PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C07D 239/54, A01N 43/54

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/29168**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. November 1995 (02.11.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01351

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 1995 (12.04.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 14 326.5	25. April 1994 (25.04.94)	DE
P 44 37 295.7	19. Oktober 1994 (19.10.94)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ANDREE, Roland [DE/DE]; Dechant-Miebach-Weg 37, D-40764 Langenfeld (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [ZA/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

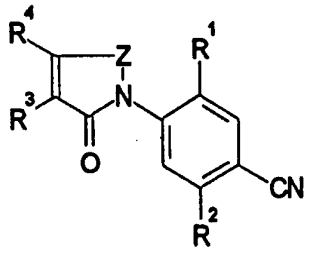
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: N-CYANOARYL NITROGEN HETEROCYCLES

(54) Bezeichnung: N-CYANOARYL-STICKSTOFFHETEROCYCLEN

(57) Abstract

The invention relates to novel N-cyanoaryl nitrogen heterocycles of general formula (I) in which R^1, R^2, R^3, R^4 and Z have the meanings given in the description, several processes for producing them, their use as herbicides and insecticides and novel intermediate products.



(I)

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I), in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Herbizide und Insektizide, sowie neue Zwischenprodukte.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

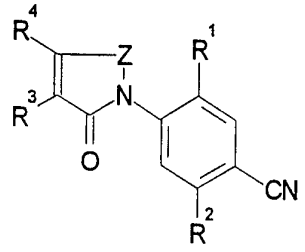
AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen

Die Erfindung betrifft neue N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Herbizide und Insektizide sowie neue Zwischenprodukte.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. WO 91/00278, WO 92/11244, DE 4237920 EP 408382/US 5084084, EP 438209, EP 473551). Die herbizide Wirkung bzw. die Verträglichkeit der vorbekannten N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen gegenüber Kulturpflanzen sind jedoch nicht ganz zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) gefunden,

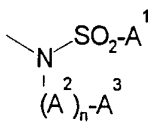


(I)

in welcher

R^1 für Wasserstoff oder Halogen steht,

R^2 für die nachstehende Gruppierung steht,



worin

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A^1 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

A^2 für Alkandiyl (Alkylen) steht, und

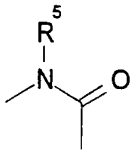
A^3 für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkylalkylcarbonyl, Cycloalkylsulfonyl, Cycloalkylalkylsulfonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylsulfonyl, Heterocyclylsulfonyl oder Heterocyclylalkylsulfonyl steht,

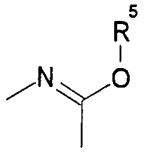
R^3 für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht oder

zusammen mit R^3 für Alkandiyl steht,

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

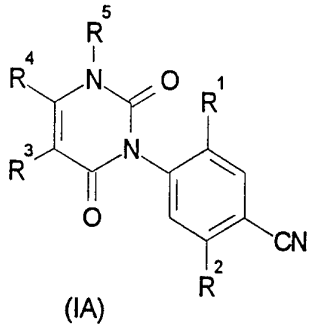




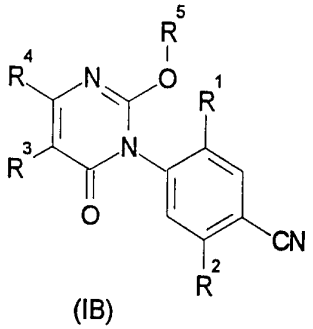
worin

R^5 für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht, oder für (jeweils nur an N gebundenes) Amino oder Hydroxy steht.

Die allgemeine Formel (I) steht also für die isomeren Verbindungen der nachstehenden allgemeinen Formeln (IA) und (IB)



(IA)

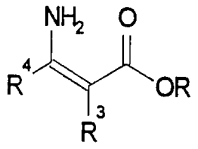


(IB)

Man erhält die neuen N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IA) und (IB), in welchen R^5 für Wasserstoff steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Aminoalkensäureester der allgemeinen Formel (II)



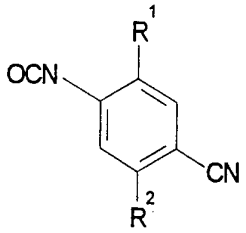
(II)

in welcher

R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

mit Cyanoarylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)

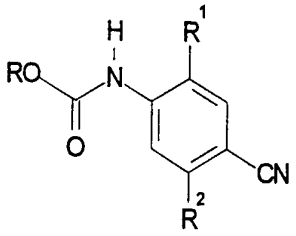


(III)

in welcher

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

oder mit Cyanoarylurethanen (Cyanoarylcarbamaten) der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(b) zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (IA) und/oder (IB), in welchen R^5 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formeln (IA) und/oder (IB)

in welchen R^5 für Wasserstoff steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Alkylierungsmitteln bzw. Acylierungsmitteln der allgemeinen Formeln (V) oder (VI)

$$X^1\text{-}R^5 \text{ (V)} \qquad R^5\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}R^5 \text{ (VI)}$$

in welchen

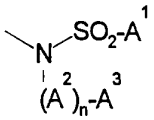
R^5 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht und

X^1 in der Formel (V) für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 für die nachstehende Gruppierung steht



sowie n, A^1, A^2, A^3, R^1, R^3 R^4 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I), in welcher R^2 für die Gruppierung $-NH\text{-}SO_2\text{-}A^1$ steht sowie A^1, R^1, R^3, R^4 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenverbindungen der allgemeinen Formel (VII)

$$X^2\text{-}(A^2)_n\text{-}A^3 \qquad \text{(VII)}$$

in welcher

n, A^2 und A^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^2 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(d) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IA), in welcher R^5 für Amino oder Hydroxy steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formeln (IA) und/oder (IB), in welchen R^5 für Wasserstoff steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit elektrophilen Aminierungs- bzw. Hydroxylierungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die neuen N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

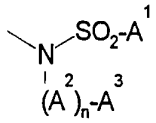
In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, jeweils geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

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

R^1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

R^2 für die nachstehende Gruppierung steht,



worin

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A^1 für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 10 Kohlenstoffatomen steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl, durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl oder C_1-C_4-Alkylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), durch Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, durch C_1-C_4-Alkoxy-carbonyl (welches gegebenenfalls durch Halogen, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist), durch Phenyl, Phenyloxy oder Phenylthio (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy substituiert sind) substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl, durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl oder C_1-C_4-Alkoxy-

carbonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind), durch Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy und/oder C_1-C_4-Halogenalkoxy substituiert sind) substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Stickstoffatomen und/oder 1 bis 2 Sauerstoff- oder Schwefelatomen im gesättigten oder ungesättigten Heterocyclylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

A^2 für Alkandiyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und

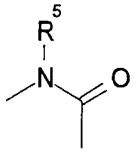
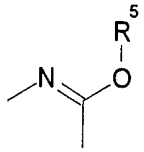
A^3 für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkylalkylcarbonyl, Cycloalkylsulfonyl oder Cycloalkylalkylsulfonyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, oder für Phenylcarbonyl, Naphthylcarbonyl, Phenylmethylcarbonyl, Naphthylmethylcarbonyl, Phenoxycarbonyl, Naphthyloxycarbonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Phenylmethylsulfonyl, Thienylsulfonyl, Pyrazolylsulfonyl, Pyridinylsulfonyl oder Pyridinylmethylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl substituiert sind) steht,

R^3 für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R^4 für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

oder zusammen mit R^3 für Alkandiyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

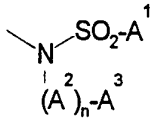
worin

R^5 für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkyl-carbonyl oder C_1-C_4-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, oder für (jeweils nur an N gebundenes) Amino oder Hydroxy steht.

