



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 664 958 A5**

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 D 239/42
C 07 D 251/42
C 07 D 403/12
A 01 N 47/42

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 3725/85

㉔ Anmeldungsdatum: 28.08.1985

㉓ Priorität(en): 30.08.1984 DE 3431921
17.05.1985 DE 3517844

㉔ Patent erteilt: 15.04.1988

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1988

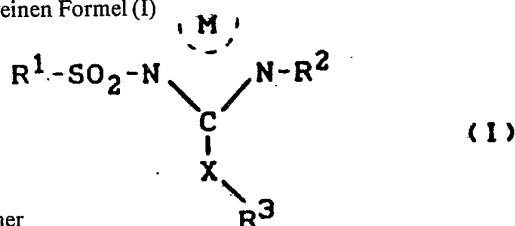
㉔ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

㉔ Erfinder:
Diehr, Hans-Joachim, Dr., Wuppertal 1 (DE)
Fest, Christa, Dr., Wuppertal 1 (DE)
Kirsten, Rolf, Dr., Monheim (DE)
Kluth, Joachim, Dr., Langenfeld (DE)
Müller, Klaus-Helmut, Dr., Düsseldorf (DE)
Pfister, Theodor, Dr., Monheim (DE)
Priesnitz, Uwe, Dr., Solingen 1 (DE)
Riebel, Hans-Jochem, Dr., Wuppertal 1 (DE)
Roy, Wolfgang, Dr., Langenfeld (DE)
Santel, Hans-Joachim, Dr., Köln 80 (DE)
Schmidt, Robert R., Dr., Bergisch Gladbach 2 (DE)
Eue, Ludwig, Dr., Leverkusen 1 (DE)

㉔ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Sulfonyliso(thio)harnstoff-Derivate.**

⑤⑦ Die neuen Sulfonyliso(thio)harnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

R² für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält, steht,

R³ für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest steht,

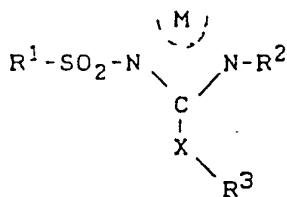
X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent steht,

sowie Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit starken Säuren zeigen herbizide Wirkung. Es wird auch ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben.

PATENTANSPRÜCHE

1. Sulfonyliso(hio)harnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

R² für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält, steht,

R³ für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent steht, sowie Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit starken Säuren, ausgenommen die folgenden Verbindungen:

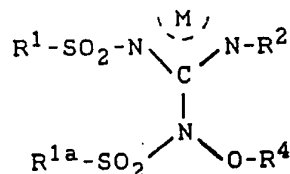
N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlorbenzolsulfonyl)-O-(4-chlorphenyl)-isoharnstoff;

N'-(4-Methylpyrimidin-2-yl)-N''-(2,5-dimethoxybenzolsulfonyl)-O-phenylisoharnstoff;

N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlorbenzolsulfonyl)-O-(4-nitrophenyl)-isoharnstoff und

N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlorbenzolsulfonyl)-O-2,4-dichlorphenyl)-isoharnstoff.

2. Verfahren zur Herstellung von Sulfonyliso(thio)harnstoff-Derivaten der allgemeinen Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Sulfonylguanidin-Derivate der Formel (II)

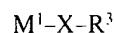


in welcher

R¹, R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben.

R^{1a} die gleiche Bedeutung wie R¹ hat, wobei R^{1a} und R¹ verschieden sein können, und

R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoff-Rest steht, mit Verbindungen der Formel (III),



in welcher

X und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

M¹ für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent steht, umgesetzt und gegebenenfalls die hierbei erhaltenen Produkte der Formel (I) mit Säuren behandelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Basen und/oder in Gegenwart von Verdünnungsmitteln erfolgt.

4. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Sulfonyl(iso)thioharnstoff-Derivat der allgemeinen Formel (I) gemäss Anspruch 1.

5. Verwendung von Sulfonyliso(thio)harnstoff-Derivaten der allgemeinen Formel (I) gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.

6. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Sulfonyliso(thio)harnstoff-

2

Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäss Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

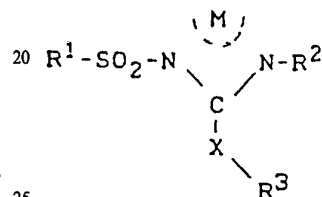
5

BESCHREIBUNG

(I) Die Erfindung betrifft neue Sulfonyliso(thio)harnstoff-Derivate, ein erfindarisches Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

10 Verschiedene Isoharnstoffe bzw. Isothioharnstoffe sind als potentielle Herbizide bekannt geworden, haben jedoch bisher als Mittel zur Unkrautbekämpfung und/oder Regulierung des Pflanzenwachstums keine grössere Bedeutung erlangt (vergl. DE-AS 1 138 039 und GB-PS 1 202 736; CH-PS 15 646 957)

Es wurden nun neue Sulfonyliso(thio)harnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (I)



(I)

in welcher

R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

R² für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält, steht,

R³ für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

35 M für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent steht, sowie Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit starken Säuren gefunden, wobei jedoch die folgenden Verbindungen ausgenommen werden:

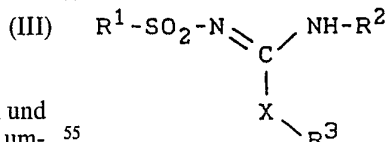
(II) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlorbenzolsulfonyl)-O-(4-chlorphenyl)-isoharnstoff;

N'-(4-Methylpyrimidin-2-yl)-N''-(2,5-dimethoxybenzolsulfonyl)-O-phenylisoharnstoff;

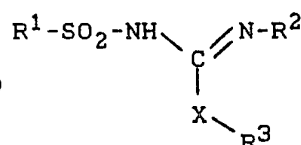
N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlorbenzolsulfonyl)-O-(4-nitrophenyl)-isoharnstoff und

45 N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlorbenzolsulfonyl)-O-(2,4-dichlorphenyl)-isoharnstoff.

Die allgemeine Formel (I) steht – wenn M für Wasserstoff steht – für die einzelnen Tautomeren der Formel (Ia) und (Ib)



(Ia)

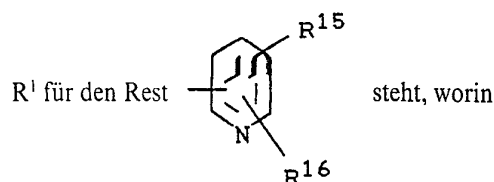


(Ib)

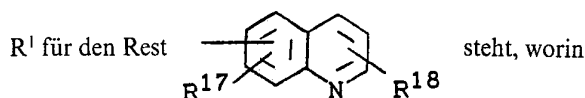
in welcher

R¹, R², R³ und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, sowie für Gemische der Tautomeren (Ia) und (Ib).

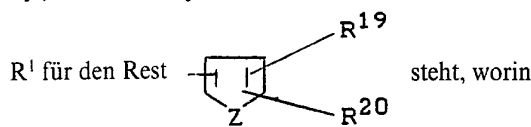
Das Mischungsverhältnis hängt von aggregationsbestimmenden Faktoren, wie z.B. Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration ab.



R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], sowie für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl stehen, worin weiter



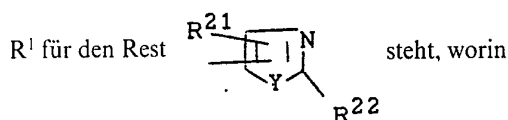
R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], oder für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen; worin weiter



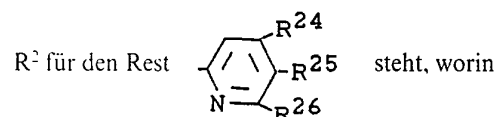
R¹⁹ und R²⁰ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl stehen, und

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Z¹ steht, wobei

Z¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist], C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist], C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht; worin weiter



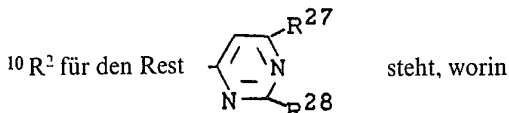
R²¹ für Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl oder Halogen steht, R²² für Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl steht und Y für Schwefel oder die Gruppierung N-R²³ steht wobei R²³ für Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl steht; worin weiter



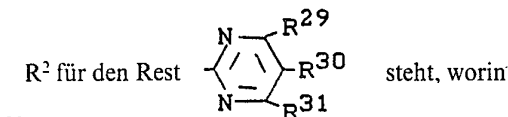
R²⁴ und R²⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C₁-

C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] stehen mit der Massgabe, dass wenigstens einer der Reste R²⁴ und R²⁶ von Wasserstoff verschieden ist, und

⁵ R²⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] steht; worin weiter



R²⁷ und R²⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino stehen mit der Massgabe, dass wenigstens einer der Reste R²⁷ und R²⁸ von Wasserstoff verschieden ist; worin weiter

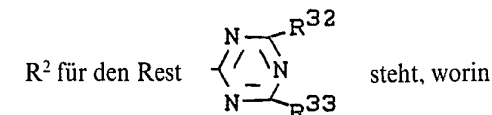


R²⁹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] steht,

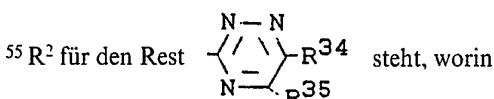
³⁰ R³⁰ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Cyano, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht und

R³¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Amino, C₁-C₄-Alkyl-amino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht, oder

R³⁰ und R³¹ gemeinsam für C₃-C₄-Alkandiyl stehen; worin weiter



R³² und R³³ gleich oder verschieden sind und für Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₃-C₅-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio oder für C₁-C₄-Alkylamino bzw. Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino stehen; worin weiter



R³⁴ und R³⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy stehen; worin weiter

⁶⁰ R³ für einen Phenylrest steht, welcher gegebenenfalls substituiert ist durch einen oder mehrere Reste aus der Reihe Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor, Brom und Jod], Cyano, Nitro, Hydroxy, Carboxy, C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenyl substituiert ist], C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-

C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl] substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], Amino, C₁-C₄-Alkyl-amino bzw. Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind], C₁-C₄-Alkyl-carbonyl-amino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, (Di)-C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-amino, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl Benzolyoxycarbonyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Methyl substituiert ist], Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl, Phenylamino oder Phenylazo [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl substituiert sind], Pyridoxy oder Pyrimidoxyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl substituiert sind], C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyloxy und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyloxy, oder welcher gegebenenfalls durch eine Alkylkette [welche gegebenenfalls verzweigt und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist] oder einen Benzorest [welcher gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano Nitro, Methyl und/oder Trifluormethyl substituiert ist] anelliert ist; worin weiter

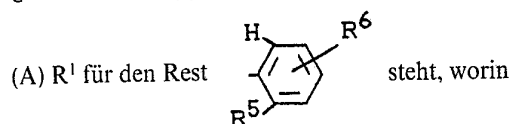
R³ für einen fünf- oder sechsgliedrigen heteroaromatischen Ring steht, welcher 1 bis 3 Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält und welcher gegebenenfalls benzanelliert ist und/oder durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy [wobei letztere gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind] substituiert ist; worin weiter

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Wasserstoff, ein Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, oder Nickel-Äquivalent steht.

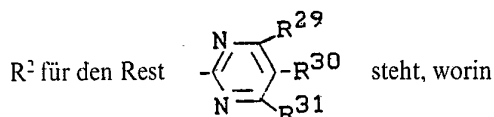
Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Addukte von Verbindungen der Formel (I) – wie vorausgehend definiert – mit Halogenwasserstoffsäuren, wie Hydrogenfluorid, Hydrogenchlorid, Hydrogenbromid, Hydrogenjodid, mit Schwefelsäure, mit gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituierten Alkansulfonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder auch Benzol- oder Naphthalinsulfonsäuren, welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiert sind.

