durch Digerieren mit Ethanol zur Kristallisation gebracht.

Man erhält 41,2 g (51 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzol-sulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 164 °C bis 166 °C.

Die obige Strukturformel gilt für den kristallinen Zustand und wird durch Röntgen-Struktur-Analyse bewiesen. Weitere spektroskopische Daten (IR, ^1H - und ^{13}C -NMR) sowie die Elementaranalyse sind in Einklang mit dieser Strukturzuordnung.

Beispiel 5:



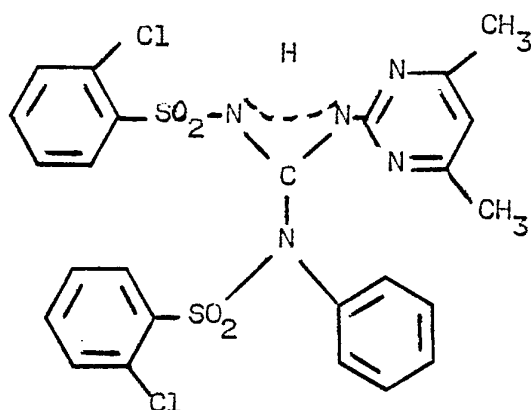
(Verfahren b)

113 g (0,48 Mol) 2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonsäurechlorid werden zu einer auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Mischung aus 35,1 g (0,18 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxyguanidin und 160 ml Pyridin gegeben und das Reaktionsgemisch bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei Tage gerührt. Nach weitgehendem Abdestillieren des Pyridins im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und mit 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird durch Digerieren mit Isopropanol zur Kristallisation gebracht.

Man erhält 59 g (55 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzol-sulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 165 °C.

Die obige Strukturformel gilt für den kristallinen Zustand und wurde durch Röntgen-Struktur-Analyse bewiesen. Weitere spektroskopische Daten (IR, ^1H - und ^{13}C -NMR) sowie die Elementaranalyse sind in Einklang mit dieser Strukturzuordnung.

Beispiel 6:



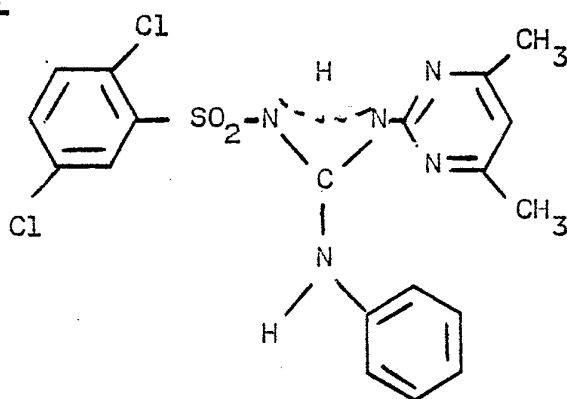
(Verfahren b)

21,2 g (0,1 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden bei 20 °C zu einer Mischung aus 12,1 g (0,05 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-guanidin, 10,5 g (0,1 Mol) Triethylamin und 100 ml Chloroform tropfenweise gegeben, und das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und eingeengt. Der Rückstand wird in Ethanol suspendiert, die Suspension filtriert, das

Filtrat eingeeengt und der Rückstand durch Digerieren mit Essigsäureethylester zur Kristallisation gebracht.

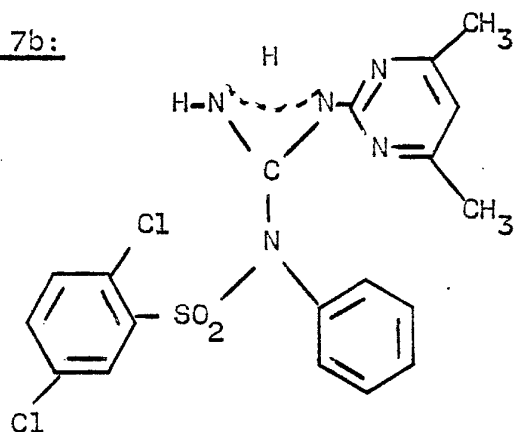
Man erhält 6,6 g (22 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N''',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 120 °C.

Beispiel 7a:



und

Beispiel 7b:



(Verfahren b)

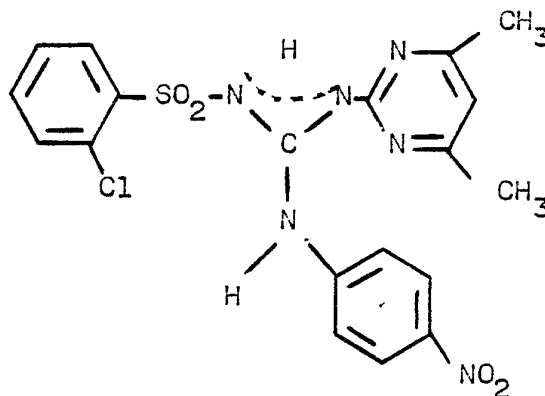
12,2 g (0,05 Mol) 2,5-Dichlor-benzolsulfonsäurechlorid werden bei 0 °C bis 10 °C zu einer Mischung aus 12,1 g (0,05Mol)

N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-guanidin,
5,1 g (0,05 Mol) Triethylamin und 150 ml Chloroform gegeben, und das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20 °C gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml 5%iger Salzsäure gewaschen, eingeengt, der Rückstand mit Ethanol digeriert und abgesaugt.

Man erhält 3,5 g (16 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N'''-(2,5-dichlor-benzolsulfonyl)-guanidin (7a) vom Schmelzpunkt 188 °C.

Das aus der Mutterlauge allmählich auskristallisierende Produkt wurde nach einigen Tagen durch Absaugen isoliert. Man erhielt 1,8 g (8 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N'''-(2,5-dichlor-benzolsulfonyl)-guanidin (7b) vom Schmelzpunkt 153 °C.

Beispiel 8:



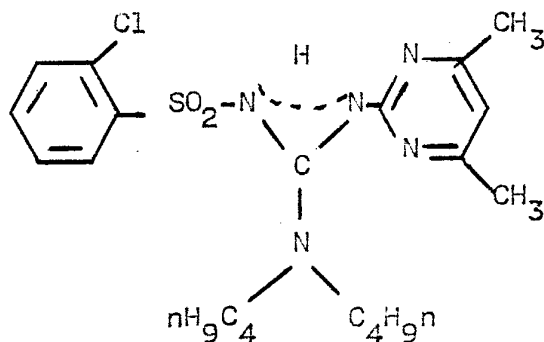
(Verfahren b)

1,6 g (0,055 Mol) 80%iges Natriumhydrid werden bei 20 °C bis 30 °C zu einer Lösung von 14,3 g (0,05 Mol) N'-(4,6-

Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(4-nitrophenyl)-guanidin in 150 ml Dimethylformamid portionsweise gegeben, und das Gemisch wird 15 Stunden bei 20 °C gerührt. Dann werden 10,6 g (0,05 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid zugetropft und das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei 20 °C gerührt. Anschließend werden 500 ml 5%ige Salzsäure dazugegeben. Das kristallin angefallene Produkt wird abgesaugt.

Man erhält 9,4 g (41 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(4-nitrophenyl)-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 220 °C.

Beispiel 9:

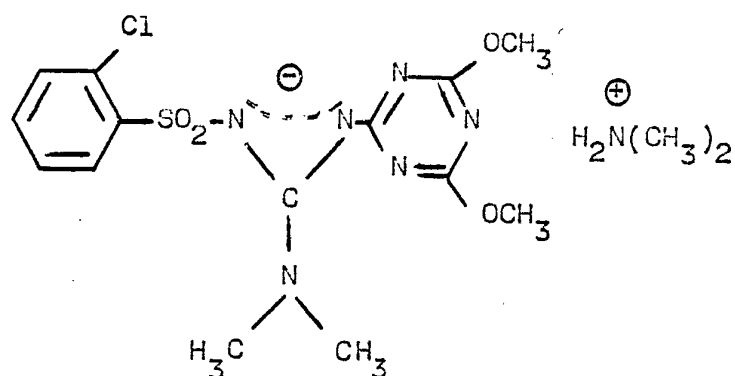


(Verfahren b)

5,3 g (0,025 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden bei 20 °C zu einer Mischung aus 7,3 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'',N'''-dibutyl-guanidin und 5,3 g (0,05 Mol) Triethylamin getropft. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20 °C gerührt, dann mit 100 ml 5%iger Salzsäure gewaschen und eingeeengt. Der Rückstand wird durch Digerieren mit Ethanol zur Kristallisation gebracht.

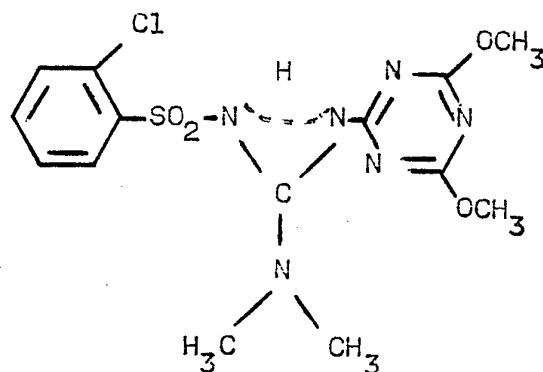
Man erhält 1,8 g (16 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'',N'''-dibutyl-N''''-(2-chlor-benzol-sulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 150 °C.

Beispiel 10a:



und

Beispiel 10b:



(Verfahren c)

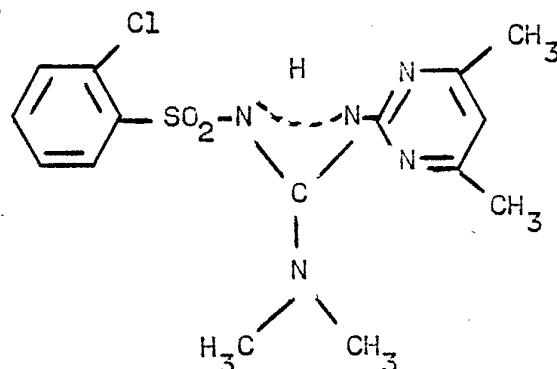
4,5 g (0,1 Mol) Dimethylamin werden bei 25 °C bis 35 °C in ein Gemisch aus 15 g (0,037 Mol) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff und 100 ml Dioxan eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird dann eine Stunde bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 12,1 g (73 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N'',N'''-dimethyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin-dimethyl-ammoniumsalz (10a) vom Schmelzpunkt 162 °C.