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

R^1 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R^2 für die nachstehende Gruppierung steht,



worin

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A^1 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carboxy, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluor-

methoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl oder Phenyl substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Thienyl, Pyrazolyl oder Pyridyl steht,

A^2 für Methylen oder Dimethylen steht, und

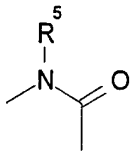
A^3 für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropylcarbonyl, Cyclobutylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cyclopropylmethylcarbonyl, Cyclobutylmethylcarbonyl, Cyclopentylmethylcarbonyl Cyclohexylmethylcarbonyl, Cyclopropylsulfonyl, Cyclobutylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclohexylsulfonyl, Cyclopropylmethylsulfonyl, Cyclobutylmethylsulfonyl, Cyclopentylmethylsulfonyl oder Cyclohexylsulfonyl, oder für Phenylcarbonyl, Phenylmethylcarbonyl, Phenoxycarbonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Phenylmethylsulfonyl, Thienylsulfonyl oder Pyridinylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sind) steht,

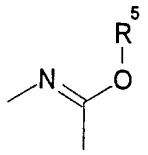
R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R^4 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

oder zusammen mit R^3 für Trimethylen oder Tetramethylen steht, und

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht





worin

R^5 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht, oder für (jeweils nur an N gebundenes) Amino oder Hydroxy steht.

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) sind die Verbindungen der Formel (IA), in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die oben als insbesondere bevorzugt angegebenen Bedeutungen haben.

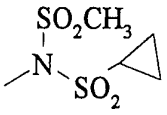
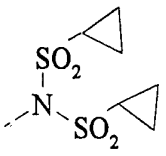
Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

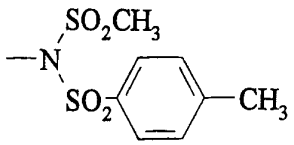
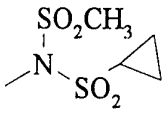
Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

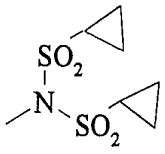
Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) bzw. (IA) sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

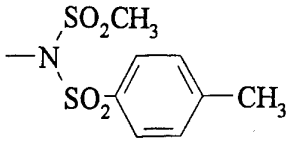
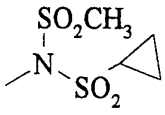
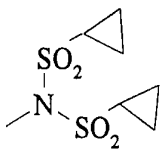
Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I) bzw. (IA)

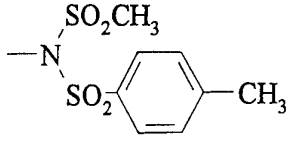
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
H	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
H	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	CH_3
H	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	CF_3	CH_3
H	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	CF_3	CH_3

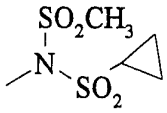
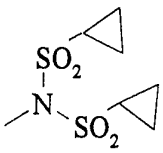
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	CH_3
F		H	CF_3	CH_3
F		H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	CH_3

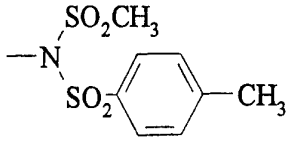
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	CH_3
F		H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CHF_2	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CHF_2	CH_3
F		H	CHF_2	CH_3

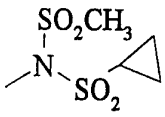
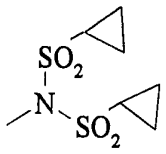
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F		H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CHF_2	CH_3

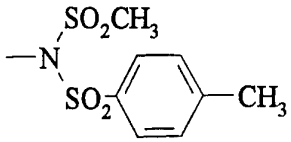
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F		H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	CH_3
F		H	CF_2Cl	CH_3
F		H	CF_2Cl	CH_3

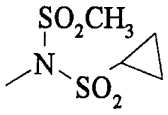
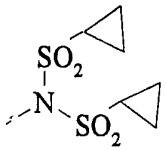
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	CH_3
F		H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	C_2F_5	CH_3

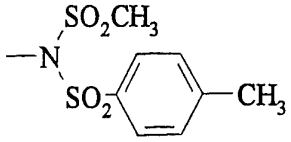
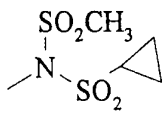
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	C_2F_5	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	C_2F_5	CH_3
F		H	C_2F_5	CH_3
F		H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	C_2F_5	CH_3

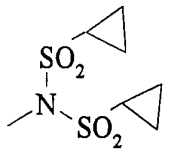
R1	R2	R3	R4	R5
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	C_2F_5	CH_3
F		H	C_2F_5	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	CH_3	CF_3	CH_3

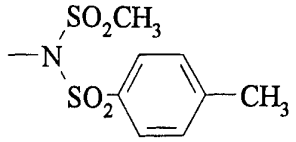
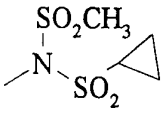
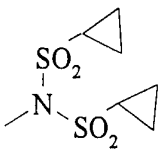
R1	R2	R3	R4	R5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	CH_3	CF_3	CH_3
F		CH_3	CF_3	CH_3
F		CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	CH_3	CF_3	CH_3

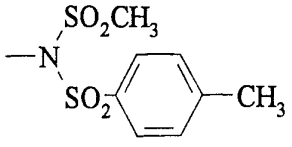
R1	R2	R3	R4	R5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	CH_3	CF_3	CH_3
F		CH_3	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	Cl	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	Cl	CF_3	CH_3

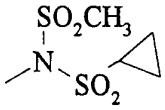
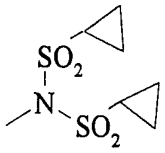
R1	R2	R3	R4	R5
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	Cl	CF_3	CH_3
F		Cl	CF_3	CH_3
F		Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	Cl	CF_3	CH_3