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



R⁵ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₃-Alkyl-aminocarbonyl steht und

R⁶ für Wasserstoff steht; worin weiter



R²⁹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Difluormethoxy steht,

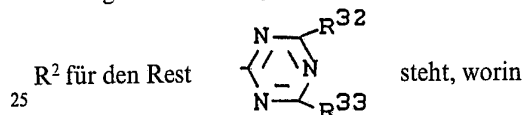
R³⁰ für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl steht und R³¹ für C₁-C₃-Alkyl, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₃-Alkoxy steht; worin weiter

R³ für einen Phenylrest steht, welcher gegebenenfalls substituiert ist durch einen oder zwei Reste aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Jod, Cyano, Nitro, Hydroxy, Carboxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Hydroxymethyl, Methoxycarbonylmethyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Cyclohexyl, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, 10 Trifluormethylthio, Dimethylamino, Amino, Acetylamino, Methylaminocarbonyl, Formyl, Acetyl, Benzoyl, Phenyl, Hydroxyphenyl, Phenoxy [welches gegebenenfalls durch Chlor und/oder Trifluormethyl substituiert ist], Phenylamino, Phenylazo, Pyridoxy [welches gegebenenfalls durch 15 Chlor und/oder Trifluormethyl substituiert ist], oder welcher gegebenenfalls benzanelliert ist; worin weiter

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Wasserstoff, ein Natrium-, Kalium- oder Calcium-äquivalent steht; worin weiter

20 (B) R¹, R³, X und M die oben unter (A) angegebene Bedeutung haben und



R³² für Fluor, Chlor, Cyclopropyl, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder C₁-C₂-Alkylthio steht und

R³³ für Fluor, Chlor, Cyclopropyl, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkylamino oder Di-(C₁-C₂-alkyl)-amino steht.

Aus der Gruppe der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind folgende Unterklassen ganz besonders bevorzugt:

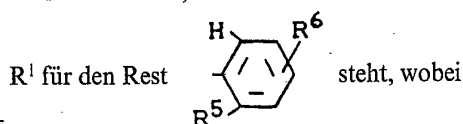
35 α) Verbindungen der Formel (I), worin

X für Schwefel steht und

R¹, R², R³ und M die oben unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben;

β) Verbindungen der Formel (I), worin

40 X für O steht,



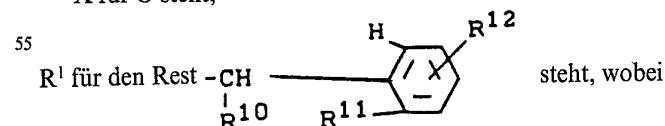
45 R⁵ für -OCF₃, -OCHF₂, -SCF₃, -SCHF₂, -C₆H₅, -OC₆H₅, -CONH-OR³, -SO₂NH-OR³ oder -SO₂N(R³) OR³ steht und

R⁶ für Wasserstoff steht, und

50 R², R³ und M die oben unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben;

γ) Verbindungen der Formel (I), worin

X für O steht,



R¹⁰ und R¹² für Wasserstoff stehen und

60 R¹¹ die oben (auf Seite 9) angegebenen Bedeutungen hat und

R², R³ und M die oben unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben;

δ) Verbindungen der Formel (I), worin

65 X für O steht,

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

R² und M die oben unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und

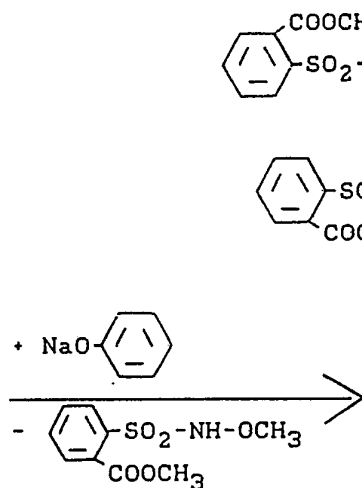
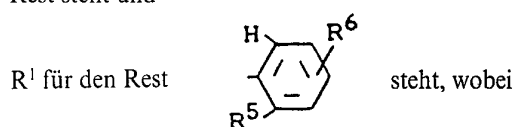
R³ für einen Phenylrest [welcher gegebenenfalls substituiert ist durch Phenyl, Phenoxy, Heteroaryloxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl) C₃-C₈-Cycloalkyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl-amino, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyloxy], für Naphthyl oder für einen heteroaromatischen Rest steht;

e) Verbindungen der Formel (I), worin

X für O steht,

R² und M die oben unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

R³ für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest steht und



Die beim erfindungsgemässen Herstellungsverfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylguanidin-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben vorzugsweise die Reste

R¹, R² und M die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Definition der entsprechenden Reste in der Formel (I) vorzugsweise genannt sind,

R^{1a} hat vorzugsweise die gleiche Bedeutung, wie sie oben im Rahmen der Definition der Substituenten in Formel (I) für R¹ vorzugsweise angegeben ist, muss aber nicht in jedem Einzelfall mit R¹ identisch sein, und

R⁴ steht vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl.

Insbesondere bevorzugt sind Ausgangsstoffe der Formel (II), in welcher die Reste

R¹, R² und M die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben im Rahmen der Definition der entsprechenden Reste in Formel (I) als insbesondere bevorzugt genannt sind.

R^{1a} die gleiche Bedeutung hat, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition in Formel (I) als insbesondere bevorzugt für R¹ angegeben ist, und

R⁴ für Methyl steht.

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

N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-brom-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-fluor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methyl-benzolsulfonyl)-,

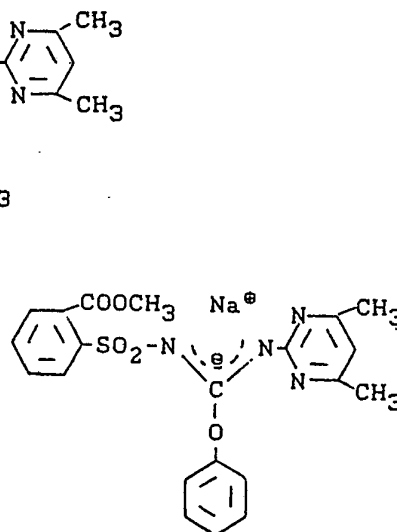
R⁵ für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Brom, Trifluormethyl, Dimethylaminosulfonyl, Methylthio oder Methylsulfonyl steht und

R⁶ für Wasserstoff steht.

Gegenstand der Erfindung sind weiter insbesondere Addukte von Verbindungen der Formel (I) – wie vorausgehend definiert – mit Halogenwasserstoffsäuren, wie Hydrogenchlorid, Hydrogenbromid und Hydrogenjodid, mit Schwefelsäure, mit gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiereten Alkansulfonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder auch mit Benzol- oder Naphthalinsulfonsäuren, welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiert sind.

Verwendet man beim erfindungsgemässen Herstellungsverfahren beispielsweise N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonylbenzolsulfonyl)-guanidin und Natriumphenolat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden.

20



-N'',N'''-bis-(2-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

45

N'-(4-Methyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-difluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-diethylaminosulfonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-brom-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-methylsulfonyl-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

55

N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-difluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-dimethylaminosulfonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-cyclopropyloxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethylsulfonyl-benzolsulfonyl)-,

60

65

-N'',N'''-bis-(2-nitro-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-cyano-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylsulfonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-isopropylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-N-methoxy-N-methylaminosulfonyl-benzol-
sulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2,5-dichlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

N'-(4-Difluormethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N''methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-brom-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylsulfonylmethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

N'-(4,6-Dimethyl-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-methyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-dimethylaminosulfonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-propoxycarbonyl-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-difluormethylthio-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-cyano-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-isopropylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-
-guanidin

N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-benzyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-cyano-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-isopropoxy-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

N'-(4-Ethyl-6-methoxy-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,

-N'',N'''-bis-(2-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-difluormethylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-dimethylaminosulfonyl-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-cyano-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

N'-(4-Dimethylamino-6-methyl-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-chlormethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-fluormethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-jod-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylthiomethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

N'-(5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-difluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylsulfonylmethyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-nitro-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-cyano-benzolsulfonyl)-
-guanidin,

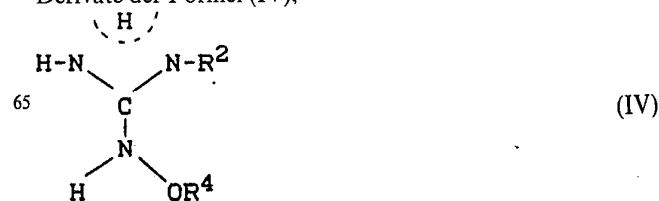
N'-(5-Methyl-1,2,4-triazin-3-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-propoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-dimethylaminocarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-dimethylaminosulfonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-brom-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethylthio-benzolsulfonyl)-
-guanidin

N'-(2,6-Dimethyl-pyrimidin-4-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-fluor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-difluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-fluormethyl)-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-cyclopropyloxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-
-guanidin

N'-(2,6-Dimethoxy-pyrimidin-4-yl)-N''-methoxy-
-N'',N'''-bis-(2-fluor-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-methylthio-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-dimethylaminocarbonyl-benzolsulfonyl)-,
-N'',N'''-bis-(2-cyano-benzolsulfonyl)- und
-N'',N'''-bis-(2-methoxymethyl-benzolsulfonyl)-
-guanidin.

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonyl-guani-
din-Derivate der Formel (II) sind Gegenstand einer vorgän-
gigen Patentanmeldung (vergl. DE-OS 33 34 455; EP-A-
121 082).

Man erhält die Verbindungen der Formel (II) – für den
Fall, dass R¹ und R^{1a} identisch sind – wenn man Guanidin-
Derivate der Formel (IV),



in welcher

R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit wenigstens zwei Moläquivalenten von Sulfonsäurechloriden der Formel (V)



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Pyridin oder Diazabicyclooctan (DABCO), und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid oder Chloroform, bei Temperaturen zwischen $-20^\circ C$ und $+50^\circ C$, vorzugsweise bei $0^\circ C$ bis $30^\circ C$ umgesetzt. Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise durchgeführt werden, beispielsweise durch Versetzen mit Wasser, gegebenenfalls Ansäuern z.B. mit Salzsäure, Extrahieren mit einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid oder Chloroform, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen, Filtrieren und Einengen. Die dabei im Rückstand verbleibenden Produkte der Formel (II) können im allgemeinen mit organischen Lösungsmitteln zur Kristallisation gebracht und gegebenenfalls durch Umkristallisieren gereinigt werden. Die so erhaltenen Verbindungen der Formel (II), in welcher M für Wasserstoff steht, können auf übliche Weise durch Umsetzung mit Metallverbindungen in geeigneten Verdünnungsmitteln, z.B. mit Natriummethylat in Methanol, in entsprechende Salze der Formel (II) – M:Metalläquivalent – umgewandelt werden.

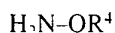
Die als Zwischenprodukte benötigten Guanidin-Derivate der Formel (IV) sind ebenfalls Gegenstand der oben genannten vorgängigen Patentanmeldung (vergl. DE-OS 3 334 455).

Man erhält diese Guanidin-Derivate, wenn man Cyanaminoverbindungen der Formel (VI)



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel (VII)



in welcher

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat bzw. deren Hydrochloriden gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Ethanol oder Butanol, bei Temperaturen zwischen $20^\circ C$ und $150^\circ C$, vorzugsweise zwischen $50^\circ C$ und $120^\circ C$, umgesetzt und gegebenenfalls anschliessend mit Säureakzeptoren, wie z.B. (wässr.) Ammoniak, Natriumhydroxid oder Kaliumcarbonat, behandelt. Die Guanidin-Derivate (IV) fallen hierbei im allgemeinen kristallin an.