Das Ammoniumsalz (10a) wird in 20 ml Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 4 g (28 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N'',N'''-dimethyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin (10b) vom Schmelzpunkt 185 °C.

Beispiel 11:

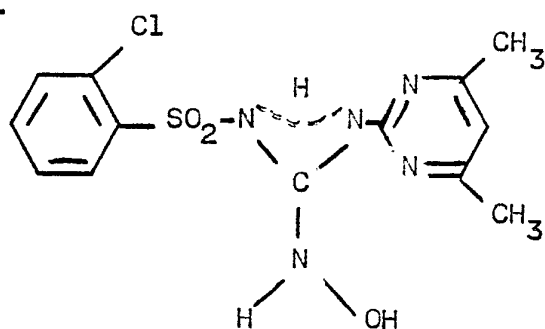


(Verfahren d)

Eine Mischung aus 5,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin (4), 1,5 g (0,025 Mol) N,N-Dimethyl-hydrazin, 20 ml Ethanol und 10 ml Wasser werden 15 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 2,5 g (65 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-dimethylamino-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 176 °C.

Beispiel 12:

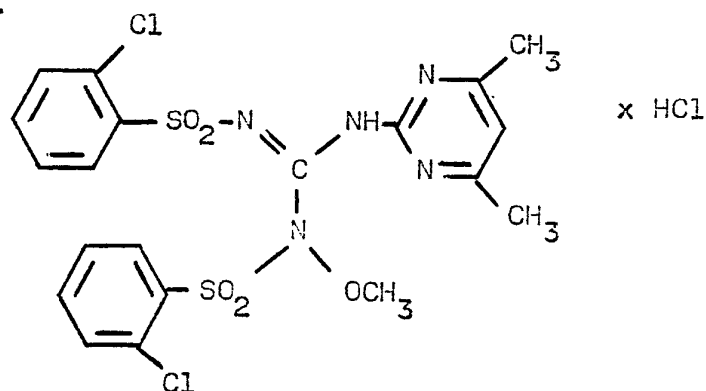


(Verfahren d)

Eine Mischung aus 5,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin (4), 2,1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid (0,03 Mol), 30 ml Ethanol und 5 ml Wasser sowie 3,0 g (0,03 Mol) Triethylamin werden 6 Stunden bei 20 °C gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 2,7 g (76 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-hydroxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 139 °C.

Beispiel 14:

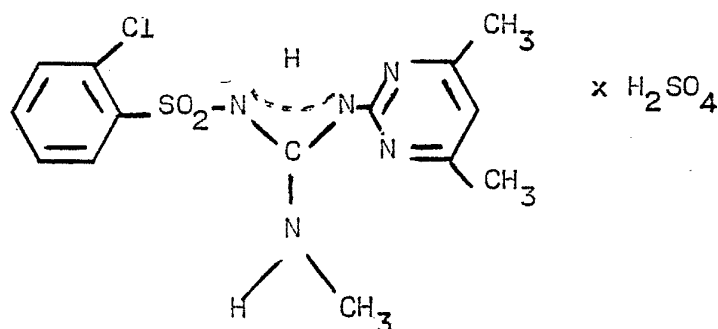


(Verfahren f)

5 ml konzentrierte Salzsäure (0,05 Mol) werden bei 20 °C zu einer Mischung aus 5,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin und 25 ml Acetanhydrid gegeben (exotherme Reaktion), und das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 4,3 g (74 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin-Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 142 °C.

Beispiel 15:



(Verfahren f)

Eine Mischung aus 3,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin, 25 ml Isopropanol und 4,9 g (0,05 Mol) konzentrierter Schwefelsäure wird bei 20 °C 6 Stunden gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 3,1 g (64 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin-Dihydrogensulfat vom Schmelzpunkt 162 °C.

Nach den in den vorausgehenden Beispielen exemplarisch beschriebenen Verfahren konnten die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Verbindungen, der Formel (I) hergestellt werden.

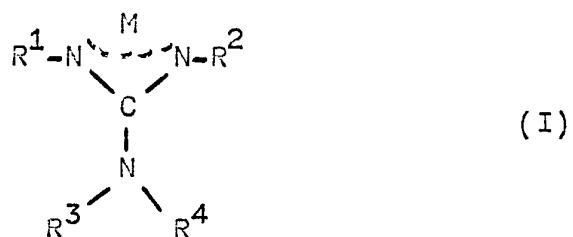


Tabelle 1:

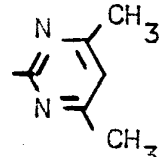
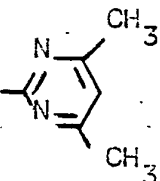
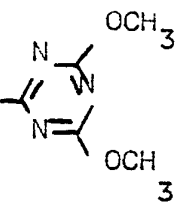
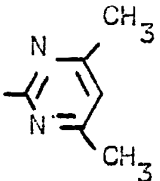
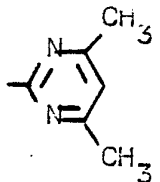
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
16	H		H	-OC ₂ H ₅	H	66
17	H		H	-OCH ₂ - 	H	77
18	H		H		H	
19	H		H	-CH ₃	H	240
20	H		H	-C ₂ H ₅	H	184

Tabelle 1 - Fortsetzung

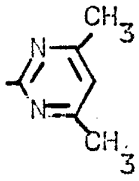
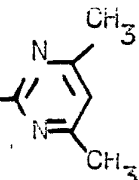
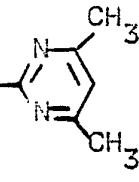
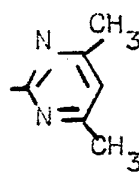
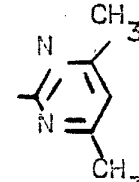
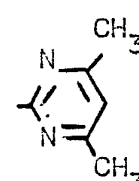
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
21	H		H	-CH(CH ₃) ₂	H	213
22	H		H	H	H	240
23	H		-C ₄ H ₉ n	-C ₄ H ₉ n	H	88
24	H		H	-CH ₂ - 	H	197
25	H		H	-N(CH ₃) ₂	H	149
26	H		H		H	207

Tabelle 1 - Fortsetzung

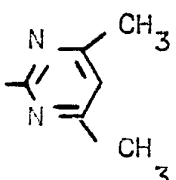
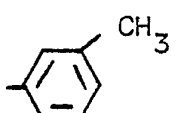
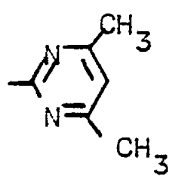
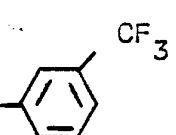
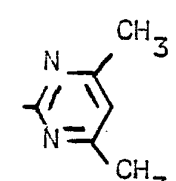
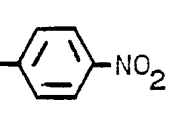
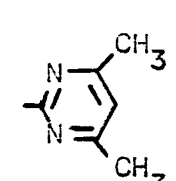
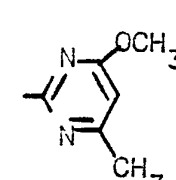
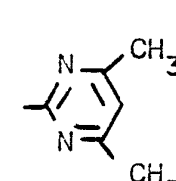
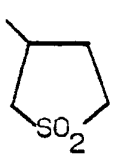
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
27	H		H		H	182
28	H		H		H	138
29	H		H		H	232
30	H		CH ₃		H	197
31	H		H		-CH ₃	208
32	H		H		H	205

Tabelle 1 - Fortsetzung

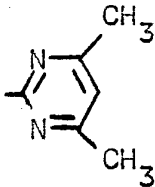
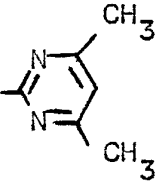
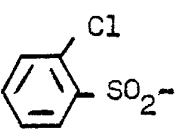
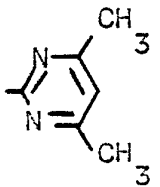
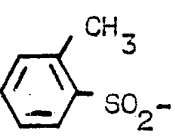
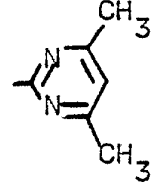
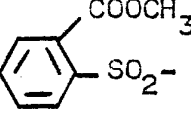
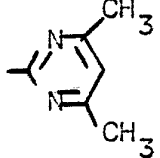
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
33	H		H	 SO ₂ NH ₂	H	
34	H		H	-OCH ₃	-CH ₃	
35			H		H	196
36			H		H	
37			H		H	

Tabelle 1 - Fortsetzung

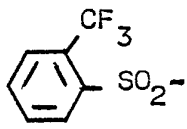
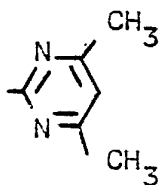
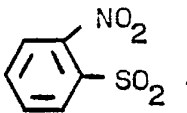
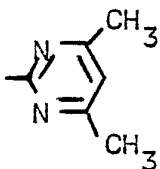
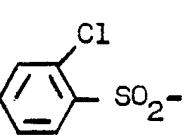
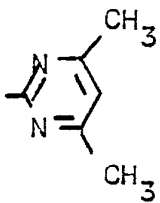
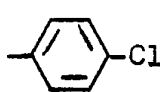
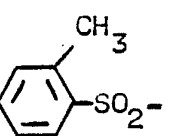
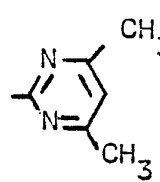
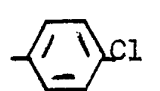
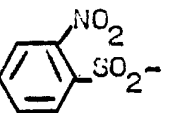
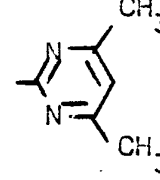
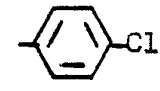
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
38			H		H	
39			H		H	
40			H		H	212
41			H		H	208
42			H		H	255