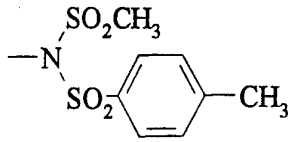
R1	R2	R3	R4	R5
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	Cl	CF_3	CH_3
F		Cl	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CHF_2	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F		CH_3	CHF_2	CH_3

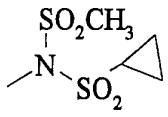
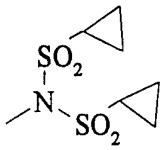
R1	R2	R3	R4	R5
F		CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	CH_3	CHF_2	CH_3

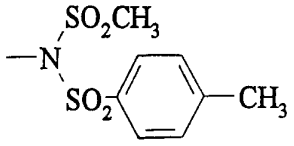
R1	R2	R3	R4	R5
F		CH_3	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	Cl	CHF_2	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	Cl	CHF_2	CH_3
F		Cl	CHF_2	CH_3
F		Cl	CHF_2	CH_3

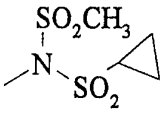
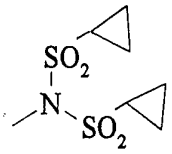
R1	R2	R3	R4	R5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	Cl	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	Cl	CHF_2	CH_3
F		Cl	CHF_2	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_2Cl	CH_3

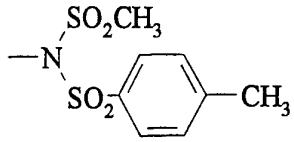
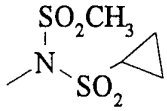
R1	R2	R3	R4	R5
H	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_2Cl	C_2H_5
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	CH_3
H		H	CF_2Cl	CH_3
H		H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_2Cl	CH_3

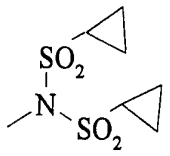
R1	R2	R3	R4	R5
H	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_2Cl	CH_3
H	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	CH_3
H		H	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3

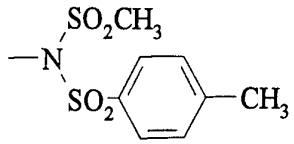
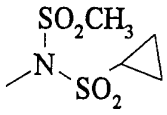
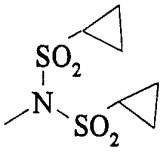
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F		CH_3	CF_2Cl	CH_3
F		CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3

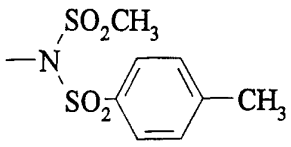
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	CH_3	CF_2Cl	CH_3
F		CH_3	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	Cl	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	Cl	CF_2Cl	CH_3

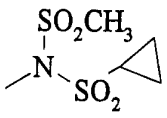
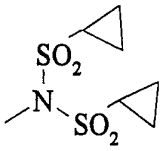
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F		Cl	CF_2Cl	CH_3
F		Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	Cl	CF_2Cl	CH_3

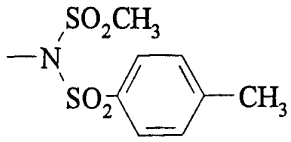
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	Cl	CF_2Cl	CH_3
F		Cl	CF_2Cl	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	C_2H_5
F		H	CF_3	C_2H_5

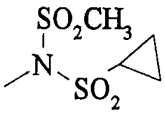
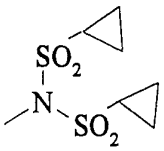
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F		H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	C_2H_5

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F		H	CF_3	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F		H	CF_2Cl	C_2H_5
F		H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_2Cl	C_2H_5

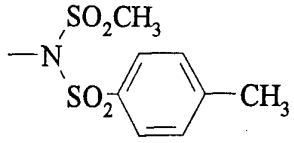
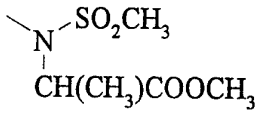
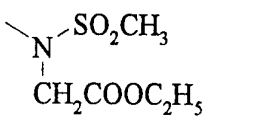
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	C_2H_5
F		H	CF_2Cl	C_2H_5
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	H	CF_3	

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	
F		H	CF_3	
F		H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_3	

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_3	
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	
F		H	CF_3	
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_2Cl	

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	
F		H	CF_2Cl	
F		H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_2Cl	

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_6Cl)$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_2Cl	

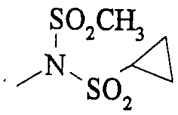
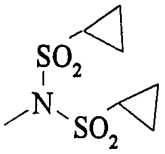
R1	R2	R3	R4	R5
F		H	CF_2Cl	
F	$-N(SO_2CH_3)(COOCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COOC_4H_9\text{-}t)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COOC_6H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COCF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(CHO)$	H	CF_3	CH_3
F		H	CF_3	CH_3
F		H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COOCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3

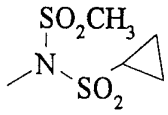
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COOC_4H_9\text{-}t)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COOC_6H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COCF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(CHO)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(CH_2COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(COOCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(COOC_4H_9\text{-}t)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(COOC_6H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(COCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(COCF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(CHO)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_3H_7)(CH_2COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_4H_9)(COOCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(COOC_4H_9\text{-t})$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(COOC_6H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(COCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(COCF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(CHO)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(CH_2COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_4H_9)(CH_2COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)(COOCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)(COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)(COOC_4H_9\text{-t})$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)(COOC_6H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)(COCH_3)$	H	CF_3	CH_3

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)(COCF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)(CHO)$	H	CF_3	CH_3
F	$N(SO_2CH_2CF_3)(CH_2COOCH3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(COOCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(COOC_4H_9\text{-}t)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(COOC_6H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(COCH_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(COCF_3)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(CHO)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2C_6H_5)(CH_2COOC_2H_5)$	H	CF_3	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COOCH_3)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COOCH_3)$	H	CHF_2	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COOC_2H_5)$	H	CHF_2	CH_3

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_3)(COOCH_3)$	H	$CClF_2$	CH_3
F	$-N(SO_2C_2H_5)(COOCH_3)$	H	$CClF_2$	CH_3
F	$-N(SO_2CH_3)(COOC_2H_5)$	H	$CClF_2$	CH_3
H	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	NH_2
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_3	NH_2
H	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	NH_2
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	NH_2
H	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	NH_2
H	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-}i)$	H	CF_3	NH_2
H	$-N(SO_2C_3H_7\text{-}i)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	NH_2