Die Cyanaminoverbindungen der Formel (VI) sind zum Teil bekannt (vergl. J. Chem. Soc. 1953 1725–1730). Man erhält diese Verbindungen im wesentlichen nach folgenden Synthesewegen:

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



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal^1 für Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere für Chlor steht, gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Ver-

8

dünnungsmitteln, wie z.B. Aceton, Acetonitril, oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $150^\circ C$, vorzugsweise zwischen $10^\circ C$ und $100^\circ C$; nach Abdestillieren der flüchtigen Komponente und Auflösen des

5 Rückstandes in Wasser können die Cyanaminoverbindungen der Formel (VI) durch Ansäuern, z.B. mit Salzsäure, ausgefällt und durch Absaugen isoliert werden; oder

(2) für den Fall, dass R^2 für einen substituierten Pyrimidylrest steht, durch Umsetzung von Cyanoguanidin ('Dicyandiamid') mit β -Dicarbonylverbindungen oder gegebenenfalls Acetalen oder Enothern hiervon, wie z.B. Acetylaceton (vergl. J. Chem. Soc. 1953, 1725–1730), Acetessigsäureester (vergl. J. Prakt. Chem. 77 (1908), 542 und J. Chem. Soc. 1948, 586) oder Malonsäureester (vergl. DE-PS 158 591).

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

20 In einem weiteren Alternativverfahren erhält man die Cyanaminoverbindungen der Formel (VI), wenn man

(3) Aminoverbindungen der Formel (IX)



35

in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, mit Carbonyl-isothiocyanaten der Formel (X)



40



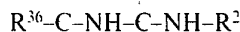
(X)

in welcher

R^{36} für Ethoxy oder Phenyl steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, wie z.B. Aceton, Acetonitril oder Toluol, bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $100^\circ C$ umgesetzt, die hierbei gebildeten Carbonylthioharnstoffe der Formel (XI)



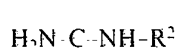
50



(XI)

in welcher

R^{36} und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls nach Einengen durch Absaugen isoliert und mit wässrigen Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-hydroxidlösungen, wie z.B. Natronlauge, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan, bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $120^\circ C$ umgesetzt und die nach Ansäuern, z.B. mit Salzsäure, kristallin erhaltenen Thioharnstoffe der Formel (XII)



55

in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, durch Absaugen isoliert und mit Metallverbindungen, welche Schwefelwasser-

(XII)

stoff binden können, wie z.B. mit Blei(II)-acetat, Kupfer(II)-acetat, Quecksilber(II)-acetat oder Eisen(II)-acetat, in Gegenwart von wässrigen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxidlösungen, wie z.B. Natronlauge, bei Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C umgesetzt, nach Ende der Umsetzung filtriert und das Filtrat mit einer Säure, wie z.B. Essigsäure, ansäuert. Die hierbei kristallin anfallenden Produkte der Formel (VI) können durch Absaugen isoliert werden.

Die Ausgangsstoffe für die vorausgehend unter (1), (2) und (3) beschriebenen Herstellungsverfahren für die Cyanaminoverbindungen der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Hierzu gehören die Halogenverbindungen der Formel (VIII) (vergl. J. Chem. Soc. (C) 1966, 2031; Chem. Pharm. Bull. 11 (1963), 1382–1388; Arch. Pharm. 295 (1962), 649–657), Die Aminoverbindungen der Formel (IX) (vergl. Chem. Pharm. Bull. 11 (1963), 1382–1388; J. Chem. Soc. 1946, 81 und US-PS 4 299 960) sowie die Carbonylisothiocyanate der Formel (X) (vergl. J. Heterocycl. Chem. 5 (1968), 837 und US-PS 4 160 037).

Die Hydroxylamin-Derivate der Formel (VII) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vergl. Chem. Pharm. Bull. 15 (1967), 345–349; Bull. Soc. Chim. France 1958., 664; Synthesis 1976, 682).

Die Sulfonsäurechloride der Formel (V) sind zum Teil bekannt (vergl. Chemistry Lett. 1978, 951; EP-PA 23 422, 35 893, 42 731, 44 808, 44 809, 51 466, 64 804 und 70 041; US-PS 2 929 820, 4 282 242 und 4 372 778; J. Org. Chem. 33 (1968), 2104; J. General Chem. 39 (1969), 2011).

Man erhält diese Verbindungen im wesentlichen nach folgenden zwei Synthesewegen:

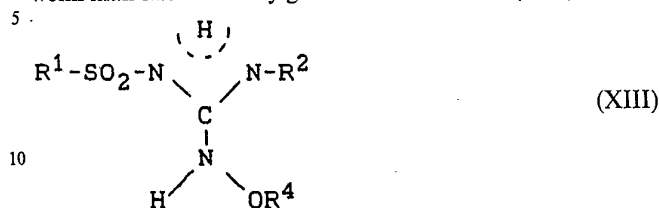
(1) durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonsäuren R^1SO_3H bzw. von deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen mit Halogenierungsmitteln, wie z.B. Phosphor(V)chlorid (Phosphorpentachlorid), Phosphorylchlorid (Phosphoroxychlorid), Thionylchlorid, Phosgen oder Benzotrichlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie z.B. Pyridin oder Dimethylformamid, und gegebenenfalls unter Verwendung von inerten Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril, Chlorbenzol und/oder Sulfolan bei Temperaturen zwischen –20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und +100 °C; nach Verdünnen mit Wasser können die Sulfonsäurechloride – soweit sie kristallin anfallen – durch Absaugen isoliert werden oder durch Extrahieren mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Diethylether oder Hexan, Waschen und Trocknen der Extraktion, Einengen und Umkristallisieren bzw. Destillieren gereinigt werden; oder auch

(2) auf an sich bekannte Weise (vergl. J. Org. Chem. 25 (1960), 1824; DE-OS 2 308 262 und EP-PA 59 241) durch Umsetzung entsprechender Aminoverbindungen R^1-NH_2 mit Natriumnitrit und Salzsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Essigsäure, bei Temperaturen zwischen –10 °C und +20 °C, vorzugsweise zwischen –5 °C und +10 °C, und anschließend (in situ) mit Schwefeldioxid oder einem Salz der schwefeligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit in Gegenwart einer Kupferverbindung, wie z.B. Kupferchlorid oder Kupfersulfat, als Katalysator bei Temperaturen zwischen 0 °C und 80 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 60 °C.

Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise erfolgen: Bei Verdünnen mit Wasser fallen die Sulfonsäurechloride im allgemeinen kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden. Sie können aber auch aus der wässrigen Dispersion mit einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid oder Diethylether, extra-

hiert, getrocknet und durch Vakuumdestillation gereinigt werden.

Man erhält die Ausgangsstoffe der Formel (II) auch, wenn man Monosulfonylguanidine der Formel (XIII)



in welcher

R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XIV)



in welcher

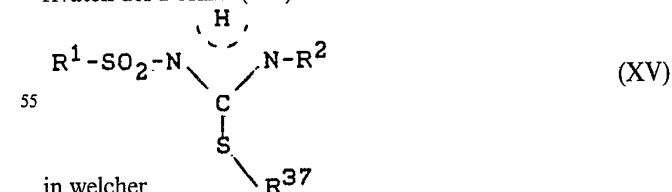
R^{1a} die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Pyridin oder Diazabicyclooctan (DABCO), und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid oder Chloroform, bei Temperaturen zwischen –20 °C und +50 °C, vorzugsweise bei 0 °C bis +30 °C umgesetzt. Die Aufarbeitung und gegebenenfalls die Umwandlung in Metallverbindungen kann wie oben beschrieben durchgeführt werden.

Die gegebenenfalls als Ausgangsstoffe zu verwendenden Monosulfonylguanidine der Formel (XIII) können nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

(a) Durch Umsetzung von Guanidin-Derivaten der Formel (IV) – oben – mit angenähert stöchiometrischen Mengen von Sulfonsäurechloriden der Formel (V) – oben – in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Pyridin oder Diazabicyclooctan (DABCO), und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen –20 °C und +50 °C, vorzugsweise bei 0 °C bis 30 °C. Die Aufarbeitung kann wie oben für die Verbindungen der Formel (II) angegeben durchgeführt werden.

(b) Durch Umsetzung von Sulfonylguanidin-Derivaten der Formel (II) – oben – mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel (VII) – oben – oder mit deren Hydrochloriden, gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Triethylamin, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Ethanol, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 100 °C. Die Verbindungen der Formel (XIII) fallen hierbei im allgemeinen kristallin an.

(c) Durch Umsetzung von Sulfonylisothioharnstoff-Derivaten der Formel (XV)

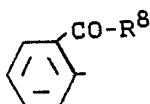


in welcher

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

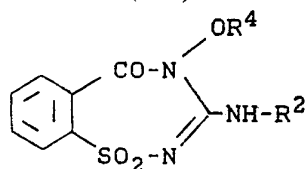
R^{37} für C_1 – C_4 -Alkyl oder Benzyl steht, mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel (VII) – oben – oder mit deren Hydrochloriden, gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Triethylamin, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Dioxan, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 120 °C. Die Verbindungen der Formel (XIII) fallen dabei im allgemeinen kristallin an.

(d) für den Fall, dass R¹ für den Rest



steht, worin

R⁸ für Alkoxy, Cycloalkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylamino, Alkoxyamino, Alkoxy-alkylamino oder Dialkylamino steht, durch Umsetzung von Benzolactamsultamen der Formel (XVI)



(XVI)

in welcher

R² und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (XVII)

M¹-R⁸

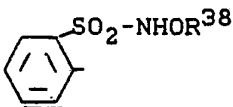
(XVII)

in welcher

R⁸ die oben angegebene Bedeutung hat und

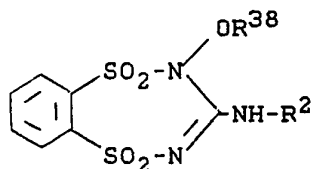
M¹ für Wasserstoff, Natrium oder Kalium steht, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methanol oder Ethanol, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 100 °C. Die Verbindungen der Formel (XIII) fallen dabei im allgemeinen kristallin an.

(e) Für den Fall, dass R¹ für den Rest



steht, worin

R³⁸ für Alkyl steht, durch Umsetzung von Benzodisultamen der Formel (XVIII)



(XVIII)

in welcher

R² und R³⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (VII)

H₂N-OR⁴

(VII)

in welcher

R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat bzw. deren Hydrochloriden, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methanol oder Ethanol, bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 100 °C. Die Verbindungen der Formel (XIII) fallen dabei im allgemeinen kristallin an.

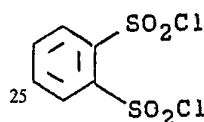
Die oben als Ausgangsstoffe angegebenen Sulfonylthioharnstoff-Derivate der Formel (XV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vergl. EP-A 5 986).

Die weiterhin als Ausgangsstoffe angegebenen Benzolactame der Formel (XVI) sind bisher nicht aus der Literatur bekannt. Verschiedene Benzolactamsultame sind Gegenstand von nicht zum vorveröffentlichten Stand der Technik gehörenden Patentanmeldungen der Anmelderin (vergl. DE-OS 3 431 915, 3 431 920 und 3 431 927). Man erhält die Benzolactamsultame der Formel (XVI) durch Umsetzung von

Guanidin-Derivaten der Formel (IV) – oben – mit 2-Chlor-sulfonyl-benzoylchlorid in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Pyridin, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen –30 °C und +50 °C, vorzugsweise zwischen –10 °C und +30 °C. Die Aufarbeitung kann wie oben für die Verbindungen der Formel (II) angegeben durchgeführt werden.

2-Chlorsulfonyl-benzoylchlorid (vergl. DE-OS 10 036 171) und die Verbindungen der Formel (XVII) sind bekannt.