Tabelle 1 - Fortsetzung

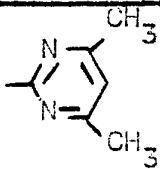
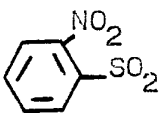
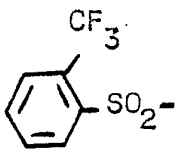
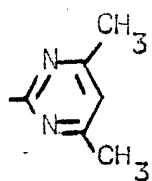
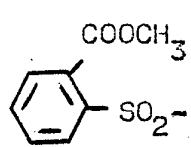
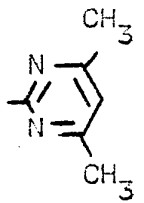
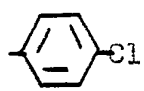
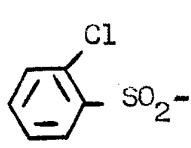
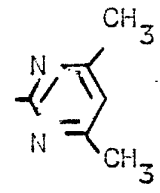
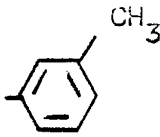
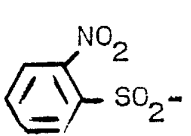
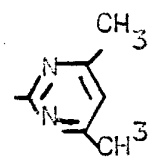
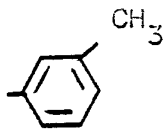
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
43	H				H	103
44			H		H	212
45			H		H	248
46			H		H	178
47			H		H	231

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
48			H		H	165
49			H		H	188
50			H		H	139
51			H		H	139
52			H		H	191

Tabelle 1 - Fortsetzung

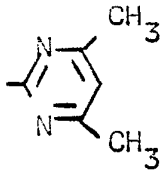
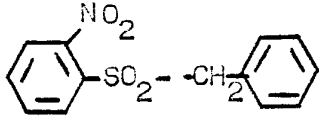
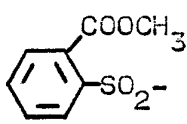
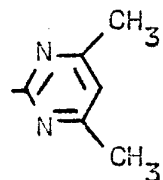
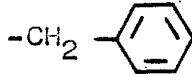
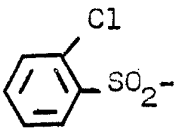
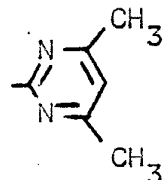
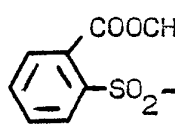
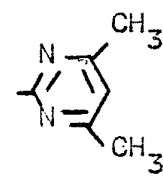
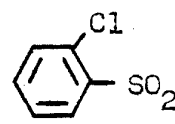
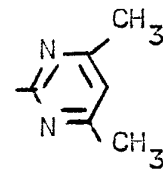
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
53	H				H	168
54			H		H	150
55			H	$-C_4H_9^n$	H	103
56			H	$-C_4H_9^n$	H	
57			$-C_4H_9^n$	$-C_4H_9^n$	H	150

Tabelle 1 - Fortsetzung

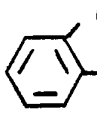
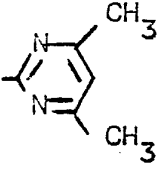
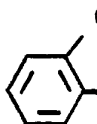
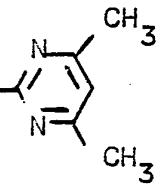
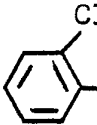
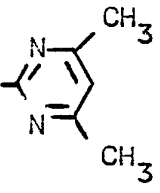
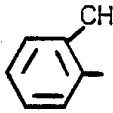
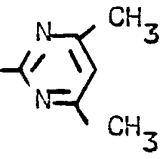
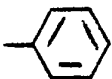
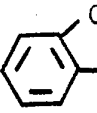
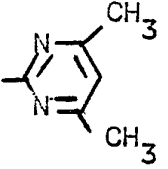
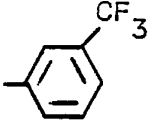
Beispl. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
58			H	-C ₂ H ₅	H	112
59			H	-CH ₃	H	160
60			-CH ₃		H	200
61			-CH ₃		H	171
62			H		H	185

Tabelle 1 - Fortsetzung

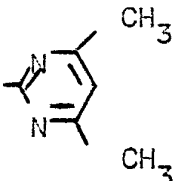
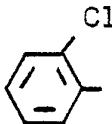
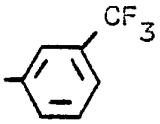
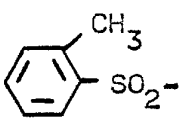
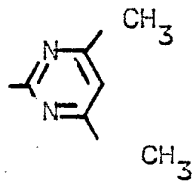
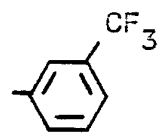
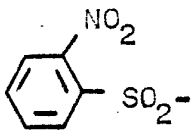
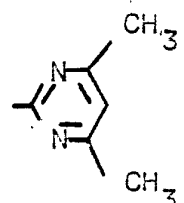
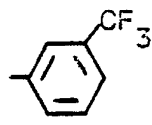
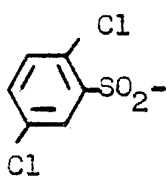
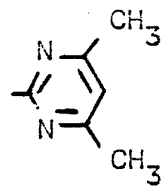
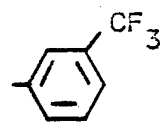
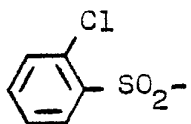
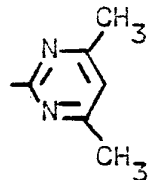
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
63	H				H	221
64			H		H	235
65			H		H	162
66			H		H	204
67			H		H	220

Tabelle 1 - Fortsetzung

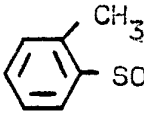
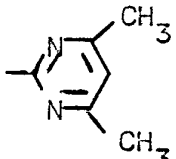
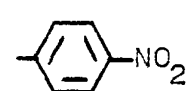
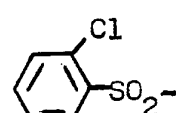
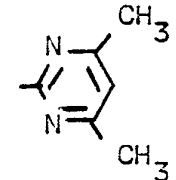
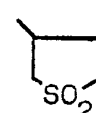
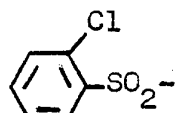
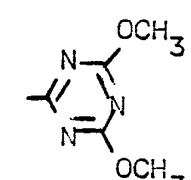
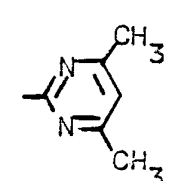
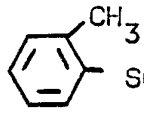
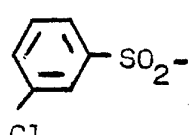
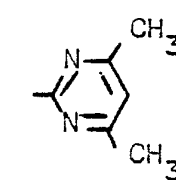
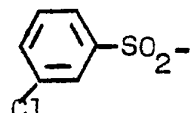
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
68			H		H	218
69			H		H	
70			H	-CH(CH ₃) ₂	H	97
71	H			-OCH ₃	H	91
72				-OCH ₃	H	154

Tabelle 1 - Fortsetzung

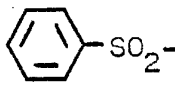
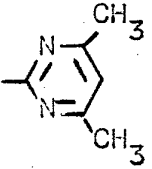
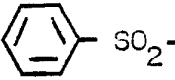
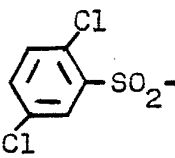
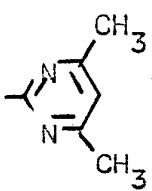
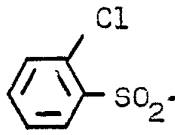
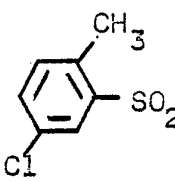
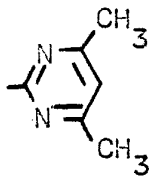
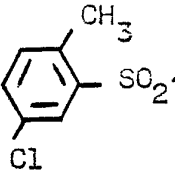
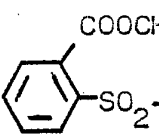
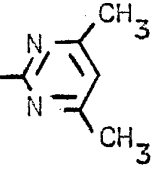
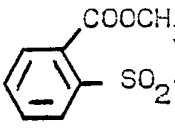
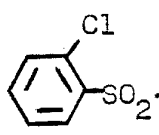
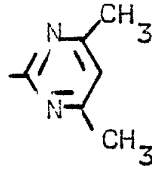
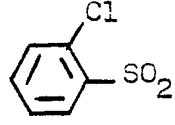
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
73				-OCH ₃	H	149
74				-OCH ₃	H	142
75				-OCH ₃	H	135
76				-OC ₂ H ₅	H	129
77				-OC ₂ H ₅	H	170

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
78				-OCH ₃	H	129
79				-OCH ₃	H	171
80				-OC ₂ H ₅	H	174
81				-OC ₂ H ₅	H	158
82				-OCH ₃	H	150

Tabelle 1 - Fortsetzung

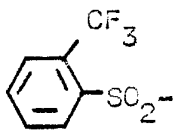
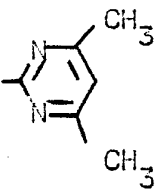
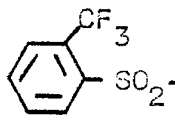
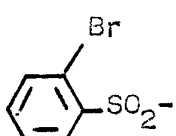
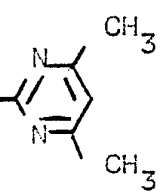
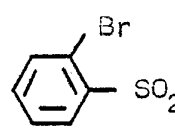
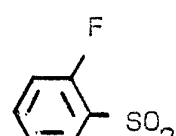
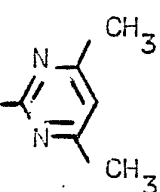
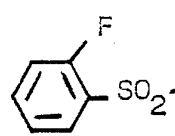
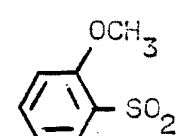
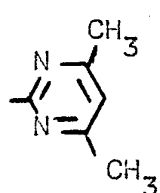
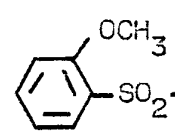
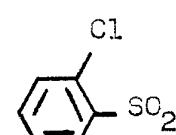
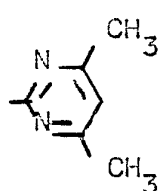
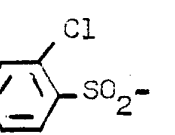
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
83				-OCH ₃	H	121
84				-OCH ₃	H	147
85				-OCH ₃	H	166
86				-OCH ₃	H	196
87				-OCH ₂ - 	H	175