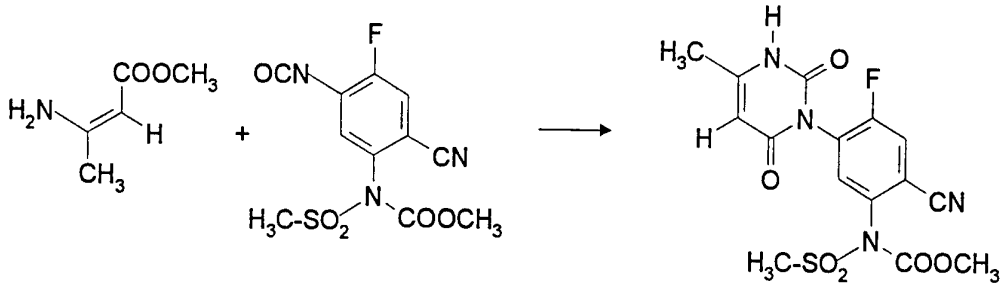
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_3	NH_2
F		H	CF_3	NH_2
F		H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_4H_9)$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2C_4H_9)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CF_3)$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CF_3)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2CH_2CF_3)$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_2CF_3)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_2Cl)_2$	H	CF_3	NH_2

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2C_6H_5)_2$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_6H_5)$	H	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CHF_2	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CHF_2	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CHF_2	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CHF_2	NH_2
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CHF_2	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	CHF_2	NH_2
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	CHF_2	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CHF_2	NH_2
F		H	CHF_2	NH_2

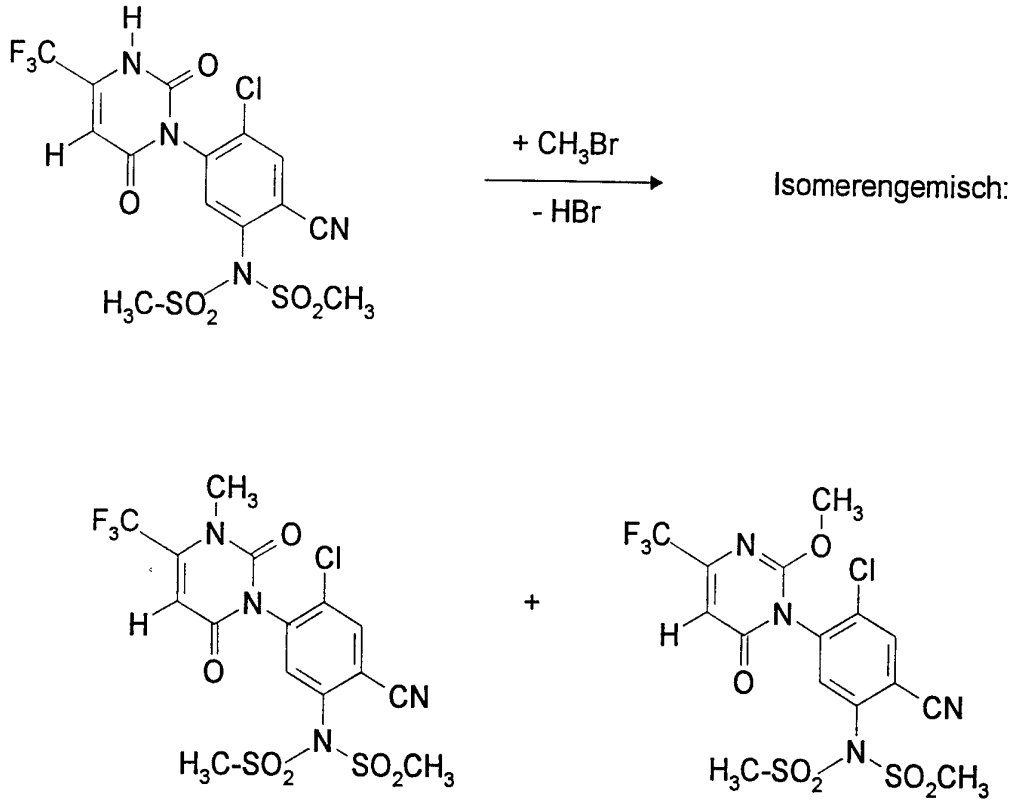
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	CF_2Cl	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	C_2F_5	NH_2
F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	C_2F_5	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7)$	H	C_2F_5	NH_2
F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	C_2F_5	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_3H_7\text{-i})$	H	C_2F_5	NH_2
F	$-N(SO_2C_3H_7\text{-i})_2$	H	C_2F_5	NH_2

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F	$-N(SO_2C_2H_5)(SO_2C_3H_7)$	H	C_2F_5	NH_2
Cl	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	NH_2
Cl	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CF_3	NH_2
Cl	$-N(SO_2CH_3)_2$	F	CF_3	NH_2
Cl	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	F	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	Cl	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	Cl	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	CH_3	CF_3	NH_2
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	OH
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	CHF_2	OH
F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_2Cl	OH
F	$-N(SO_2CH_3)(SO_2C_2H_5)$	H	C_2F_5	OH

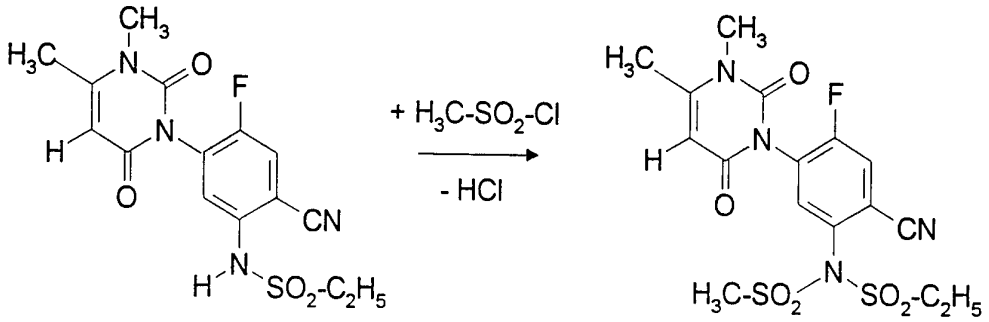
Verwendet man beispielsweise 3-Amino-crotonsäure-methylester und N-Methoxy-carbonyl-N-(2-cyano-4-fluor-5-isocyanato-phenyl)-methansulfonsäureamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise 1-[2-Chlor-4-cyano-5-(N,N-bis-methylsulfonyl)-amino-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin und Methylbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

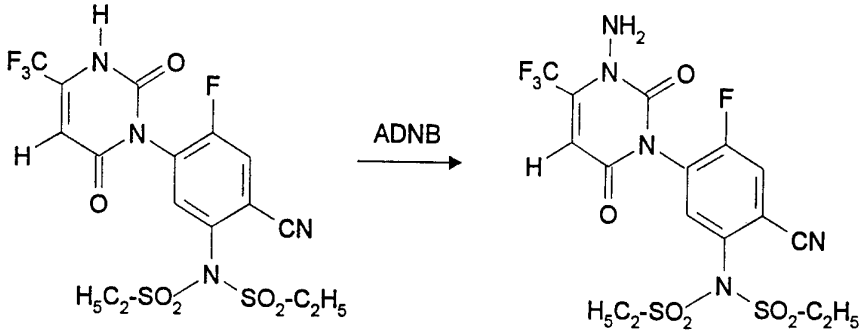


Verwendet man beispielsweise 1-(4-Cyano-2-fluor-5-ethylsulfonylamino-phenyl)-3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise 1-[2-Fluor-4-cyano-5-(N,N-bis-methylsulfonyl)-amino-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin und 1-Aminooxy-