Die oben weiter als Ausgangsstoffe angegebenen Benzodisultame der Formel (XVIII) sind bisher nicht aus der Literatur bekannt. Verschiedene Benzodisultame sind Gegenstand von nicht zum vorveröffentlichten Stand der Technik gehörenden Patentanmeldungen der Anmelderin (vergl. DE-OS 3 431 918, 3 431 922 und 3 431 929). Man erhält die Benzodisultame der Formel (XVIII) durch Umsetzung von Guanidin-Derivaten der Formel (IV) mit Benzol-1,2-disulfonsäure-dichlorid der Formel (XIX)



(XIX)

in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Pyridin, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen –80 °C und +100 °C, vorzugsweise zwischen –40 °C und +50 °C. Die Aufarbeitung kann wie oben für die Verbindungen der Formel (II) angegeben, durchgeführt werden.

Benzol-1,2-disulfonsäure -dichlorid der Formel (XIX) ist bekannt (vergl. J. Org. Chem. 31 (1966), S. 3289 ff).

Die beim erfindungsgemässen Herstellungsverfahren weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel haben vorzugsweise

X und R³ die gleichen Bedeutungen, wie sie im Rahmen der Definition von X und R³ in Formel (I) vorzugsweise genannt sind und

M¹ steht vorzugsweise für Wasserstoff, Natrium oder Kalium.

Insbesondere bevorzugt sind Ausgangsstoffe der Formel (III), in welcher

X und R³ die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben im Rahmen der Definition von X und R³ in Formel (I) als insbesondere bevorzugt genannt sind und

M¹ für Wasserstoff, Natrium oder Kalium steht.

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

Phenol, 2-, 3- und 4-Fluor-phenol, 2-, 3- und 4-Chlor-phenol, 2-, 3- und 4-Brom-phenol, 4-Jod-phenol, 2,3-Dichlor-phenol, 2,4-Dichlor-phenol, 2,5-Dichlor-phenol, 4-Cyano-phenol, 2-, 3- und 4-Nitro-phenol, 4-Chlor-3-nitro-phenol, 3-Chlor-4-nitro-phenol, Brenzkatechin (1,2-Dihydroxy-benzol), Resorcin (1,3-Dihydroxy-benzol), Hydrochinon, (1,4-Dihydroxy-benzol), 2-, 3- und 4-Hydroxy-benzoesäure, 2-, 3- und 4-Methyl-phenol, 3,4-Dimethyl-phenol, 3,5-Dimethyl-phenol, 4-Isopropyl-phenol, 4-tert.-Butyl-phenol, 4-Chlor-3,5-dimethyl-phenol, 4-Hydroxy-benzylalkohol, 3-Methyl-4-nitro-phenol, 4-Chlor-3-methyl-phenol, 3- und 4-Trifluormethyl-phenol, 4-Hydroxy-phenyllessigsäure-methylester, 4-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-phenol, 4-Cyclohexyl-phenol, 3- und 4-Hydroxy-benzoesäure-methylester und ethylester, 2-, 3- und 4-Methoxy-phenol, 4-Trifluormethoxy-phenol, 4-Methylthio-phenol, 3-Methyl-4-methylthio-phenol, 4-Trifluormethylthio-phenol, 3-Dimethylamino-phenol,

3-Methyl-4 -dimethylamino-phenol, 4-Methyl-3 -dimethylamino-phenol 4-Acetylamino-phenol, 3-Hydroxy- und 4-Hydroxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-acetophenon, 4-Hydroxy-benzophenon, 4-Hydroxy-biphenyl, 4,4'-Bis-hydroxy-biphenyl, 1-Naphthol 2-Naphthol, 3-Hydroxy-biphenyl, 4-Hydroxy-azobenzol, 4-Hydroxy-diphenylamin, 3-Hydroxy-diphenylamin, 3-Phenoxy-phenol, 4-Phenoxy-phenol, 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-phenol, 4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenol, 4-(3,5-Dichlor-2-pyridoxy)-phenol, 4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridoxy)-phenol, 3-Hydroxy-pyridin, 3-Hydroxy-6 -methyl-pyridin, 8-Hydroxy-chinolin, Thiophenol, 4-Chlor-thiophenol, 4-Methyl-thiophenol, 2-Amino-thiophenol, 3-Amino-thiophenol, 4-Amino-thiophenol, 2-Methoxy-thiophenol, 3-Methoxy-thiophenol, 4-Methoxy-thiophenol, 2-Mercapto-benzoesäure und 4-Hydroxy-thiophenol, sowie die Natrium und Kalium-Salze dieser Verbindungen.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannte, weitgehend handelsübliche Produkte.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien und gegebenenfalls in Mischung damit auch Wasser in Betracht. Besonders geeignet sind Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i-, sec- und tert.-Butanol, Ketone, wie z.B. Aceton, Methyläthylketon und Methylisobutylketon, ferner Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird gegebenenfalls unter Verwendung von Basen durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle üblicherweise verwendeten Säurebindemittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Metallhydroxide, -carbonate, -hydride, und -alkoholate, wie z.B. Natrium-, Kalium- und Calcium-hydroxid, Kaliumcarbonat, Natrium- und Calcium-hydrid, Natrium-methylat, -ethylat und -propylat, Kalium-methylat, -ethylat und tert.-Butylat sowie Aluminiumisopropylat.

Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 100 °C. Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man je Mol Sulfonylguanidin-Derivat der Formel (II) im allgemeinen zwischen 1 Mol und 3 Mol, vorzugsweise zwischen 1,1 und 2,0 Mol Hydroxy- bzw. Mercapto-verbindung oder Salze hiervon der Formel (III) ein. Die Reaktionskomponenten werden gewöhnlich bei Raumtemperatur oder unter Aussenkühlung zusammengegeben und das Reaktionsgemisch wird, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, bis zum Reaktionsende gerührt.

Die Aufarbeitung und Isolierung der neuen Verbindungen erfolgt nach üblichen Methoden:

Soweit die Produkte der Formel (I) als Metallsalze anfallen, kristallisieren sie im allgemeinen aus der Reaktionslösung und können direkt durch Absaugen isoliert werden; andernfalls können sie nach Einengen durch Digerieren mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethanol oder Aceton, zur Kristallisation gebracht werden. Aus den salzartigen Produkten der Formel (I) können die entsprechenden salzfreien Verbindungen im allgemeinen durch Dispergieren in Wasser und Ansäuern, z.B. mit Essigsäure, erhalten werden. Alternativ können die salzfreien Produkte der Formel (I) nach Einengen der Reaktionsmischung, gegebenenfalls Ansäuern des Rückstandes, z.B. mit Salzsäure, Schütteln mit Wasser und einem damit praktisch nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid oder Chloro-

form, Abtrennen der organischen Phase, Trocknen, Filtrieren und Einengen erhalten werden und mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol oder Ethanol, zur Kristallisation gebracht werden.

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

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

¹⁵ *Dikotyle Unkräuter der Gattungen:*

Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Calinsoga, 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.

²⁵ *Dikotyle Kulturen der Gattungen:*

Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

³⁰ *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:

⁴⁰ 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 ⁴⁵ 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-, ⁵⁰ Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können zur selektiven Bekämpfung mono- und dikotyler Unkräuter in ⁵⁵ mono- und dikotylen Kulturen wie z.B. Soja, Baumwolle, Reis, Getreide und Mais eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, ⁶⁰ Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverpackungen 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 schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie 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 schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablauge und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, 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 als Mischungen mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können alleine und in Kombination mit anderen Wirkstoffen ausgebracht werden. Als Mischpartner kommen in Frage:

Harnstoffe (z.B. Methabenzthiazuron, Isoproturon, Chlortoluron und Fluometuron), Triazine (z.B. Atrazin), Triazinone (z.B. Metribuzin, Metamitron und 4-Amino-6-tert.-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on), Triazindione (z.B. Ametrindione), Chloracetamide (z.B. Alachlor und Metolachlor), Cyclohexandione (z.B. Sethoxydim), Heteroaryl-oxy- oder Aryloxyphenoxypropionsäuren (z.B. (2R)-2-[4-(3,5-Dichlor-pyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-(benzyloxy)-ethylester und (2R)-2-[4-(3,5-Dichlor-pyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-(trimethylsilyl)-methylester, Halogenalkancarbonsäuren (z.B. 2,4-D, 2,4-DP, MCPA und MCPP), Diphenylether (z.B. Fomesafen und Aclonifen), ferner Bentazon und Pyridazine (z.B. Pyridate).

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.

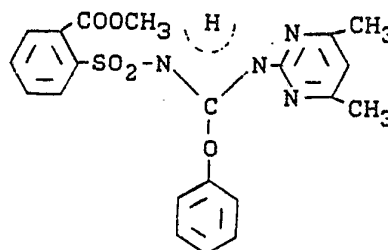
Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem grösseren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effekts ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 15 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 kg pro ha.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe (I) zeigen auch eine fungizide Wirksamkeit, z.B. eine Wirkung gegen *Pyricularia oryzae* am Reis und gegen Schorfpilze, wie z.B. Apfelschorf.

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

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

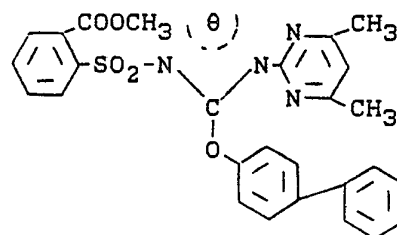


Eine Mischung aus 5,9 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-bis(2-methoxycarbonylbenzolsulfonyl)-guanidin, 2,4 g (0,02 Mol) Natriumphenolat, 30 ml Ethanol und 5 ml Wasser wird 10 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschliessend wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Ethanol digeriert und abgesaugt. Das kristalline Produkt wird aus wässriger Essigsäure umkristallisiert.

Man erhält 1,5 g (34% der Theorie) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(2-methoxycarbonylbenzolsulfonyl)-O-phenylisoharnstoff vom Schmelzpunkt 120 °C.

Beispiel 2

Na⁺

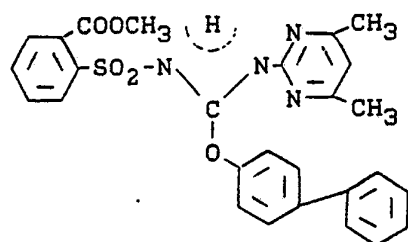


Eine Mischung aus 3,5 g (0,02 Mol) 4-Hydroxy-biphenyl, 1,1 g (0,02 Mol) Natrium-methylat und 30 ml Ethanol wird 2 Stunden bei 20 °C bis 30 °C gerührt. Dann werden 5,9 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl pyrimidin-2-yl)-N''methoxy-

N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin dazugegeben und das Reaktionsgemisch wird 2 Tage bei 60 °C gerührt. Nach Erkalten wird abgesaugt.

Man erhält 4,8 g (89% der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-O-(biphenyl-4-yl)-isoharnstoff-Natriumsalz vom Schmelzpunkt 235 °C (Zersetzung).

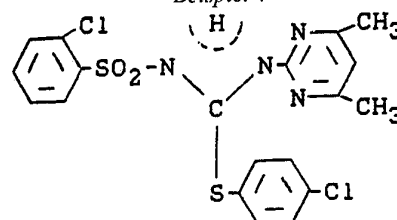
Beispiel 3



Zu einer Mischung aus 2,0 g (0.0037 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-O-(biphenyl-4-yl)-isoharnstoff-Natriumsalz (vergl. Beispiel 2) und 10 ml Wasser wird unter Rühren Essigsäure tropfenweise gegeben, bis ein pH-Wert von ca. 4,5 erreicht wird. Nach etwa 20-stündigem Rühren wird abgesaugt.