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
88					H	85
89			H		H	136
90			H	H	H	176
91			H		H	105
92			H		H	152

Tabelle 1 - Fortsetzung

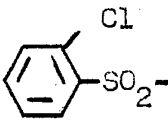
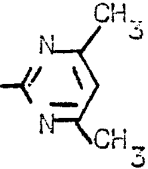
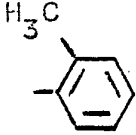
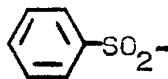
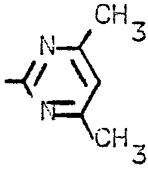
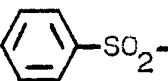
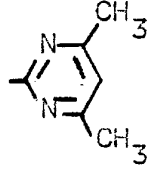
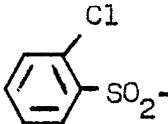
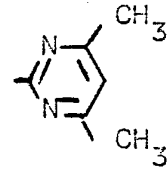
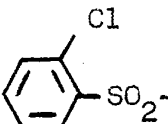
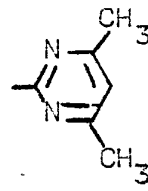
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
93			H		H	225
94			H	H	H	167
95			H	-C ₂ H ₅	H	143
96			H	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	123
97			H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	108

Tabelle 1 - Fortsetzung

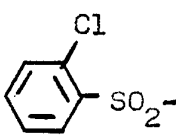
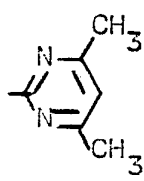
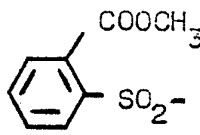
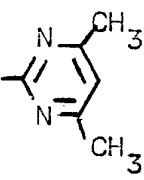
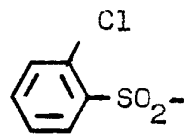
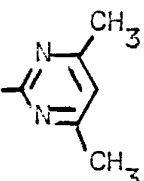
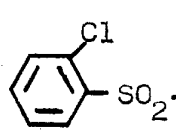
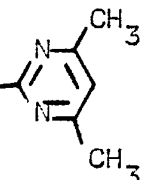
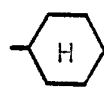
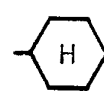
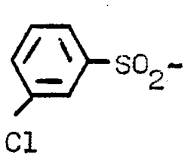
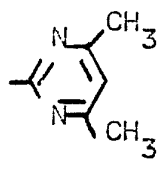
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
98			-CH ₃	-CH ₃	H	160
99			-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	H	189
100			-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	H	88
101					H	122
102			H	-C(CH ₃) ₃	H	113

Tabelle 1 - Fortsetzung

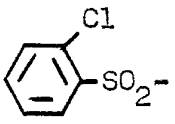
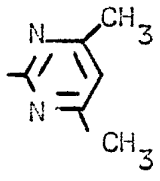
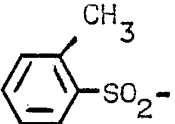
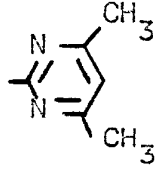
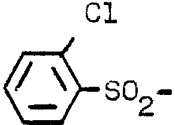
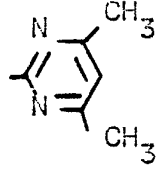
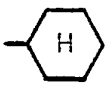
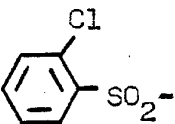
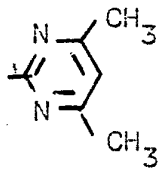
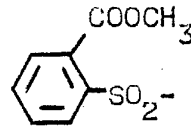
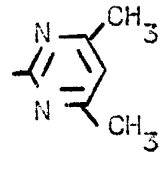
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
103			H	-OCH ₃	H	142
104			H	-CH ₃	H	157
105			H		H	162
106			H	-CH ₂ CH ₂ OH	H	84
107			H	-N(CH ₃) ₂	H	150

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
108			H	-CH ₃	H	134
109			H	-OCH ₃	H	132
110			H	-C ₃ H ₇ ⁿ	H	100
111			-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	134
112			H	-CH ₂ CH ₂ OH	H	136

Tabelle 1 - Fortsetzung

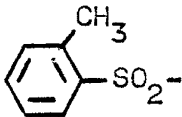
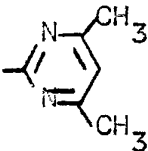
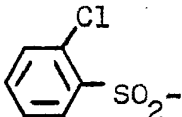
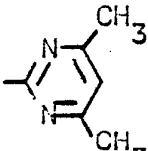
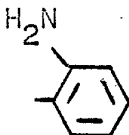
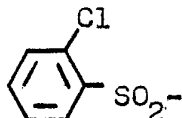
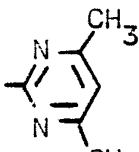
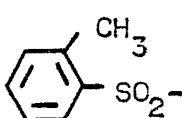
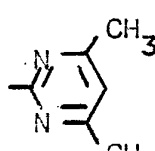
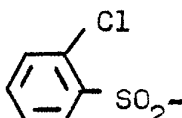
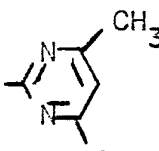
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
113			-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	145
114			H		H	171
115			H	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	H	118
116			H	-N(CH ₃) ₂	H	128
117			H	-NHCOCH ₃	H	185

Tabelle 1 - Fortsetzung

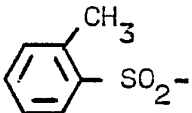
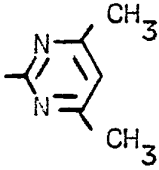
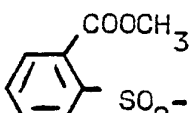
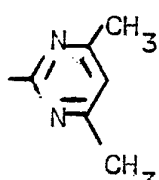
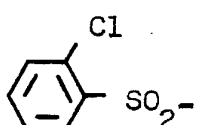
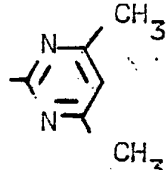
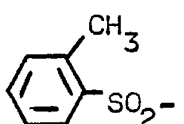
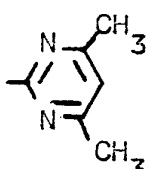
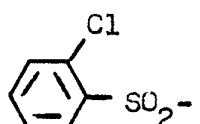
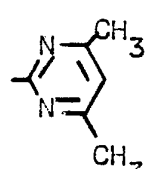
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
118			H	-NHCOCH ₃	H	143
119			H	-NHCOCH ₃	H	150
120			-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -		H	192
121			H	-OCH ₃	H	114
122			H	-NHCOOCH ₃	H	187

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp.

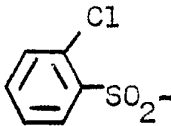
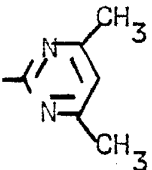
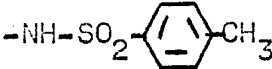
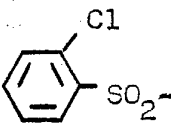
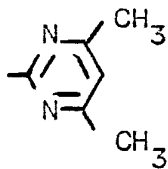
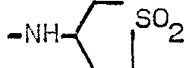
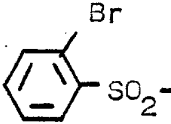
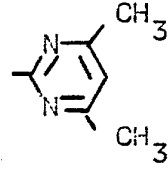
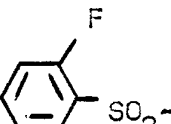
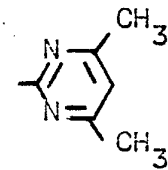
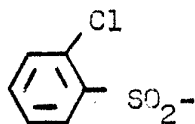
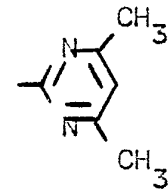
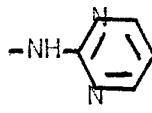
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt(°C)
123			H		H	203
124			H		H	153
125			H		H	166
126			H		H	160
127			H		H	210

Tabelle 1 - Fortsetzung

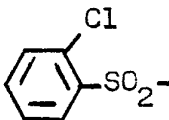
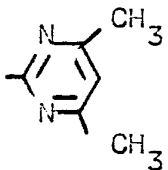
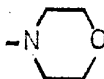
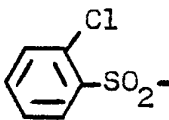
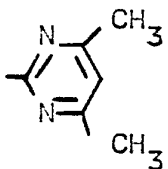
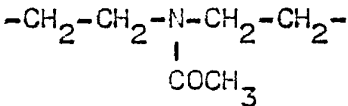
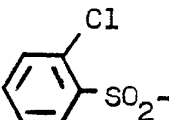
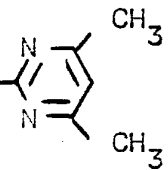
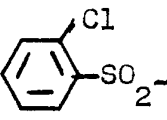
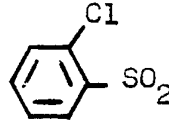
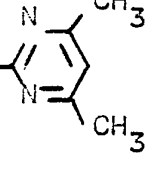
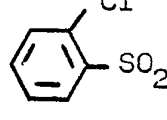
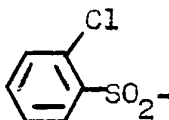
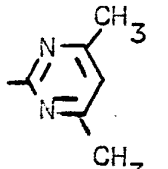
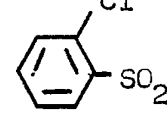
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
128			H		H	188
129					H	100
130					Na	182
131					K	165
132					1/2 Ca	165

Tabelle 1 - Fortsetzung

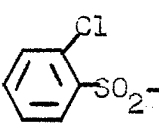
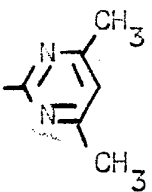
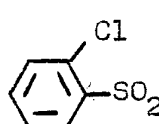
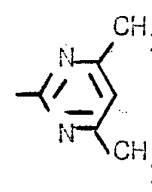
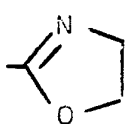
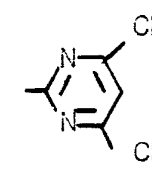
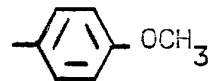
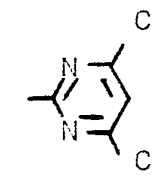
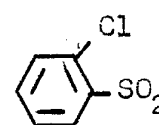
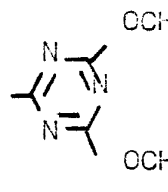
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
133			-CH ₃	-OH	H	161
134			H		H	121
135	H		H		H	179
136	H		H		H	171
137			H	C ₃ H ₇ -i	H	185