2,4-dinitro-benzol (ADNB) als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



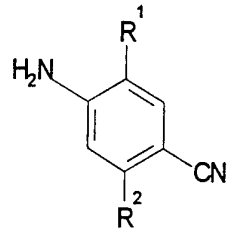
Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoalkensäureester sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben R^3 und R^4 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^3 und R^4 angegeben wurden; R steht vorzugsweise für C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl oder Phenyl.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Heterocycl. Chem. 9 (1972), 513-522).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Cyanoarylisocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben R^1 und R^2 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 und R^2 angegeben wurden.

Die Cyanoarylisocyanate der allgemeinen Formel (III) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand einer vorgängigen Anmeldung (vgl. DE 4 327 743).

Man erhält die Cyanoarylisocyanate der Formel (III), wenn man Cyanoarylamine der allgemeinen Formel (VIII)



(VIII)

in welcher

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

mit Phosgen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Chlorbenzol, bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) gegebenenfalls als Ausgangsstoffe zu verwendenden Cyanoarylurethane sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben R^1 und R^2 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 und R^2 angegeben wurden; R steht vorzugsweise für C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl oder Phenyl.

Die Cyanoarylurethane der allgemeinen Formel (IV) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand einer vorgängigen Anmeldung (vgl. DE 4 327 743).

Man erhält Cyanoarylurethane der Formel (IV), wenn man Cyanoarylamine der allgemeinen Formel (VIII) - oben - mit Chlorcarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

RO-CO-Cl (IX)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Pyridin, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutyl-ether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäure-methylester und -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel sind hierbei vor allem Säureakzeptoren geeignet. Vorzugsweise infrage kommen Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydride, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calcium-hydrid, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxide, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-carbonate und -hydrogencarbonate, wie Natrium- und Kalium-carbonat oder -hydrogencarbonat sowie Calciumcarbonat, Alkalimetallacetate, wie Natrium- und Kalium-acetat, Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- und Kalium-methylat, -ethylat, -propylat, -isopropylat, -butylat, -isobutylat und tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-

Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -120°C und +100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -70°C und +80°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

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

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formeln (IA) und (IB) - mit der Maßgabe, daß darin R^5 für Wasserstoff steht - allgemein definiert. In den Formeln (IA) und (IB) haben R^1, R^2, R^3 und R^4 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1, R^2, R^3 und R^4 angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formeln (IA) und (IB) für Verfahren (b) sind erfindungsgemäße neue Verbindungen; sie können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkylierungsmittel sind durch die Formeln (IV) und (V) allgemein definiert. In den Formeln (IV) und (V) hat R^5 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^5 angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formeln (IV) und (V) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird vorzugsweise unter Verwendung eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Es kommen hierbei vor allem diejenigen Verdünnungsmittel in Betracht, die bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise infrage kommen Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydride, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calcium-hydrid, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxide, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calcium-hydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-carbonate und -hydrogencarbonate, wie Natrium- und Kalium-carbonat oder -hydrogencarbonat sowie Calciumcarbonat, Alkalimetallacetate, wie Natrium- und Kalium-acetat, Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- und Kalium-methylat, -ethylat, -propylat, -isopropylat, -butylat, -isobutylat und tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Tempera-

turen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

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

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (I) - mit der Maßgabe, daß darin R^2 für die Gruppierung -NH-SO_2-A^1 steht - allgemein definiert. In der Formel (I) haben dann A^1, R^1, R^3, R^4 und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A^1 R^1, R^3, R^4 und Z angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (I) für Verfahren (c) sind Gegenstand vorgängiger Anmeldungen (vgl. DE 4 327 743; vgl. auch US 5 084 084; Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenverbindungen sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In der Formel (VII) haben n, A^2 und A^3 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für n, A^2 und A^3 angegeben wurde; X^2 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird vorzugsweise unter Verwendung eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Es kommen hierbei vor allem diejenigen Verdünnungsmittels in Betracht, die bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt. Es kommen hierbei diejenigen Säureakzeptoren in Betracht, die bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) genannt wurden.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

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

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formeln (IA) und (IB) - mit der Maßgabe, daß darin R^5 für Wasserstoff steht - allgemein definiert. In den Formeln (IA) und (IB) haben R^1, R^2, R^3 und R^4 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zu-

sammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1, R^2, R^3 und R^4 angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formeln (IA) und (IB) für Verfahren (c) sind erfindungsgemäße neue Verbindungen; sie können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird unter Verwendung eines elektrophilen Aminierungs- bzw. Hydroxylierungsmittels durchgeführt. Es können hierbei die üblichen Aminierungs- bzw. Hydroxylierungsmittel eingesetzt werden. Als Beispiele seien 1-Aminooxy-2,4-dinitro-benzol, Hydroxylamin-O-sulfonsäure, N-(Dialkoxy-phosphoryl)-O-(4-Nitro-phenyl-sulfonyl)-hydroxylamin und 3-Chlor-perbenzoesäure genannt. Es handelt sich hierbei um bekannte Synthesechemikalien.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird vorzugsweise unter Verwendung eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Es kommen hierbei vor allem diejenigen Verdünnungsmittels in Betracht, die bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt. Es kommen hierbei diejenigen Säureakzeptoren in Betracht, die bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) genannt wurden.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

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

Die erfindungsgemäßen N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen können zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 für die Gruppierung -NH-SO_2-A^1 steht, eingesetzt werden.

Man erhält die Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 für die Gruppierung -NH-SO_2-A^1 steht, wenn man entsprechende Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z die oben angegebene Bedeutung haben, mit Wasser in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Natrium- oder Kalium-acetat, Natrium- oder Kalium-hydrogencarbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat, und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie z.B. Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon, vorzugsweise Aceton, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 80°C umsetzt und anschließend mit einer starken Säure, wie z.B. Salzsäure, ansäuert (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die so erhältlichen Verbindungen der Formel (I) sind bereits bekannt (vgl. US 5 084 084) bzw. Gegenstand einer vorgängigen Anmeldung (vgl. DE 4 327 743).