Man erhält 1,8 g (94% der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-O-(biphenyl-4-yl)-isoharnstoff vom Schmelzpunkt 71 °C.

Beispiel 4



10 Eine Lösung von 1,5 g (0.027 Mol) Natrium-methylat in 5 ml Methanol wird unter Rühren zu einer Mischung aus 13,8 g (0.025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin, 3,7 g (0.025 Mol) 4-Chlorthiophenol und 50 ml Ethanol gegeben und das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser und Methylenechlorid versetzt, im Scheidetrichter geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet, filtriert und zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird mit Diethylether zur Kristallisation gebracht.

Man erhält 3,0 g (26% der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-Chlor-benzolsulfonyl)-S-(4-chlorphenyl)-isothioharnstoff vom Schmelzpunkt 140 °C.

Analog Beispiel 1 bis 4 können die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (Ic) hergestellt werden.

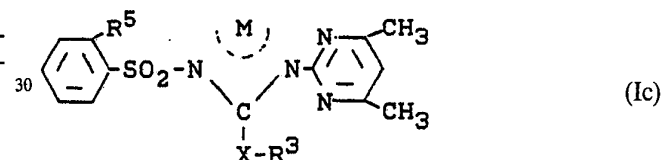


Tabelle 1

Beispiel Nr.	M	X	R ⁵	R ³	Schmelzpunkt [°C]
5	H	O	Cl		115
6	Na	O	COOCH ₃		190
7	1/2 Ca	O	COOCH ₃		167
8	K	O	COOCH ₃		147
9	Na	O	COOCH ₃		151
10	Na	O	COOCH ₃		181
11	Na	O	COOCH ₃		146

Tabelle 1 (Fortsetzung)

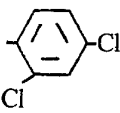
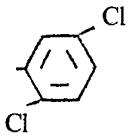
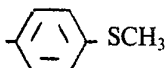
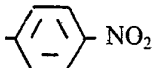
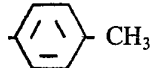
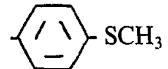
Beispiel Nr.	M	X	R ⁵	R ³	Schmelz- punkt [°C]
12	Na	O	COOCH ₃	 -NO ₂	155
13	Na	O	COOCH ₃		90
14	Na	O	COOCH ₃		57
15	H	O	COOCH ₃		64
16	Na	O	COOCH ₃		55
17	H	O	COOCH ₃		42
18	H	O	COOCH ₃		(Öl)
19	H	O	COOCH ₃		(Öl)
20	H	O	COOCH ₃		95
21	H	O	F-		
22	Na	O	Cl		174
23	Na	O	Cl		135
24	Na	O	Cl		150
25	Na	O	COOCH ₃		175

Tabelle 1 (Fortsetzung)

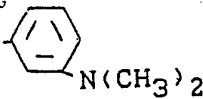
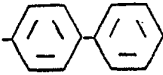
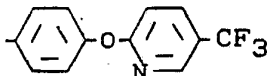
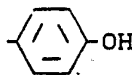
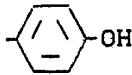
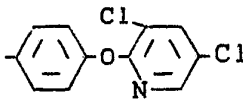
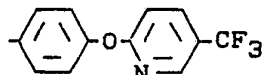
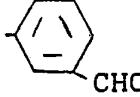
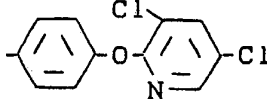
Beispiel Nr.	M	X	R ⁵	R ³	Schmelz- punkt [°C]
26	H	O	COOCH ₃		35
27	Na	O	Cl		187
28	H	O	Cl		143
29	Na	O	COOCH ₃		174
30	Na	O	COOCH ₃		188
31	Na	O	Cl		165
32	Na	O	Cl		175
33	Na	O	Cl		165
34	Na	O	Br		165
35	Na	O	Br		170
36	Na	O	COOCH ₃		162
37	Na	O	COOCH ₃		172
38	H	S	Cl		125
39	H	S	Cl		196

Tabelle 1 (Fortsetzung)

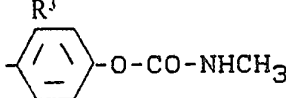
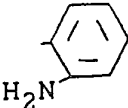
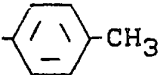
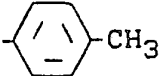
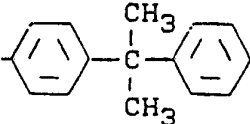
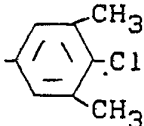
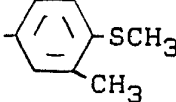
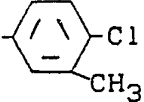
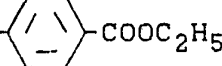
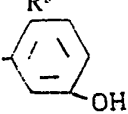
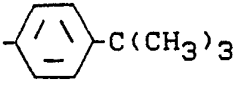
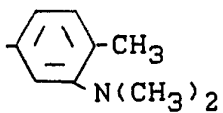
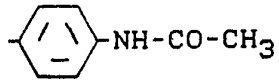
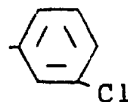
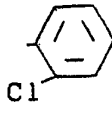
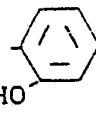
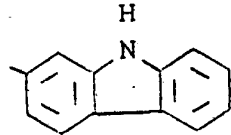
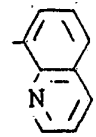
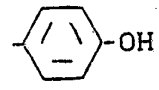
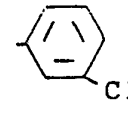
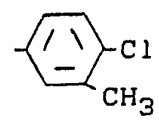
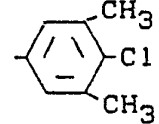
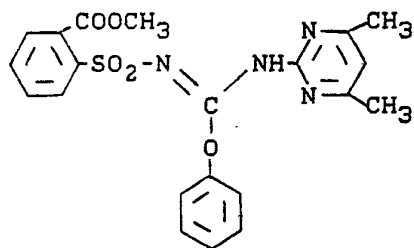
Beispiel Nr.	M	X	R ⁵	R ³	Schmelz- punkt [°C]
40	H	S	Cl		160
41	H	S	Cl		231
42	H	S	Cl		163
43	H	S	COOCH ₃		(Öl)
44	H	S	COOCH ₃		138
45	H	S	COOCH ₃		160
46	H	O	OCF ₃		101
47	H	S	OCF ₃		133
48	Na	O	COOCH ₃		182
49	Na	O	COOCH ₃		171
50	Na	O	COOCH ₃		173
51	Na	O	COOCH ₃		183
52	Na	O	COOCH ₃		175
53	Na	O	COOCH ₃		138

Tabelle 1 (Fortsetzung)

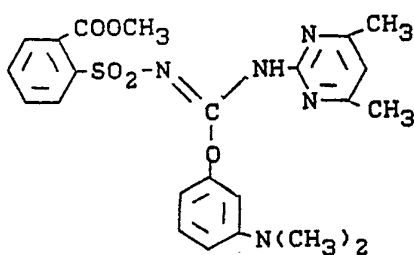
Beispiel Nr.	M	X	R ⁵	R ³	Schmelz- punkt [°C]
54	Na	O	COOCH ₃		168
55	Na	O	COOCH ₃		175
56	Na	O	COOCH ₃		106
57	Na	O	COOCH ₃		118
58	Na	O	COOCH ₃		125
59	Na	O	COOCH ₃		169
60	Na	O	COOCH ₃		74
61	Na	O	COOCH ₃		204
62	Na	O	COOCH ₃		160
63	H	O	COOCH ₃		135
64	H	O	COOCH ₃		122
65	H	O	COOCH ₃		172
66	H	O	COOCH ₃		116

Beispiel 67



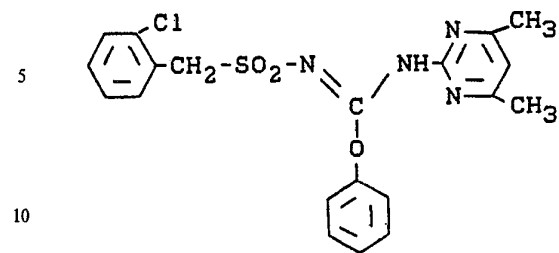
Fp: 71 C-73 C

Beispiel 68



Fp: 112 C

Beispiel 69

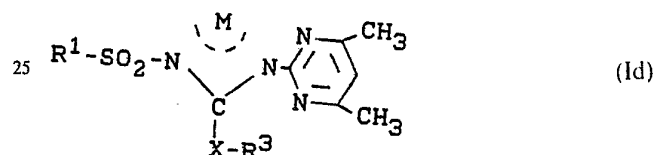


Fp: 153 C

Beispiel 45a

Mono-Natriumsalz der Verbindung von Beispiel 45 (amorph).

Analog Beispiel 1 bis 4 können weiterhin die in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (Id) hergestellt werden:



30

Tabelle 2

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
70	H	O			113
71	H	S			107
72	H	O			168
73	H	S			
74	H	O			
75	H	S			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

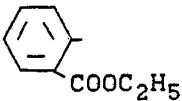
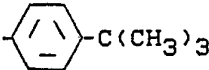
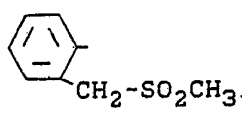
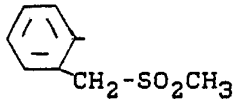
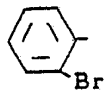
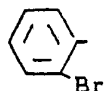
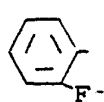
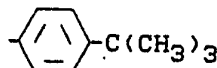
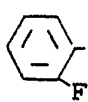
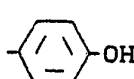
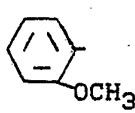
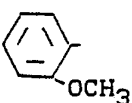
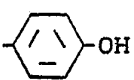
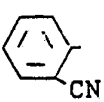
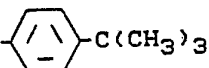
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
76	H	O			
77	H	S			
78	H	O			
79	H	S			
80	H	O			131
81	H	S			
82	H	O			154
83	H	S			
84	H	O			
85	H	S			
86	H	O			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

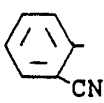
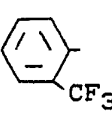
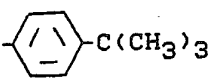
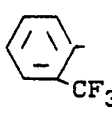
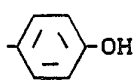
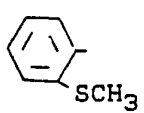
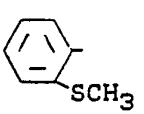
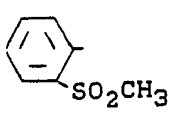
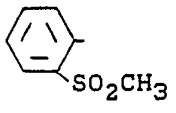
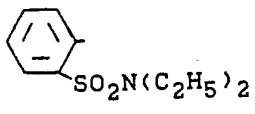
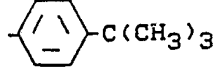
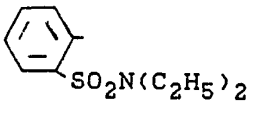
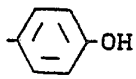
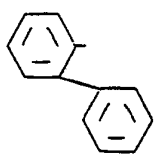
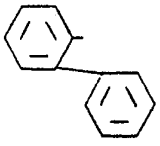
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
87	H	S			
88	H	O			158
89	H	S			
90	H	O			
91	H	S			
92	H	O			
93	H	S			
94	H	O			147
95	H	S			211
96	H	O			139
97	H	S			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
98	H	O			
99	H	S			
100	H	O			104
101	H	S			
102	H	O			106
103	H	S			
104	H	O			
105	H	S			
106	H	O			97
107	H	S			
108	H	O			
109	H	S			
110	H	O			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