Tabella 1 - Fortsetzung

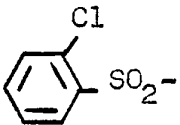
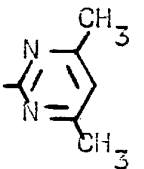
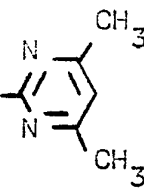
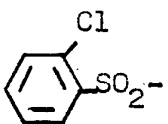
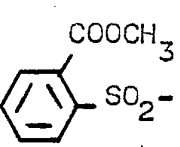
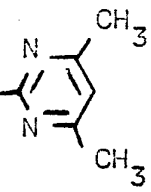
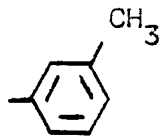
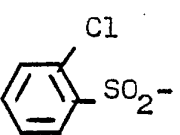
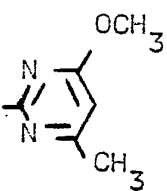
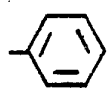
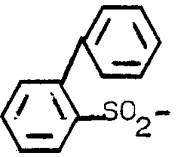
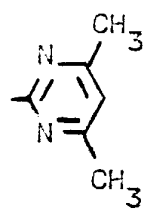
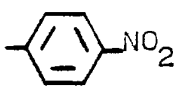
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
138			H	C ₄ H ₉ -n	H	103
139	H			-OCH ₃	H	90
140			H		H	170
141			H		CH ₃	204
142			H		H	135

Tabelle 1 - Fortsetzung

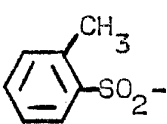
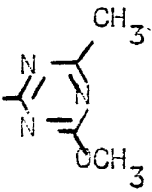
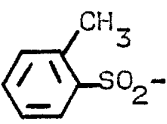
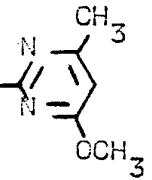
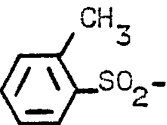
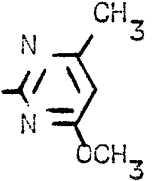
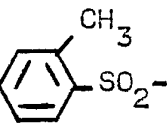
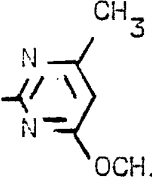
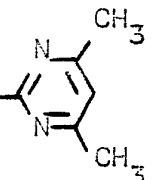
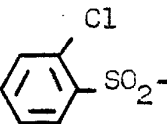
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
143			H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	117
144			H	CH ₃	H	153
145			H	-C ₃ H ₇ -1	H	108
146			H	-N(CH ₃) ₂	H	140
147	H			-OCH ₃	H	90

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
148				-OC ₂ H ₅	H	139
149			H		H	205
150			H	-NHCOOCH ₃	H	142
151			H		H	251
152			H	-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂	H	129

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
153			H	-OCH ₃	H	163
154				-OCH ₃	K	170
155			H	H	H	135
156			CH ₃	CH ₃	H	136
157				-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	110

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beispl. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
158				-OCH ₃	H	112
159			H	-OCH ₃	H	135
160			H	-OCH ₃	H	126
161				-OCH ₃	H	159
162			H	-NH-	H	118

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
163				-OCH ₃	H	150
164				-OCH ₃	H	157
165				-OCH ₃	H	150
166			H	-C ₄ H ₉ -n	H	90
167	H		H		CH ₃	267

Tabelle 1 - Fortsetzung

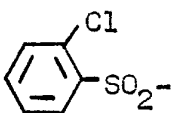
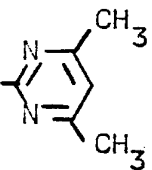
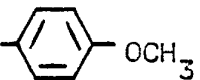
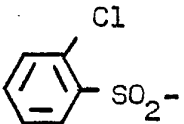
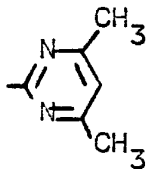
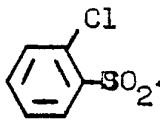
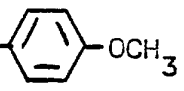
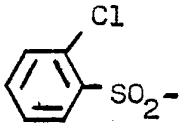
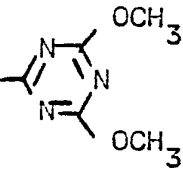
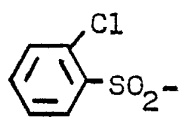
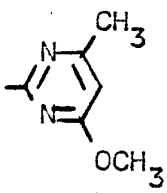
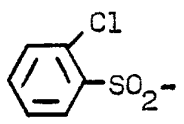
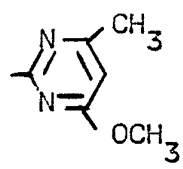
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
168			H		H	205
169					H	95
170			H	H	H	
171			H	-OCH ₃	H	138
172			H	-N(CH ₃) ₂	H	169

Tabelle 1 - Fortsetzung

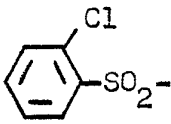
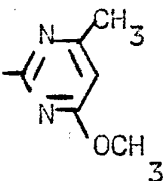
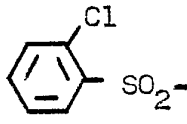
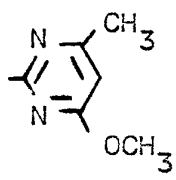
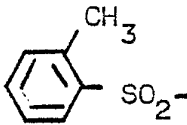
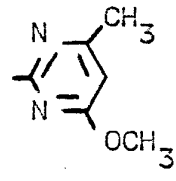
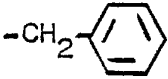
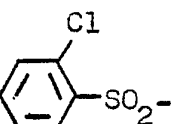
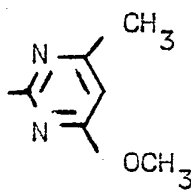
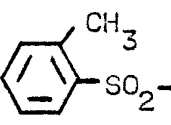
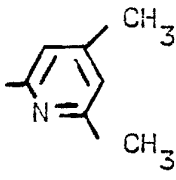
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
173			H	H	H	155
174			H	CH ₃	H	153
175			H		H	184
176			CH ₃	CH ₃	H	170
177			H	CH ₃	H	166

Tabelle 1 - Fortsetzung

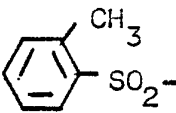
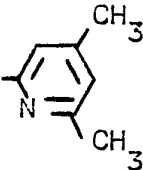
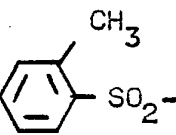
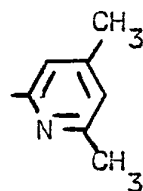
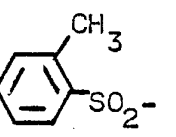
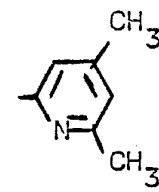
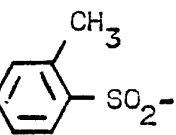
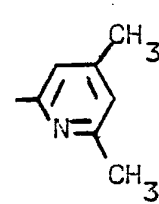
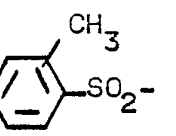
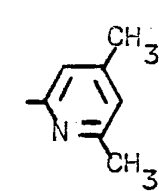
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
178			CH ₃	CH ₃	H	88
179			H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	115
180			H	-CH(CH ₃) ₂	H	75
181			H	-OCH ₃	H	91
182			H	-N(CH ₃) ₂	H	134

Tabelle 1 - Fortsetzung

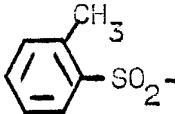
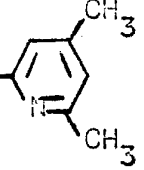
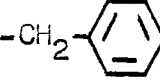
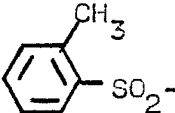
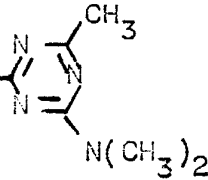
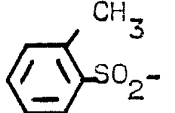
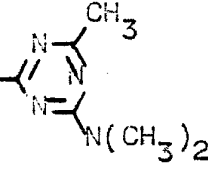
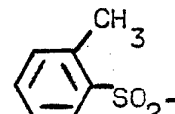
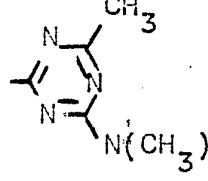
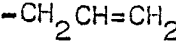
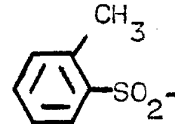
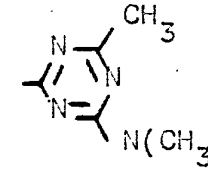
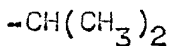
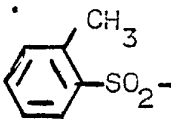
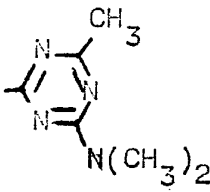
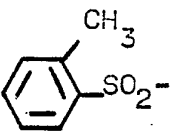
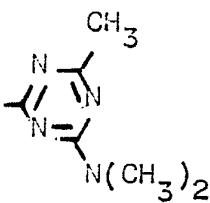
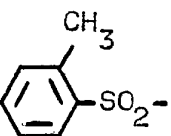
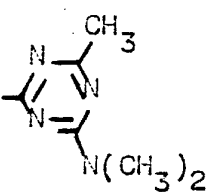
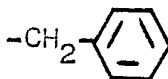
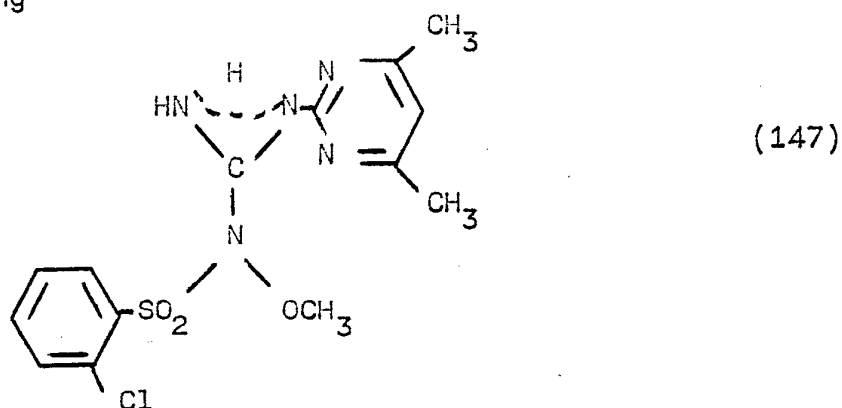
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt(°C)
183			H		H	113
184			H	CH ₃	H	152
185			CH ₃	CH ₃	H	203
186			H		H	105
187			H		H	85