Überraschenderweise können die Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 für die Gruppierung -NH-SO_2-A^1 steht, nach dem vorausgehend beschriebenen Verfahren in erheblich besserer Ausbeute und Qualität als nach vorbekannten Methoden erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten auf-

wachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewandten 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, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

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 Hopfenanla-

gen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, wie z.B. in Weizen, Mais und Soja, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

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

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden 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 und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem

Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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

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

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

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und

Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

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

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

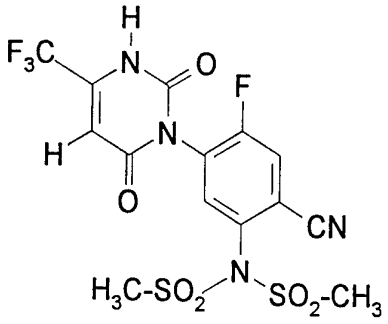
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor, als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

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

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

Herstellungsbeispiele:

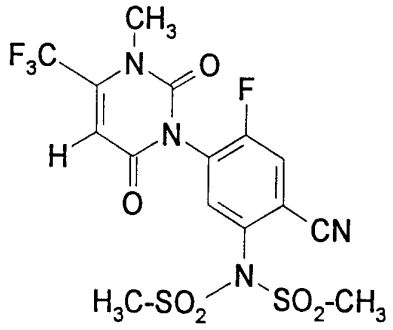
Beispiel 1



0,63 g (5 mMol) Methansulfonsäurechlorid werden bei 20°C zu einer Mischung aus 1,96 g (5 mMol) 1-(4-Cyano-2-fluor-5-methylsulfonylamino-phenyl)-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin, 0,61 g (6 mMol) Triethylamin und 20 ml Acetonitril unter Rühren tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 60 Minuten bei 20°C gerührt, mit weiteren 0,6 g Triethylamin und 0,5 g Methansulfonsäurechlorid versetzt und weitere 2 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird eingeengt, der Rückstand mit Wasser/Essigsäureethylester geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristallin anfallende Produkt durch Abfiltrieren isoliert.

Man erhält 2,1 g (90% der Theorie) 1-[4-Cyano-2-fluor-5-(bis-methylsulfonyl-amino)-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 143°C.

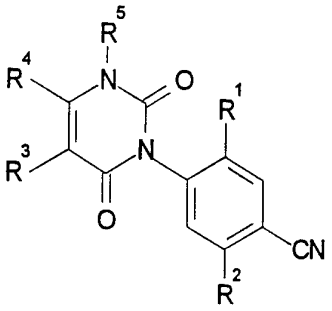
Beispiel 2



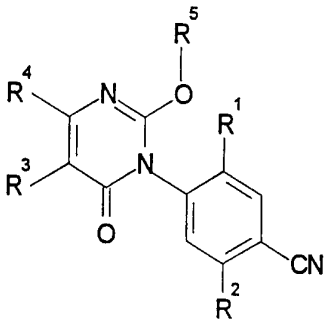
Eine Mischung aus 2,06 g (4,25 mMol) 1-[4-Cyano-2-fluor-5-(bis-methylsulfonyl-amino)-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin, 0,63 g (5,0 mMol) Dimethylsulfat, 0,70 g (5,0 mMol) Kaliumcarbonat und 50 ml Aceton wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser digeriert und das kristallin anfallende Produkt durch Abfiltrieren isoliert.

Man erhält 1,8 g (87% der Theorie) 1-[4-Cyano-2-fluor-5-(bis-methylsulfonyl-amino)-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 273°C.

Analog zu den Beispielen 1 und 2 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) - bzw. der Formeln (IA) und (IB) - hergestellt werden:

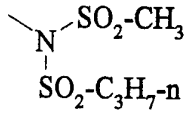
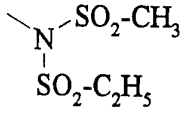
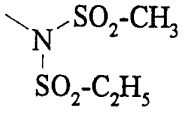
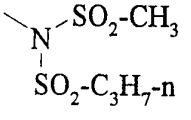


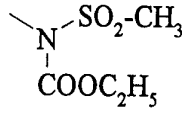
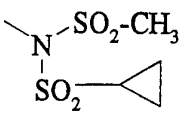
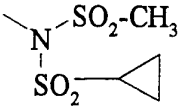
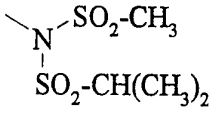
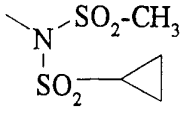
(IA)

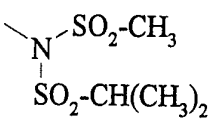
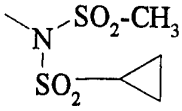
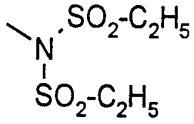
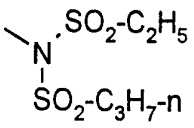
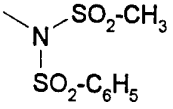
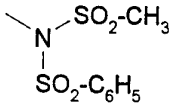


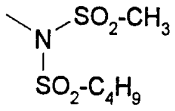
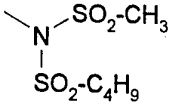
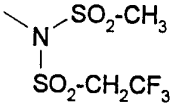
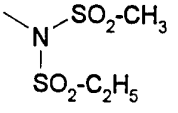
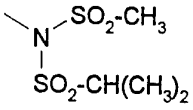
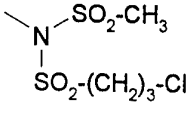
(IB)

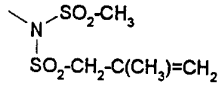
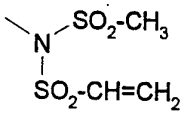
Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.-Nr.	allg. Formel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Schmelzpunkt (°C)
3	IA	F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	H	155
4	IA	F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	CH_3	128
5	IA	F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CHF_2	H	135
6	IA	F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CHF_2	CH_3	213
7	IA	F		H	CF_3	H	115
8	IA	F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	H	113
9	IA	F		H	CF_3	H	79
10	IA	F		H	CF_3	CH_3	204
11	IA	F	$-N(SO_2C_3H_7)_2$	H	CF_3	CH_3	245
12	IA	F		H	CF_3	CH_3	179

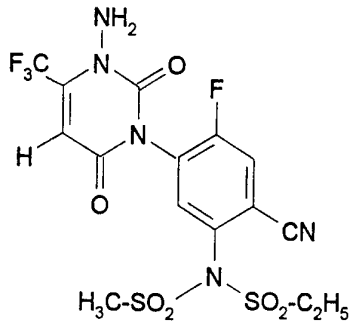
Bsp.-Nr.	allg. Formel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Schmelzpunkt (°C)
13	IA	F		H	CF_3	CH_3	105
14	IA	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CHF_2	H	267
15	IA	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CHF_2	CH_3	258
16	IA	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	$CClF_2$	H	289
17	IA	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	$CClF_2$	CH_3	258
18	IA	F		H	CF_3	H	277
19	IA	F		H	CF_3	CH_3	105
20	IA	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	CH_3	CF_3	H	243
21	IA	F		H	$CClF_2$	H	258
22	IA	F		H	$CClF_2$	H	105