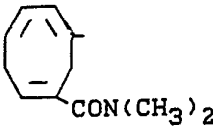
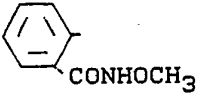
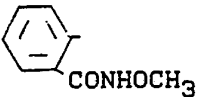
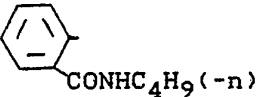
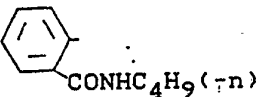
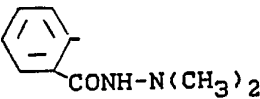
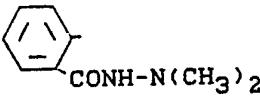
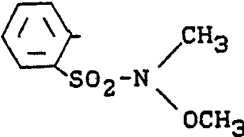
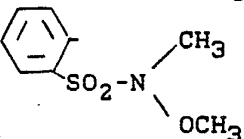
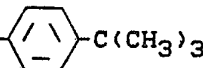
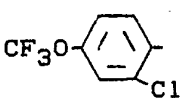
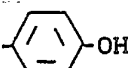
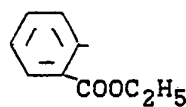
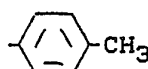
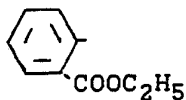
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
III	H	S			
112	H	O			
113	H	S			
114	H	O			
115	H	S			
116	H	O			
117	H	S			
118	H	O			
119	H	S			
120	H	O			
121	H	S			
122	H	O			
123	H	S			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

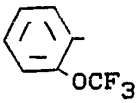
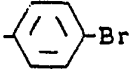
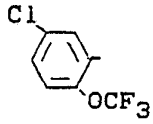
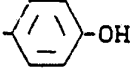
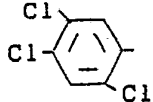
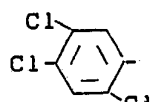
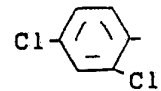
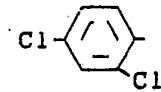
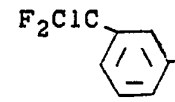
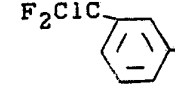
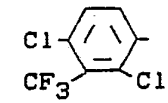
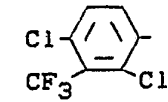
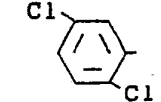
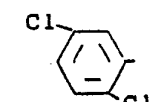
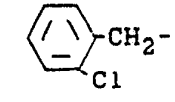
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
124	H	O			
125	H	S			
126	H	O			
127	H	S			
128	H	O			
129	H	S			
130	H	O			
131	H	S			
132	H	O			
133	H	S			
134	H	O			
135	H	S			
136	H	S			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
137	H	O			
138	H	S			
139	H	O			
140	H	S			
141	H	O			
142	H	S			
143	H	O			113
144	H	S			
145	H	O			
146	H	O			
147	H	O			131
148	H	S			169
149	H	S			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

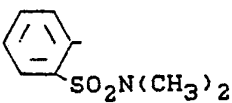
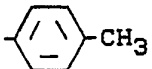
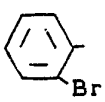
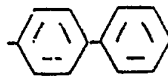
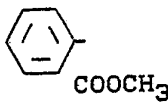
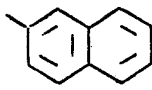
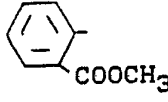
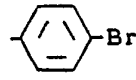
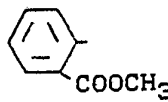
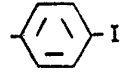
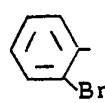
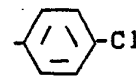
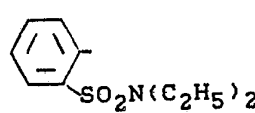
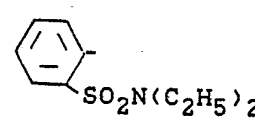
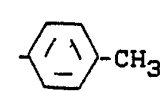
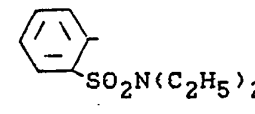
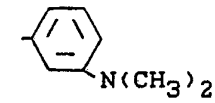
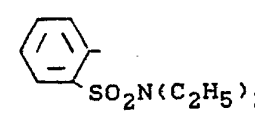
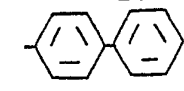
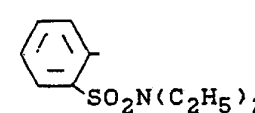
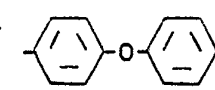
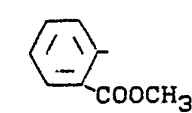
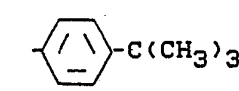
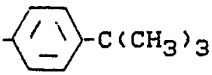
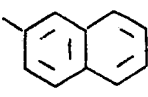
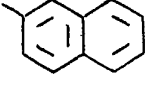
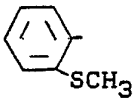
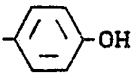
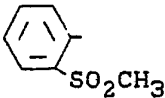
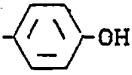
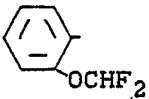
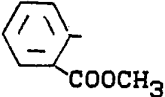
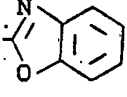
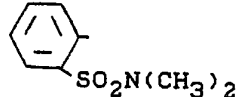
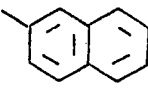
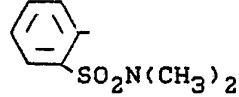
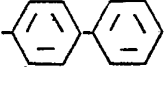
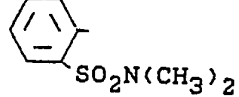
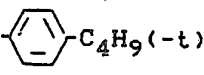
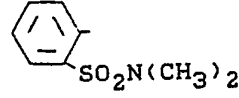
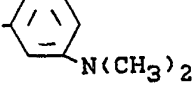
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
150	H	O			173
151	H	O			128
152	H	O			119
153	H	O			132
154	H	O			129
155	H	S			157
156	H	O			152
157	H	O			142
158	H	O			188
159	H	O			124
160	H	O			140
161	H	O	CH ₃		138
162	H	O			170

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
				5	
163	H	O			161
164	H	O			
165	H	O			67
166	H	S			
167	H	S			
168	H	O			48
169	H	S			156
170	Na	O			217
171	H	O			172
172	H	O			154
173	H	O			183

Analog Beispiel 1 bis 4 können weiterhin die in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel (Ie) hergestellt werden:

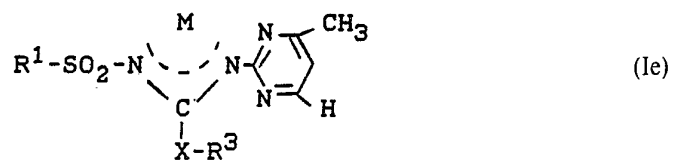


Tabelle 3

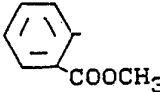
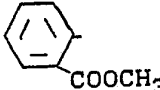
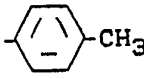
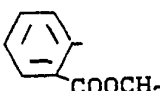
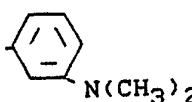
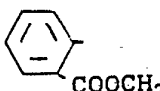
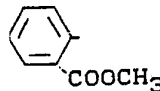
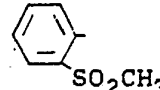
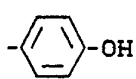
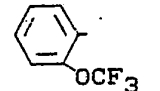
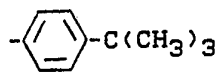
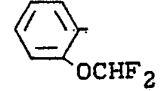
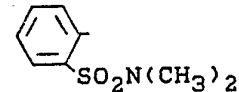
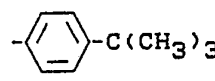
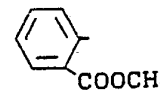
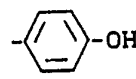
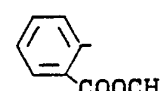
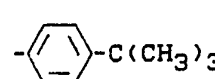
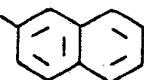
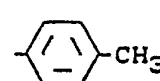
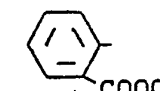
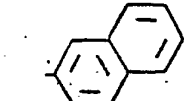
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
(Ic-1)	H	O			93-94
(Ic-2)	H	O			(Öl)
(Ic-3)	H	O			
(Ic-4)	H	O			208
(Ic-5)	H	S			73
(Ic-6)	H	S			
(Ic-7)	H	O			
(Ic-8)	H	S			
(Ic-9)	K	O			
(Ic-10)	H	S			134
(Ic-11)	H	O			93
(Ic-12)	H	S			
(Ic-13)	H	O			196

Tabelle 3 (Fortsetzung)

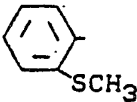
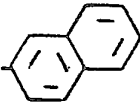
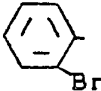
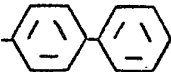
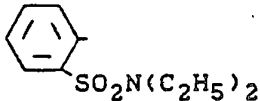
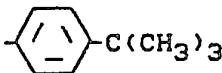
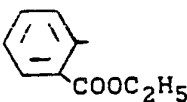
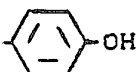
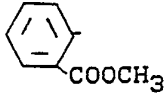
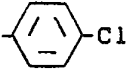
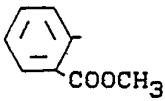
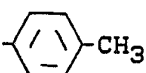
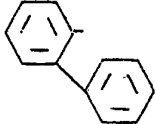
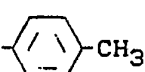
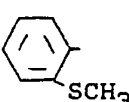
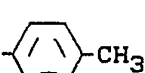
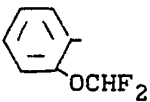
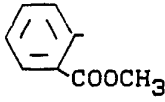
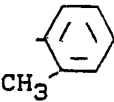
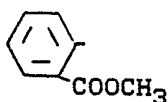
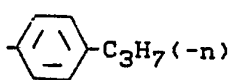
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
(Ie-14)	H	O			
(Ie-15)	H	O			
(Ie-16)	H	O			
(Ie-17)	H	S			
(Ie-18)	H	S			
(Ie-19)	H	S			112
(Ie-20)	H	S			126
(Ie-21)	H	O			
(Ie-22)	H	S			
(Ie-23)	H	O			
(Ie-24)	H	S			
(Ie-25)	H	O			
(Ie-26)	H	O			118

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
(Ie-27)	H	O			80

Analog Beispiel 1 bis 4 können weiterhin die in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen der Formel (If) hergestellt werden:

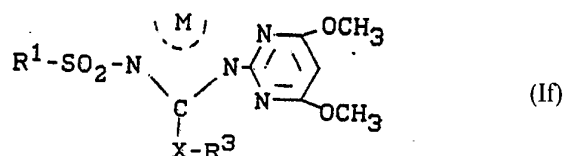


Tabelle 4

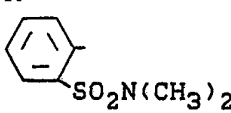
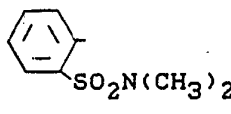
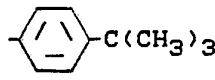
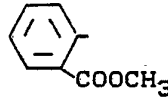
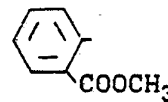
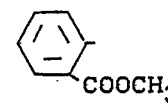
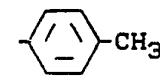
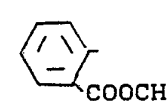
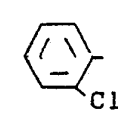
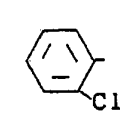
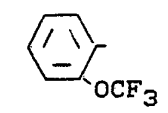
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
(If-1)	H	O			196
(If-2)	H	S			184
(If-3)	H	O			133
(If-4)	H	S			210
(If-5)	H	O			
(If-6)	H	S			
(If-7)	H	O			125
(If-8)	H	S			153
(If-9)	H	O			112