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
188			H	-OCH ₃	H	105
189			H	-N(CH ₃) ₂	H	108
190			H		H	176

Nachstehend werden einige weitere Derivate des erfindungs-
gemäßen Verfahrens (b) exemplarisch beschrieben:

Herstellung der vorausgehend als Beispiel (147) aufgeführten
Verbindung

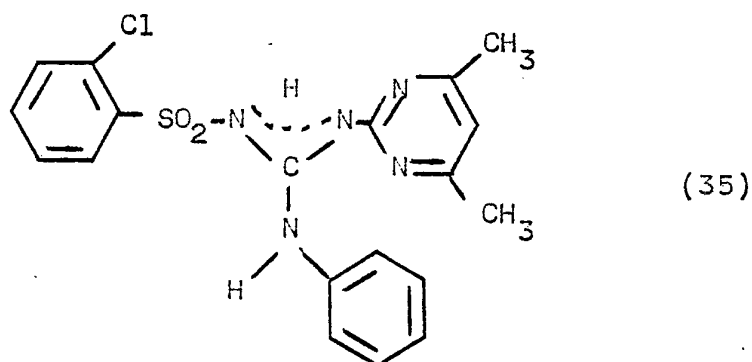


10,6 g (0,05 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden
zu einer auf -7°C gekühlten Mischung aus 4,9 g (0,025 Mol)
N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin und
50 ml Pyridin tropfenweise gegeben.

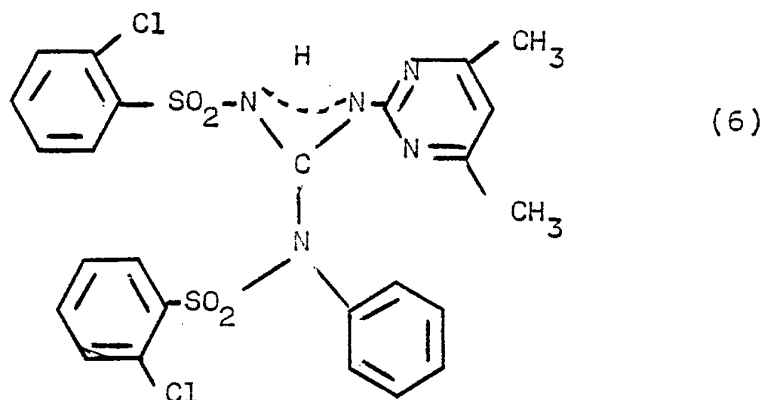
Nach 10 Minuten Rühren bei -7°C wird das Reaktionsgemisch
mit 400 ml Wasser versetzt. Das kristallin angefallene
Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 5,2 g (56 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyri-
midin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-N''-methoxy-guani-
din vom Schmelzpunkt 90°C .

Herstellung der vorausgehend als Beispiele (35) und (6) aufgeführten Verbindungen



und



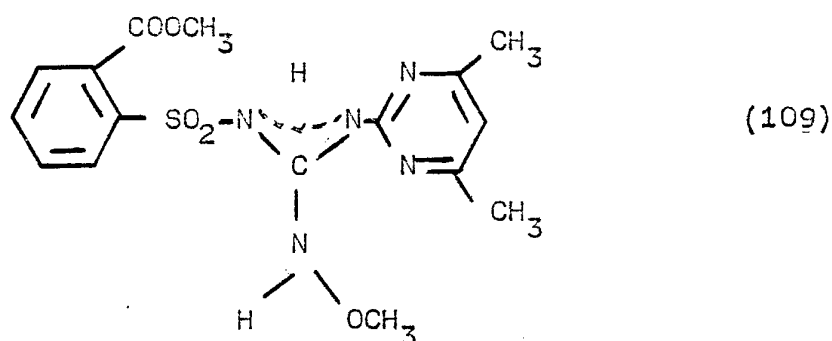
10,6 g (0,05 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden bei 30 °C zu einer Mischung aus 9,3 g (0,05 Mol) Tributylamin, 6,1 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-guanidin und 60 ml Cyclohexan tropfenweise gegeben. Nach 15 Stunden Rühren bei 25 °C wird eingeeengt und der Rückstand mit 50 ml Ethanol verrieben. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,4 g (13 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin (35) vom Schmelzpunkt 196 °C.

Die Mutterlauge wird mit 400 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Das hierbei gebildete kristalline Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 5,0 g (34 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin (6) vom Schmelzpunkt 120 °C.

Herstellung der vorausgehend als Beispiel (109) aufgeführten Verbindung



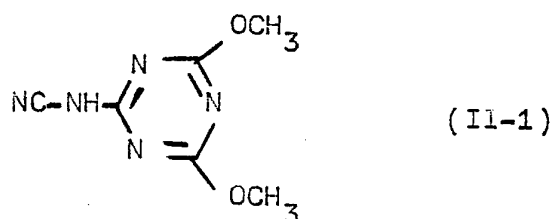
11,8 g (0,05 Mol) 2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonsäurechlorid werden zu einer auf -7 °C gekühlten Mischung aus 4,9 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin und 40 ml Pyridin gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 200 ml Wasser versetzt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 7,9 g (71 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''''-(2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 115 °C.

Weiter wurden analog Beispiel 15 folgende Säureaddukte von Verbindungen der Formel (I) erhalten:

- (5a) 1 : 1 - Addukt von Beispiel (5) mit Schwefelsäure
- (4a) 1 : 1 - Addukt von Beispiel (4) mit p-Toluolsulfonsäure
- (103a) 1 : 1 - Addukt von Beispiel (103) mit Schwefelsäure

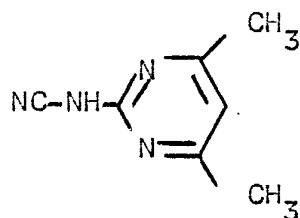
Beispiele zur Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (II)



(Verfahren (a¹))

52,7 g (0,3 Mol) 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin werden zu einer Lösung von 30 g (0,3 Mol) Cyanamid-Dinatriumsalz in 600 ml Aceton gegeben, und das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der kristalline Rückstand in 250 ml Wasser gelöst und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 33 g (61 % der Theorie) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-s-triazin mit einem Schmelzpunkt über 300 °C.



(II-2)

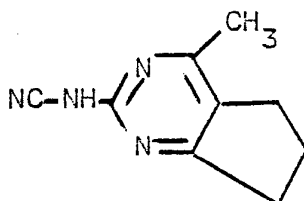
(Verfahren (a²))

Ein Gemisch aus 42 g (0,5 Mol) Cyanoguanidin ('Dicyandiamid') und 50 g (0,5 Mol) 2,4 Pentandion ('Acetylaceton') wird 15 Stunden auf 120 °C erhitzt. Dann wird nach Abkühlen das Reaktionsgemisch mit 500 ml Wasser versetzt und die Lösung bei 0 °C bis 10 °C mit Salzsäure angesäuert. Das hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

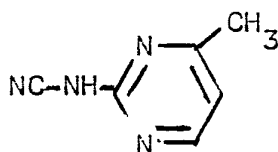
Man erhält 51,8 g (70 % der Theorie) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin vom Schmelzpunkt 205 °C.

Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

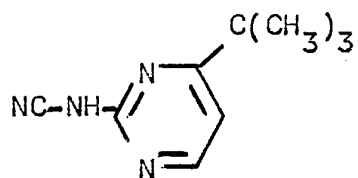
(II-3)



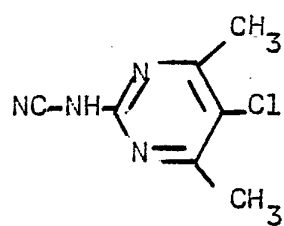
(II-4)



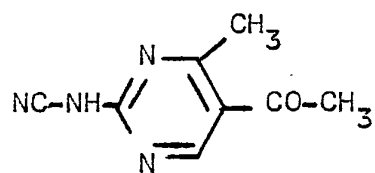
(II-5)



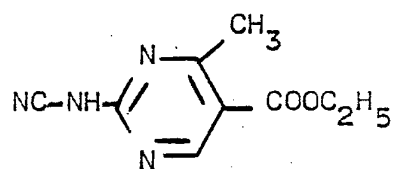
(II-6)



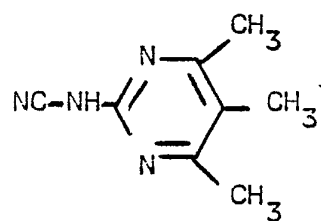
(II-7)



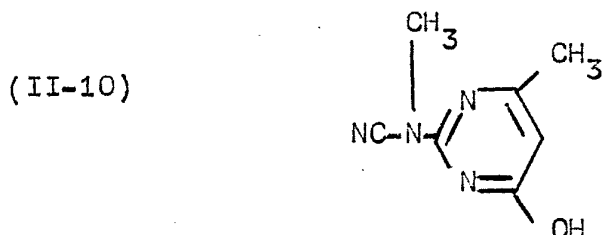
(II-8)



(II-9)



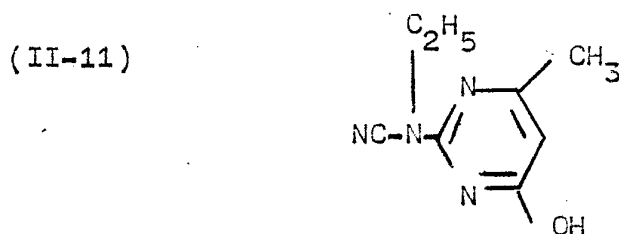
2-(Alkyl-cyano-amino)-pyrimidine der Formel (II) können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



12,6 g (0,1 Mol) Dimethylsulfat werden zu einer Lösung von 15 g (0,1 Mol) 2-Cyanamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin - hergestellt nach Verfahren (a²) - und 4,1 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid in 60 ml Wasser tropfenweise gegeben, wobei die Reaktionstemperatur von 20 °C auf 40 °C steigt. Nach zweistündigem Rühren bei 20 °C wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

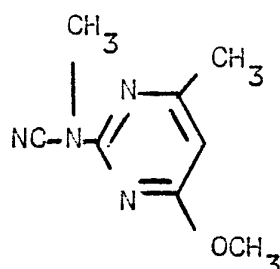
Man erhält 11,1 g (68 % der Theorie) 2-(Methyl-cyanoamino)-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin vom Schmelzpunkt 290 °C.