Bsp.-Nr.	allg. Formel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Schmelzpunkt (°C)
23	IA	F		H	$CClF_2$	CH_3	115
24	IA	F		H	$CClF_2$	CH_3	105
25	IB	F		H	CF_3	CH_3	δ = 6.62 Singulett 1H
26	IA	F		H	CF_3	CH_3	208
27	IA	F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	C_2H_5	176
28	IB	F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	C_2H_5	210
29	IA	F		H	CF_3	H	263
30	IA	F		H	CF_3	CH_3	274

Bsp.-Nr.	allg. Formel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Schmelzpunkt (°C)
31	IA	F		H	CF_3	H	(amorph)
32	IA	F		H	CF_3	CH_3	187
33	IA	F		H	CF_3	H	174
34	IA	F		H	CF_3	NH_2	113
35	IA	F	$-N(SO_2C_2H_5)_2$	H	CF_3	NH_2	161
36	IA	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	H	193
37	IA	F		H	CF_3	CH_3	96
38	IA	F		H	CF_3	CH_3	212
39	IA	H	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	H	250
40	IA	H	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	CH_3	284

Bsp.-Nr.	allg. Formel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Schmelzpunkt (°C)
41	IA	F		H	CF_3	CH_3	238
42	IA	F		H	CF_3	CH_3	224
43	IB	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	CH_3	198
44	IA	F	$-N(SO_2CH_3)_2$	H	CF_3	NH_2	279

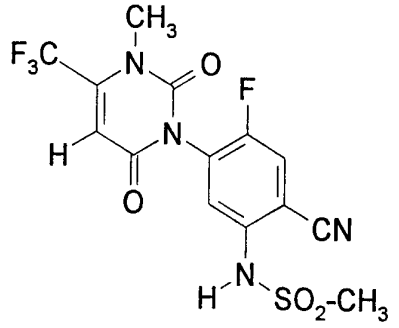
Die in Tabelle 2 als Beispiel 34 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



2,7 g (5,5 mMol) 1-[4-Cyano-2-fluor-5-(N-ethylsulfonyl-N-methylsulfonyl-amino)-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin werden in 10 g N,N-Dimethyl-formamid gelöst und zu dieser Lösung werden 0,3 g 60%iges Natriumhydrid (7,5 mMol NaH) bei ca. 10°C gegeben. Die Mischung wird 15 Minuten gerührt und dann bei ca.10°C mit 1,1 g (5,5 mMol) 1-Aminooxy-2,4-dinitro-benzol in kleinen Portionen versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage bei ca. 20°C gerührt. Dann wird mit 100 ml Essigsäureethylester verdünnt und die Mischung auf ca. 800 ml verdünnte wässrige Natriumchlorid-Lösung gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten organischen Extraktionslösungen mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester, Vol. 2/1) gereinigt.

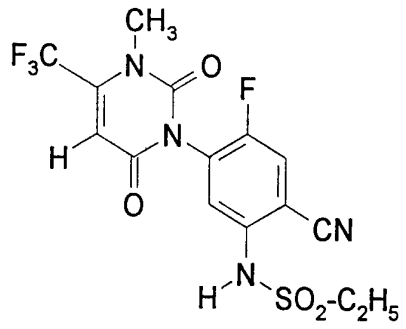
Man erhält aus der Hauptfraktion 0,40 g (15% der Theorie) 1-[4-Cyano-2-fluor-5-(N-ethylsulfonyl-N-methylsulfonyl-amino)-phenyl]-5-amino-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 113°C.

Beispiele für die erfindungsgemäße Umwandlung:



Eine Mischung aus 0,97 g (2 mMol) 1-[4-Cyano-2-fluor-5-(bis-methylsulfonyl-amino)-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin, 10 ml Wasser, 0,38 g (4 mMol) Natriumhydrogencarbonat und 20 ml Aceton wird 2 Tage bei 20°C gerührt. Dann wird das Aceton abdestilliert, die wässrige Lösung mit 2N-Salzsäure angesäuert und mit Essigsäureethylester geschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt, der Rückstand in 1 ml Essigsäureethylester aufgenommen, mit Diethylether verdünnt und abgesaugt.

Man erhält 0,70 g (86% der Theorie) 1-(4-Cyano-2-fluor-5--methylsulfonyl-amino-phenyl)-3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 192°C.



Eine Mischung aus 34 g (66 mMol) 1-[4-Cyano-2-fluor-5-(bis-ethylsulfonyl-amino)-phenyl]-3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin, 250 ml Wasser, 11,1 g (130 mMol) Natriumhydrogencarbonat und 250 ml Aceton wird 8 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend wird das Aceton abdestilliert, der Rest des Reaktionsgemisches mit 500 ml Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird dann mit 2N-Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Das kristalline Produkt wird aus Diethylether/Essigsäureethylester (Vol.:95/5) umkristallisiert.

Man erhält 22 g ((79% der Theorie) 1-(4-Cyano-2-fluor-5-ethylsulfonyl-amino-phenyl)-3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 172°C.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

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

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

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

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 2, 4, 6, 13 und 15 bei guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

Beispiel B

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylformamid
Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykolether

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

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven *Phaedon cochleariae* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 3 starke Wirksamkeit.

Beispiel: C

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

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

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe *Plutella maculipennis* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 3 starke Wirksamkeit.

Beispiel D

Spodoptera-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

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

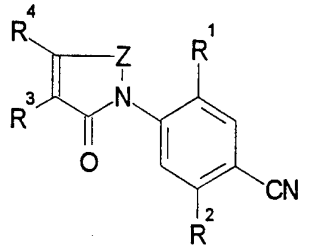
Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters *Spodoptera frugiperda* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 3 starke Wirksamkeit.

Patentansprüche

1. N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I)

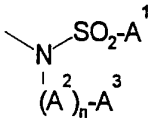


(I)

in welcher

R^1 für Wasserstoff oder Halogen steht,

R^2 für die nachstehende Gruppierung steht,



worin

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A^1 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

A^2 für Alkandiyl (Alkylen) steht, und

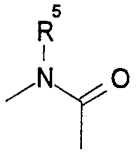
A^3 für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkylalkylcarbonyl, Cycloalkylsulfonyl, Cycloalkylalkylsulfonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylsulfonyl, Heterocyclylsulfonyl oder Heterocyclylalkylsulfonyl steht,

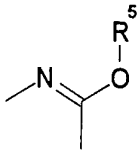
R^3 für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht oder

zusammen mit R^3 für Alkandiyl steht,

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht





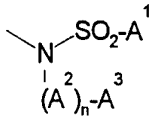
worin

R^5 für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht, oder für (jeweils nur an N gebundenes) Amino oder Hydroxy steht.