Tabelle 4 (Fortsetzung)

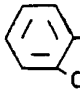
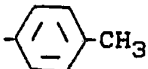
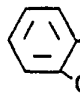
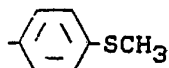
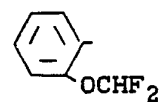
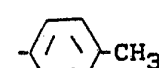
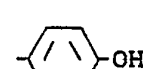
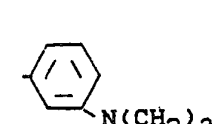
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
(If-10)	H	O			105
(If-11)	H	O			109
(If-12)	H	S			147
(If-13)	H	O			142
(If-14)	H	S			168
(If-15)	H	O			129
(If-16)	H	S			
(If-17)	H	O			
(If-18)	H	S			
(If-19)	H	S			
(If-20)	H	S			
(If-21)	H	S			
(If-22)	H	O			

Tabelle 4 (Fortsetzung)

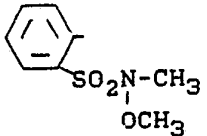
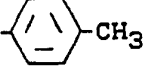
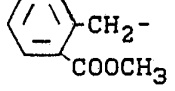
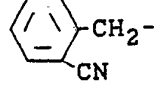
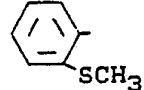
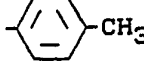
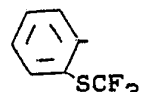
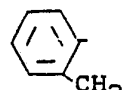
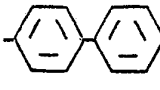
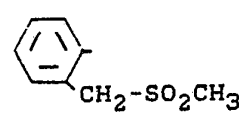
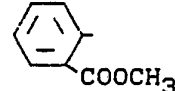
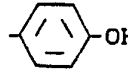
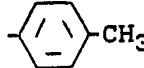
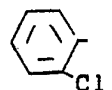
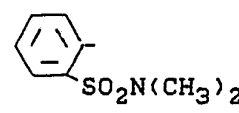
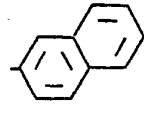
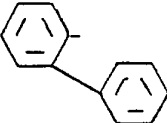
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
(If-23)	H	O			
(If-24)	H	O			
(If-25)	H	O			
(If-26)	H	S			
(If-27)	H	O			
(If-28)	H	O			
(If-29)	K	O			
(If-30)	H	O			
(If-31)	H	S			
(If-32)	H	O			
(If-33)	H	S			
(If-34)	H	O			214
(If-35)	H	O			

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelz- punkt [°C]
(If-36)	H	O			

Beispiel (If-34a)

Mono-Natriumsalz der Verbindung von Beispiel (If-34)
vom Schmelzpunkt 214 °C.

Analog Beispiel 1 bis 4 können weiterhin die in der nach-
folgenden Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen der Formel
(Ig) hergestellt werden:

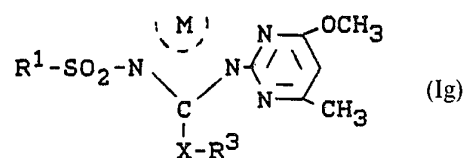


Tabelle 5

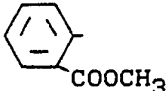
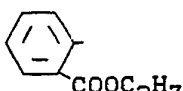
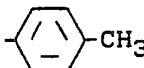
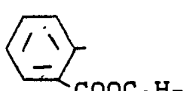
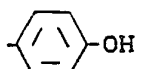
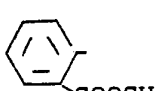
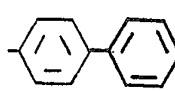
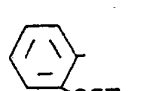
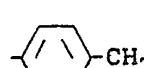
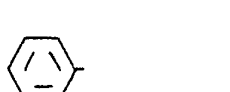
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelzpunkt [°C]
(Ig-1)	H	O			
(Ig-2)	H	O			
(Ig-3)	H	S			
(Ig-4)	H	O			
(Ig-5)	H	O			
(Ig-6)	H	O			
(Ig-7)	H	O			
(Ig-8)	H	O			

Tabelle 5 (Fortsetzung)

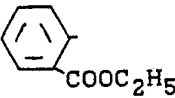
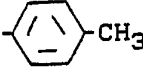
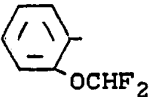
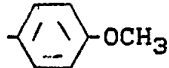
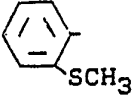
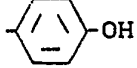
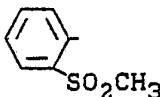
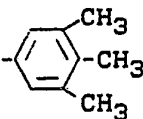
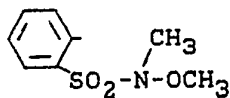
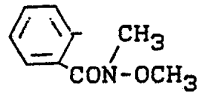
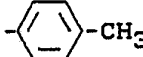
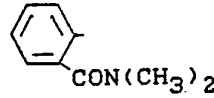
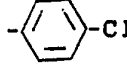
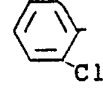
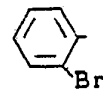
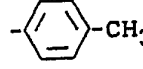
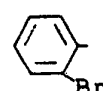
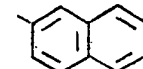
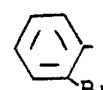
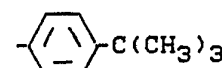
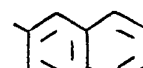
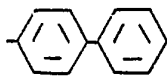
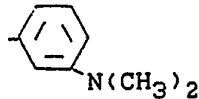
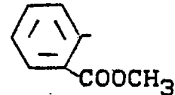
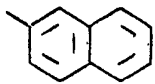
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelzpunkt [°C]
(Ig-9)	H	S			
(Ig-10)	H	O			
(Ig-11)	H	S			
(Ig-12)	H	O			
(Ig-13)	H	O			
(Ig-14)	H	S			
(Ig-15)	H	O			
(Ig-16)	H	O			
(Ig-17)	H	S			
(Ig-18)	H	O			160
(Ig-19)	H	O			163
(Ig-20)	H	O			185
(Ig-21)	H	O			108

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelzpunkt [°C]
(Ig-22)	H	O			amorph
(Ig-23)	H	O			162
(Ig-24)	H	O			147

Analog Beispiel 1 bis 4 können weiterhin die in der nachfolgenden Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen der Formel (Ih) hergestellt werden:

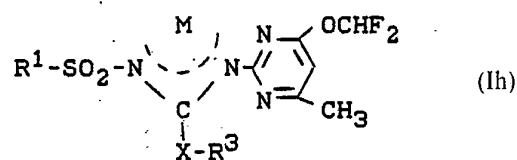


Tabelle 6

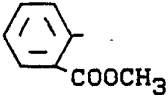
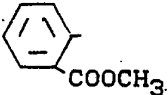
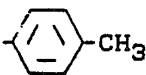
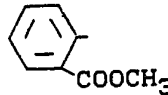
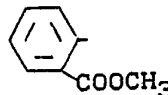
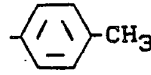
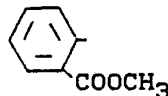
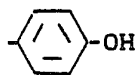
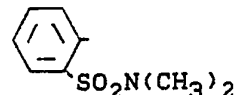
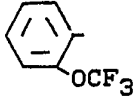
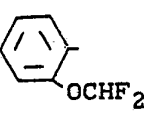
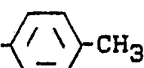
Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelzpunkt [°C]
(Ih-1)	H	O			
(Ih-2)	H	O			
(Ih-3)	H	S			
(Ih-4)	H	S			
(Ih-5)	H	S			
(Ih-6)	H	O			
(Ih-7)	H	O			

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	M	X	R ¹	R ³	Schmelzpunkt [°C]
(Ih-8)	H	O			
(Ih-9)	H	O			
(Ih-10)	H	O			

20

Analog Beispiel 1 bis 4 können weiterhin die in der nachfolgenden Tabelle 7 aufgeführten Verbindungen der Formel (Ii) hergestellt werden:

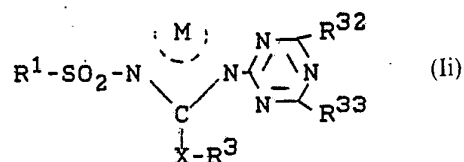


Tabelle 7

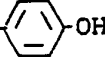
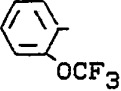
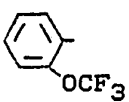
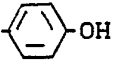
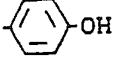
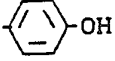
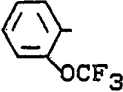
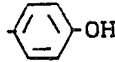
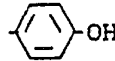
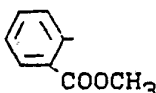
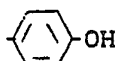
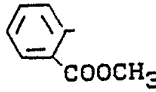
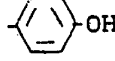
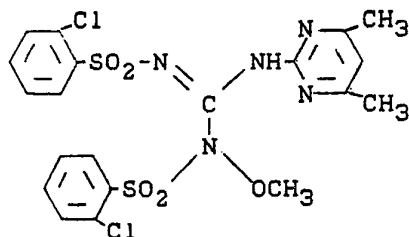
Beisp. Nr.	M	X	R ¹	R ³	R ³²	R ³³	Schmelzpunkt [°C]
(Ii-1)	H	S			CH ₃	OCH ₃	190
(Ii-2)	H	S			CH ₃	OCH ₃	
(Ii-3)	H	S			CH ₃	OCH ₃	
(Ii-4)	H	S			CH ₃	OCH ₃	
(Ii-5)	H	S			CH ₃	OCH ₃	
(Ii-6)	H	S			CH ₃	OCH ₃	
(Ii-7)	H	O			CH ₃	CH ₃	

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Beisp. Nr.	M	X	R ¹	R ³	R ³²	R ³³	Schmelzpunkt [°C]
(II-8)	H	S			CH ₃	CH ₃	
(II-9)	H	S			CH ₃	CH ₃	
(II-10)	H	S			CH ₃	CH ₃	
(II-11)	H	S			C ₂ H ₅	OCH ₃	
(II-12)	H	S			OCH ₃	OCH ₃	
(II-13)	H	S			OCH ₃	OCH ₃	
(II-14)	H	S			CH ₃	N(CH ₃) ₂	
(II-15)	H	S			OCH ₃	N(CH ₃) ₂	
(II-16)	H	S			SCH ₃	NHC ₂ H ₅	

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (II)

Beispiel (II-1)

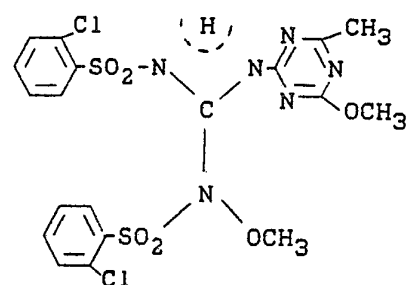


Eine Mischung aus 29,4 g (0,15 Mol) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin, 63,3 g (0,3 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid und 150 ml Pyridin wird 2 55 Tage bei 20 °C gerührt. Nach weitgehendem Abdestillieren des Pyridins im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und mit 200 ml Methylenchlorid

extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand wird durch Digerieren mit Ethanol zur Kristallisation gebracht.