Analog erhält man:



Fp. 215 °C bis 220 °C.

(II-12)

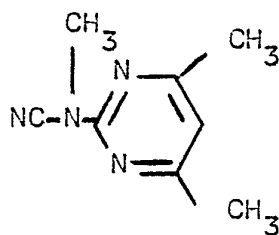


127,5 g (1 Mol) Dimethylsulfat werden zu einer Lösung von 75 g (0,5 Mol) 2-Cyanamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin - hergestellt nach Verfahren (a²) - und 44 g (1,1 Mol) Natriumhydroxid in 750 ml Wasser tropfenweise gegeben, wobei die Reaktionstemperatur von 20 °C auf 35 °C ansteigt. Nach zwölfstündigem Rühren bei 20 °C wurde durch Zugabe von Natronlauge ein pH-Wert zwischen 9 und 10 eingestellt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 13 g (15 % der Theorie) 2-(Methyl-cyano-amino)-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin vom Schmelzpunkt 123 °C.

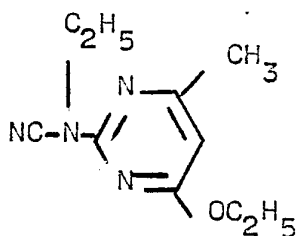
Analog erhält man

(II-13)



Fp. 104 °C

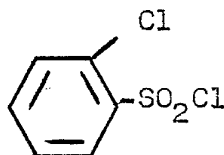
(II-14)



Fp. 71 °C

Beispiele zur Herstellung von Ausgangsstoffen der Formeln
(IV) und (V):

(IV-1)



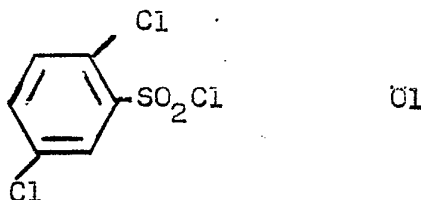
(Verfahren (b¹))

295 ml Phosphorylchlorid ('Phosphoroxychlorid') werden bei 20 °C bis 30 °C tropfenweise zu einer Mischung aus 172 g (0,8 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäure-Natriumsalz, 300 ml Acetonitril und 300 ml Sulfolan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 70 °C gerührt, anschließend auf 5 °C abgekühlt und mit Eiswasser verdünnt. Nach Extrahieren mit Petrolether, Waschen der Extraktionslösung mit Wasser, Trocknen, Filtrieren und Einengen wird das im Rückstand verbliebene Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.

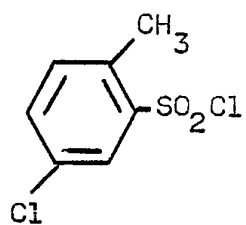
Man erhält 117 g (70 % der Theorie) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 110 °C/0,8 Torr.

Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden:

(IV-2)

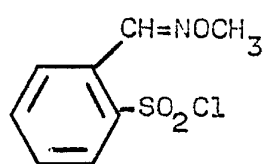


(IV-3)



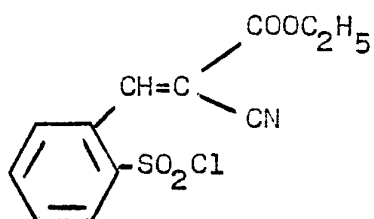
Oil

(IV-4)



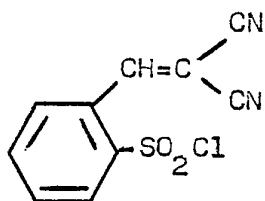
Fp. 30 °C

(IV-5)



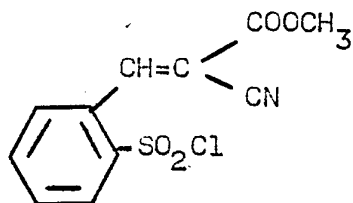
Fp. 88 °C

(IV-6)



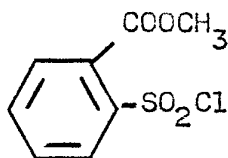
Fp. 115 °C

(IV-7)



Fp. 78 °C

(IV-8)



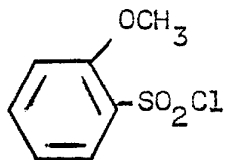
(Verfahren (b²))

75,5 g (0,5 Mol) 2-Aminobenzoessäuremethylester werden in 176 ml konzentrierte Salzsäure und 100 ml Essigsäure gelöst. Hierzu wird bei 0 °C eine Lösung von 34,4 g Natriumnitrit in 70 ml Wasser getropft. Nach 15minütigem Nachrühren wird das Reaktionsgemisch langsam zu einer auf 0 °C gekühlten gesättigten Lösung von Schwefeldioxid in 450 ml Essigsäure gegeben. Nach Entfernung des Kühlbades wird bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt, wobei 10 g Kupfer(II)-chlorid portionsweise eingetragen werden. Nach Verdünnen mit Eiswasser, Extrahieren mit Methylenchlorid, Waschen der Extraktionslösung mit Wasser, Trocknen, Filtrieren und Eindampfen wird das im Rückstand verbliebene Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.

Man erhält 45 g (38 % der Theorie) 2-Methoxy-carbonylbenzolsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 150 °C/1 Torr.

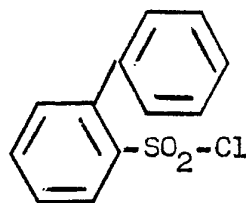
Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden:

(IV-9)



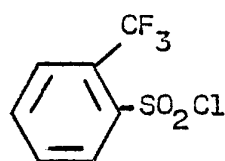
(Cl, Zersetzung
bei Destillation)

(IV-10)



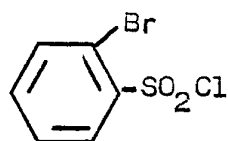
Fp. 100 °C

(IV-11)



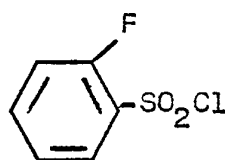
Cl

(IV-12)



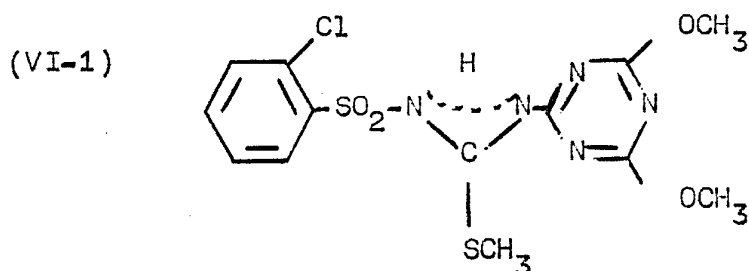
Kp. 142 °C/
3 Torr

(IV-13)



Kp. 106 °C/
3 Torr

Beispiele zur Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (VI)

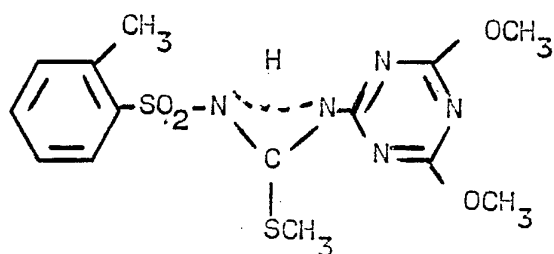


11 g (0,4 Mol) Natriumhydrid (80%ig) werden bei 20 °C portionsweise zu einer Suspension von 31,2 g (0,2 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-s-triazin in 200 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach zwölfstündigem Rühren werden 60 g (0,2 Mol) N-(2-Chlorbenzolsulfonyl)-S',S''-dimethyl-isodithiocarbamidsäureester dazugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf 60 °C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 20 °C gerührt, mit 800 ml Wasser verdünnt und filtriert. Nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure kristallisiert das Produkt und wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 42 g (48 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff vom Schmelzpunkt 176 °C.