2. N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

R^2 für die nachstehende Gruppierung steht,



worin

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A^1 für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 10 Kohlenstoffatomen steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl, durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl oder C_1-C_4-Alkylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), durch Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, durch C_1-C_4-Alkoxy-carbonyl (welches gegebenenfalls durch Halogen, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist), durch Phenyl, Phenyloxy oder Phenylthio (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy substituiert sind) substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl, durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind), durch Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy und/oder C_1-C_4-Halogenalkoxy substituiert sind) substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Stickstoffatomen und/oder 1 bis 2 Sauerstoff- oder Schwefelatomen im gesättigten oder ungesättigten Heterocyclylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

A^2 für Alkandiyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und

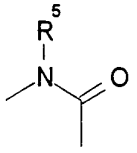
A^3 für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkylalkylcarbonyl, Cycloalkylsulfonyl oder Cycloalkylalkylsulfonyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, oder für Phenylcarbonyl, Naphthylcarbonyl, Phenylmethylcarbonyl, Naphthylmethylcarbonyl, Phenoxycarbonyl, Naphthyloxycarbonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Phenylmethylsulfonyl, Thienylsulfonyl, Pyrazolylsulfonyl, Pyridinylsulfonyl oder Pyridinylmethylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl substituiert sind) steht,

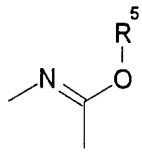
R^3 für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R^4 für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

oder zusammen mit R^3 für Alkandiyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht





worin

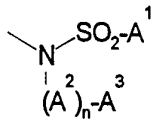
R^5 für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkyl-carbonyl oder C_1-C_4-

Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, oder für (jeweils nur an N gebundenes) Amino oder Hydroxy steht.

3. N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R^2 für die nachstehende Gruppierung steht,



worin

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A^1 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carboxy, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl oder Phenyl substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl steht,

A^1 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Thienyl, Pyrazolyl oder Pyridyl steht,

A^2 für Methylen oder Dimethylen steht, und

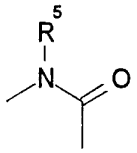
A^3 für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropylcarbonyl, Cyclobutylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cyclopropylmethylcarbonyl, Cyclobutylmethylcarbonyl, Cyclopentylmethylcarbonyl Cyclohexylmethylcarbonyl, Cyclopropylsulfonyl, Cyclobutylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclohexylsulfonyl, Cyclopropylmethylsulfonyl, Cyclobutylmethylsulfonyl, Cyclopentylmethylsulfonyl oder Cyclohexylsulfonyl, oder für Phenylcarbonyl, Phenylmethylcarbonyl, Phenoxycarbonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Phenylmethylsulfonyl, Thienylsulfonyl oder Pyridinylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sind) steht,

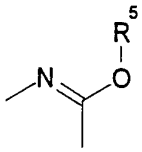
R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R^4 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

oder zusammen mit R^3 für Trimethylen oder Tetramethylen steht, und

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

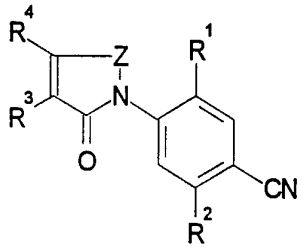




worin

R^5 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht, oder für (jeweils nur an N gebundenes) Amino oder Hydroxy steht.

4. Verfahren zur Herstellung von N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I)

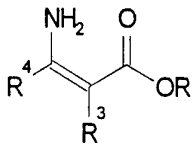


(I)

in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IA) und (IB), in welchen R^5 für Wasserstoff steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Aminoalkensäureester der allgemeinen Formel (II)



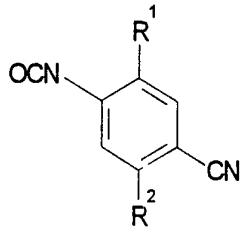
(II)

in welcher

R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

mit Cyanoarylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)

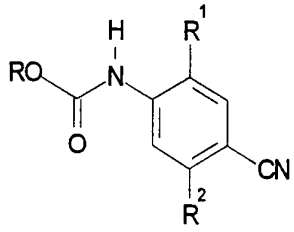


(III)

in welcher

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

oder mit Cyanoarylurethanen (Cyanoarylcarbamaten) der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(b) zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (IA) und/oder (IB), in welchen R^5 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formeln (IA) und/oder (IB)

in welchen R^5 für Wasserstoff steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Alkylierungsmitteln bzw. Acylierungsmitteln der allgemeinen Formeln (V) oder (VI)

X^1-R^5 (V) R^5-O-SO_2-O-R^5 (VI)

in welchen

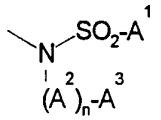
R^5 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht und

X^1 in der Formel (V) für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 für die nachstehende Gruppierung steht



sowie n, A^1, A^2, A^3, R^1, R^3 R^4 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I), in welcher R^2 für die Gruppierung $-NH-SO_2-A^1$ steht sowie A^1, R^1, R^3, R^4 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenverbindungen der allgemeinen Formel (VII)

$$X^2-(A^2)_n-A^3 \qquad (VII)$$

in welcher

n, A^2 und A^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^2 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(d) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IA), in welcher R^5 für Amino oder Hydroxy steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formeln (IA) und/oder (IB), in welchen R^5 für Wasserstoff steht sowie R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit elektrophilen Aminierungs- bzw. Hydroxylierungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

5. Verwendung von substituierten N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.

6. Verfahren zur Herstellung von herbiziden und insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I)

gemäß der Ansprüche 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 auf unerwünschte Insekten und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

8. Verwendung von substituierten N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Insekten.

9. Herbizide und insektizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4.

10. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Cyanoaryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 95/01351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D239/54 A01N43/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 408 382 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES) 16 January 1991 cited in the application see claims	1,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 June 1995	22. 06. 95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Francois, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 95/01351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0408382	16-01-91	AU-B-	627906	03-09-92
		AU-A-	5884990	17-01-91
		CA-A-	2021005	15-01-91
		US-A-	5084084	28-01-92
		US-A-	5127935	07-07-92
		US-A-	5154755	13-10-92
		JP-A-	3204865	06-09-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01351

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D239/54 A01N43/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 408 382 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES) 16. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Juni 1995	22. 06. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Francois, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01351

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0408382	16-01-91	AU-B-	627906	03-09-92
		AU-A-	5884990	17-01-91
		CA-A-	2021005	15-01-91
		US-A-	5084084	28-01-92
		US-A-	5127935	07-07-92
		US-A-	5154755	13-10-92
		JP-A-	3204865	06-09-91