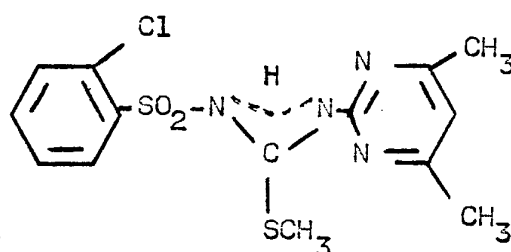
Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (VI) hergestellt werden:

(VI-2)



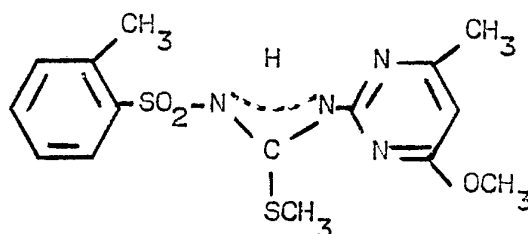
Fp. 159 °C

(VI-3)



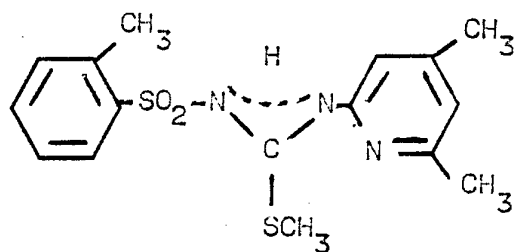
Fp. 157 °C

(VI-4)

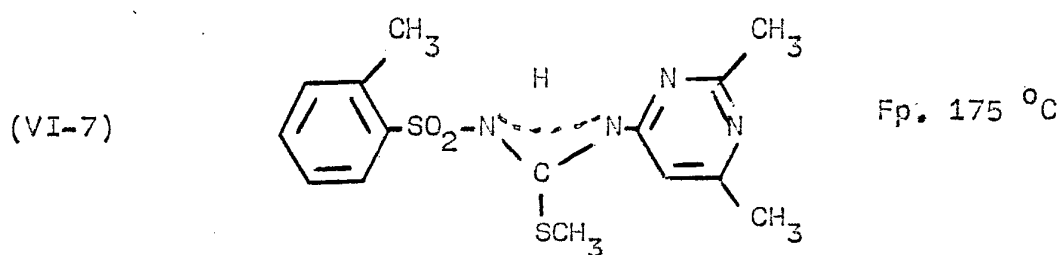
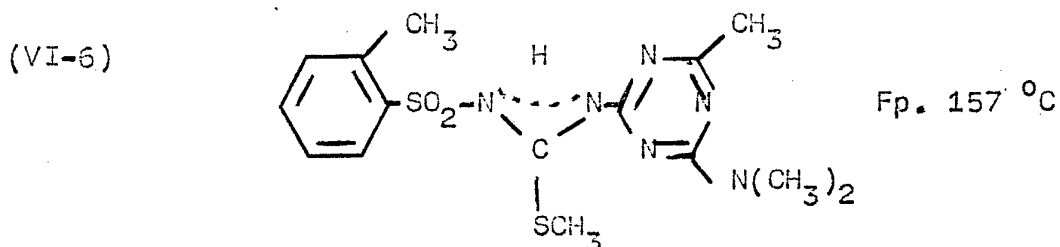


Fp. 163 °C

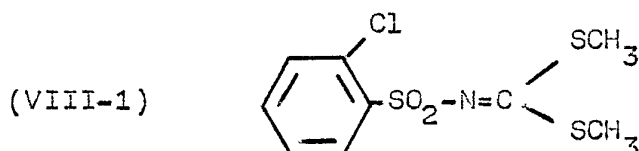
(VI-5)



Fp. 118 °C



Beispiele zur Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (VIII):

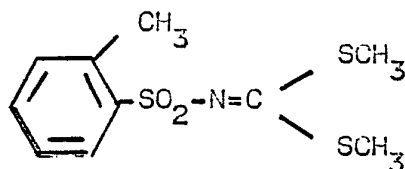


Zu einer Lösung von 20 g (0,1 Mol) 2-Chlor-benzolsulfon-säureamid in 80 ml Dimethylformamid werden bei 20 °C gleichzeitig (aus verschiedenen Tropftrichtern) 8 g (0,2 Mol) Natriumhydroxid - gelöst in 15 ml Wasser - und 6 ml (0,11 Mol) Schwefelkohlenstoff tropfenweise gegeben. Nach ein-stündigem Rühren werden 13 ml (0,22 Mol) Methyljodid zuge-tropft, und das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde bei 20 °C gerührt. Durch Zugabe von 500 ml Wasser wird das Produkt ausgefällt und durch Absaugen isoliert.

Man erhält 22,1 g (75 % der Theorie) N-(2-Chlor-benzol-sulfonyl-S',S''-dimethyl-isodithiocarbamidsäureester vom Schmelzpunkt 112 °C.

Auf die gleiche Weise konnte die folgende Verbindung der Formel (VIII) hergestellt werden:

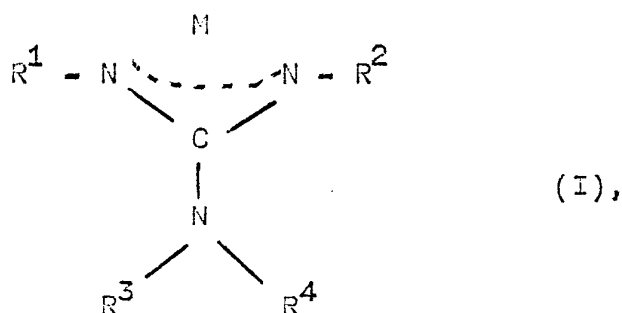
(VIII-2)



Fp. 103 °C

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Guanidin-Derivaten der Formel I



in welcher

R^1 für Wasserstoff oder für den Rest $-\text{S}(\text{O})_m-\text{R}^5$ steht, worin

m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht,

R^5 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

R^2 für einen durch Halogen, Amino, Cyano, Formyl und/oder durch gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl und Alkoxycarbonyl substituierten und/oder gegebenenfalls annellierten sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält, steht,

R^3 für Wasserstoff, für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl oder für den Rest $-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}^6$ steht,

worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R⁶ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Hydroxy steht mit der Maßgabe, daß dann wenigstens einer der Reste R¹ und/oder R³ von Wasserstoff verschieden ist;

in welcher weiter - für den Fall, daß R³ von Wasserstoff verschieden ist -

R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl und Aryl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für Alkandiyl stehen, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder durch eine Brücke >N-R^7 unterbrochen ist, wobei

R⁷ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkyl-carbonyl oder Aryl steht;

in welcher weiter

R⁴ für den Rest -X-R^8 steht, worin

X für Sauerstoff, Schwefel, -SO- oder -SO_2 steht und

R⁸ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe C₁-C₆-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenylalkyl und Aryl steht,

in welcher weiter

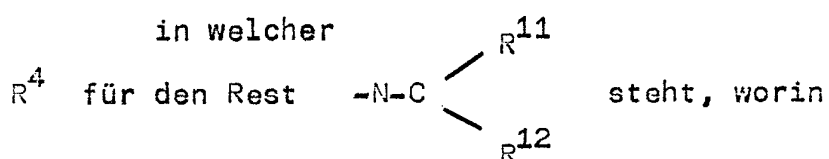
R⁴ für den Rest $\text{-N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^9 \\ \searrow \text{R}^{10} \end{array}$ steht, worin

R⁹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

R^{10} für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl- oder Alkoxy-carbonyl und Alkyl- oder Arylsulfonyl steht oder

R^9 und R^{10} gemeinsam für Alkandiyl, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, stehen;

in welcher

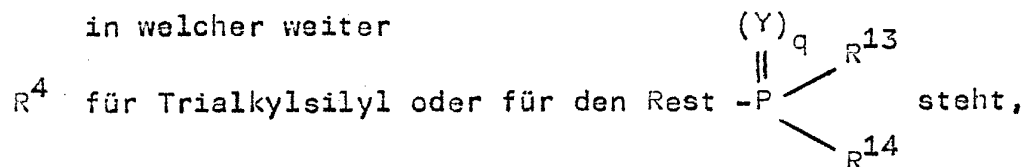


R^{11} für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

R^{12} für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl und Aryl steht oder

R^{11} und R^{12} gemeinsam für Alkandiyl stehen,

in welcher weiter



worin

q für die Zahlen Null oder 1 steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und einzeln für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkinyl, Aryl, Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Aralkoxy, Aryloxy,

Alkylthio, Alkenylthio, Aralkylthio, Alkinylthio, Arylthio, Amino, Alkylamino und Dialkylamino stehen oder

R^{13} und R^{14} gemeinsam für Alkandioxy, Oxyalkylen-amino oder Alkandiamino stehen;

in welcher weiter

R^4 für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest steht,
in welcher ferner

M für Wasserstoff, ein Metalläquivalent, einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und/oder Aralkyl substituierten Ammoniumrest - oder für den Fall, daß M an das gleiche Stickstoffatom wie R^2 gebunden ist - auch für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, sowie

1 : 1 - Addukte von Verbindungen der Formel (I),

worin

M für Wasserstoff steht und

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit starken Säuren, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln,

gekennzeichnet dadurch, daß man

(a) für den Fall, daß R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, M für Wasserstoff oder für

einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und die Reste R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Cyanoverbindungen der Formel (II)



in welcher

M^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säureakzeptoren behandelt; oder daß man

(b) für den Fall, daß R^1 für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

m und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder für den Fall, daß R^3 für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben und M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

die nach dem oben unter (a) beschriebenen Herstellungsverfahren erhältlichen Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff steht oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und die Reste R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

X^1 für Fluor, Chlor oder Brom steht und m und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und/oder mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (V)



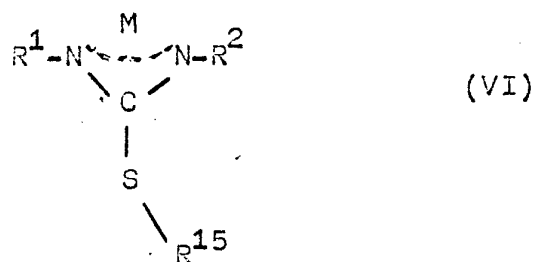
in welcher

X^2 für Chlor, Fluor oder Brom steht und n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt; oder daß man

(c) für den Fall, daß R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl und Aralkyl steht und M sowie die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Isothioharnstoffe der Formel (VI),



in welcher

R^{15} für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aralkyl steht und

M und die Reste R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säuren behandelt; oder daß man

(d) für den Fall, daß R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und M und die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Guanidin-Derivate der Formel (I),

in welcher

R^3 für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, sowie M und die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III), gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt; oder daß man

(e) für den Fall, daß M für ein Metalläquivalent oder für einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und/oder Aralkyl substituierten Ammoniumrest steht und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher

M für Wasserstoff steht und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Metall-hydroxiden, -hydriden oder -alkanolaten oder mit metallorganischen Verbindungen bzw. mit Ammoniak oder entsprechenden Aminen gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt; oder daß man

(f) für den Fall, daß 1 : 1 - Addukte von Guanidin-Derivaten der Formel (I) mit starken Säuren herzustellen sind,

Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher M und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit starken Säuren gegebenenfalls unter Verwendung von inerten Verdünnungsmitteln umgesetzt.