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

Beispiel (II-2)

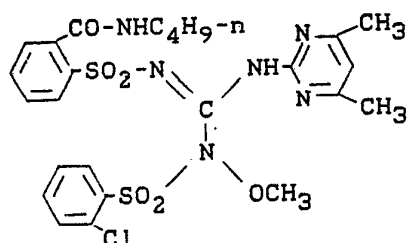


60

54g (0,256 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden unter Rühren zu einer auf -20°C gekühlten Mischung aus 97 g (0,25 Mol) N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin und 300 ml Pyridin tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20°C gerührt und eingeeengt. Der Rückstand wird in 300 ml Methylenchlorid aufgenommen, diese Lösung zweimal mit je 150 ml verdünnter Salzsäure gewaschen, filtriert und eingeeengt. Das beim Verreiben des Rückstandes mit Ethanol kristallin anfallende Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 80 g (70% der Theorie) N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 164°C .

Beispiel (II-3)



2,5 g (0,012 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden zu einer Mischung aus 5,0 g (0,011 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-butylamino-carbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin, 2,0 g (0,016 Mol) 4-Dimethyl-amino-pyridin und 30 ml Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend eingeeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen. Diese Lösung wird mit 100 ml 5%-iger Salzsäure und mit 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeeengt.

Man erhält 1,8 g (30% der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-N'''-(2-butylaminocarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin als kristallinen Rückstand vom Schmelzpunkt 157°C .

Analog können die in den nachstehenden Tabellen 8 und 9 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

20

25

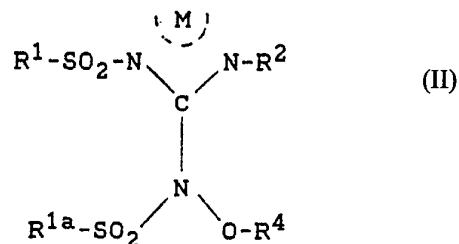


Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]
(II-4)			CH_3	H	165
(II-5)			CH_3	H	129
(II-6)			CH_3	H	171
(II-7)			CH_3	H	121
(II-8)			CH_3	H	147
(II-9)			CH_3	H	166
(II-10)			CH_3	H	196
(II-11)			CH_3	H	158

Tabelle 8 (Fortsetzung)

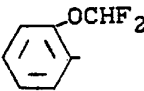
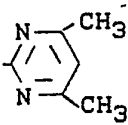
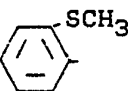
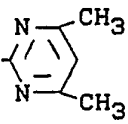
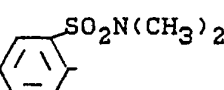
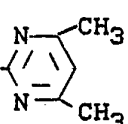
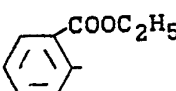
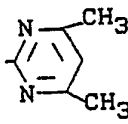
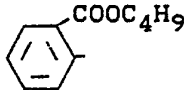
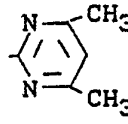
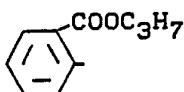
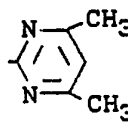
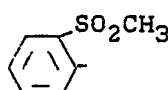
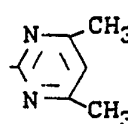
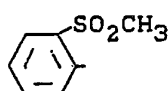
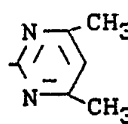
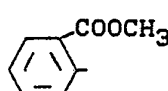
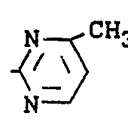
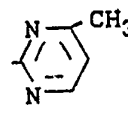
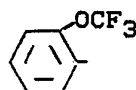
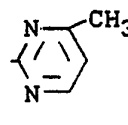
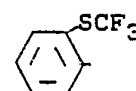
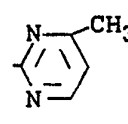
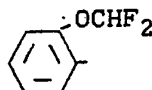
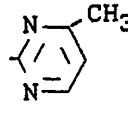
Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-12)			CH ₃	H	163
(II-13)			CH ₃	H	158
(II-14)			CH ₃	H	138
(II-15)			CH ₃	H	106
(II-16)			CH ₃	H	104
(II-17)			CH ₃	H	134
(II-18)			CH ₃	H	155
(II-19)			C ₈ H ₁₇	H	164
(II-20)			CH ₃	H	154
(II-21)			CH ₃	H	140–141
(II-22)			CH ₃	H	170
(II-23)			CH ₃	H	118
(II-24)			CH ₃	H	166–167

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-25)			CH ₃	H	
(II-26)			CH ₃	H	158-159
(II-27)			CH ₃	H	137-138
(II-28)			CH ₃	H	162-163
(II-29)			CH ₃	H	
(II-30)			CH ₃	H	
(II-31)			CH ₃	H	
(II-32)			CH ₃	H	
(II-33)			CH ₃	H	160
(II-34)			CH ₃	H	107
(II-35)			CH ₃	H	
(II-36)			CH ₃	H	149
(II-37)			CH ₃	H	164-165

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-38)			CH ₃	H	
(II-39)			CH ₃	H	
(II-40)			CH ₃	H	
(II-41)			CH ₃	H	177
(II-42)			CH ₃	H	
(II-43)			CH ₃	H	
(II-44)			CH ₃	H	136
(II-45)			CH ₃	H	
(II-46)			CH ₃	H	134
(II-47)			CH ₃	H	
(II-48)			CH ₃	H	
(II-49)			CH ₃	H	
(II-50)			CH ₃	H	178 (Zers.)

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-51)			CH ₃	H	172
(II-52)			CH ₃	H	174
(II-53)			CH ₃	H	
(II-54)			CH ₃	H	194
(II-55)			CH ₃	H	
(II-56)			CH ₃	H	141
(II-57)			CH ₃	H	152
(II-58)			CH ₃	H	
(II-59)			CH ₃	H	
(II-60)			CH ₃	H	$n_D^{20} = 1.5391$
(II-61)			CH ₃	H	
(II-62)			CH ₃	H	
(II-63)			CH ₃	H	165

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-64)			CH ₃	H	
(II-65)			CH ₃	H	174
(II-66)			CH ₃	H	
(II-67)			CH ₃	H	
(II-68)			CH ₃	H	
(II-69)			CH ₃	H	
(II-70)			CH ₃	H	
(II-71)			CH ₃	H	
(II-72)			CH ₃	H	
(II-73)			CH ₃	H	
(II-74)			CH ₃	H	
(II-75)			CH ₃	H	
(II-76)			CH ₃	H	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-77)			CH ₃	H	
(II-78)			CH ₃	H	
(II-79)			CH ₃	H	
(II-80)			CH ₃	H	
(II-81)			CH ₃	H	
(II-82)			CH ₃	H	
(II-83)			CH ₃	H	
(II-84)			CH ₃	H	
(II-85)			CH ₃	H	
(II-86)			CH ₃	H	
(II-87)			CH ₃	H	
(II-88)			CH ₃	H	
(II-89)			CH ₃	H	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-90)			CH ₃	H	
(II-91)			CH ₃	H	
(II-92)			CH ₃	H	
(II-93)			CH ₃	H	
(II-94)			CH ₃	H	
(II-95)			CH ₃	H	
(II-96)			CH ₃	H	
(II-97)			CH ₃	H	
(II-98)			CH ₃	H	
(II-99)			CH ₃	H	
(II-100)			CH ₃	H	
(II-101)			CH ₃	H	
(II-102)			CH ₃	H	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-103)			CH ₃	H	
(II-104)			CH ₃	H	
(II-105)			CH ₃	H	
(II-106)			CH ₃	H	
(II-107)			CH ₃	H	
(II-108)			CH ₃	H	
(II-109)			CH ₃	H	
(II-110)			CH ₃	H	
(II-111)			CH ₃	H	
(II-112)			CH ₃	H	
(II-113)			CH ₃	H	
(II-114)			CH ₃	H	
(II-115)			CH ₃	H	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-116)			CH ₃	H	
(II-117)			CH ₃	H	
(II-118)			CH ₃	H	
(II-119)			CH ₃	H	amorph
(II-120)			CH ₃	H	
(II-121)			CH ₃	H	
(II-122)			CH ₃	H	
(II-123)			CH ₃	H	amorph
(II-124)			CH ₃	H	
(II-125)			CH ₃	H	
(II-126)			CH ₃	H	203 (Zers.)
(II-127)			CH ₃	H	
(II-128)			CH ₃	H	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

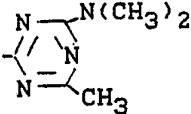
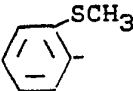
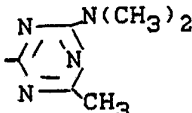
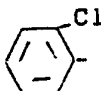
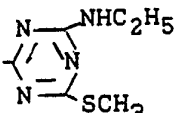
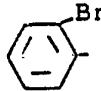
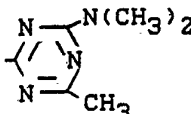
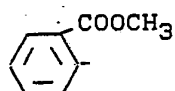
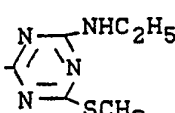
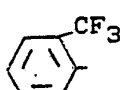
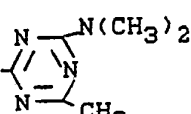
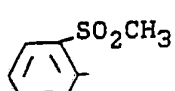
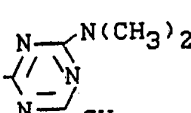
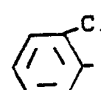
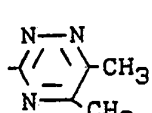
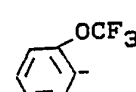
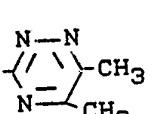
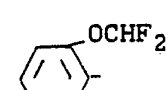
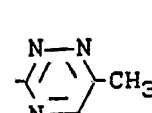
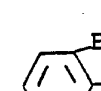
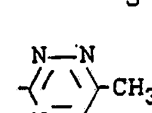
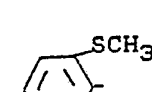
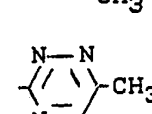
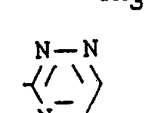
Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-129)			CH ₃	H	
(II-130)			CH ₃	H	
(II-131)			CH ₃	H	amorph
(II-132)			CH ₃	H	
(II-133)			CH ₃	H	amorph
(II-134)			CH ₃	H	
(II-135)			CH ₃	H	
(II-136)			CH ₃	H	179
(II-137)			CH ₃	H	
(II-138)			CH ₃	H	
(II-139)			CH ₃	H	
(II-140)			CH ₃	H	
(II-141)			CH ₃	H	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

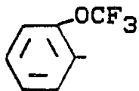
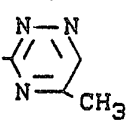
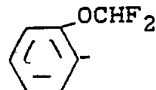
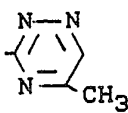
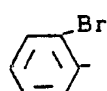
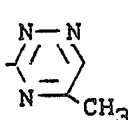
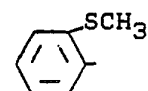
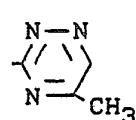
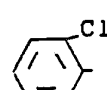
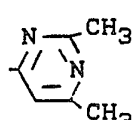
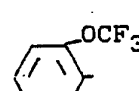
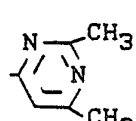
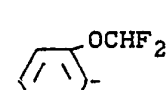
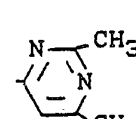
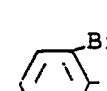
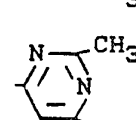
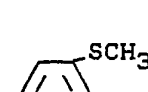
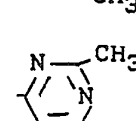
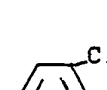
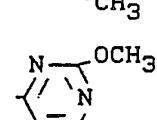
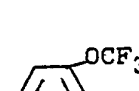
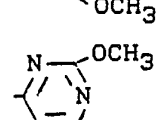
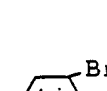
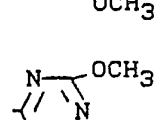
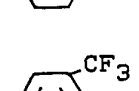
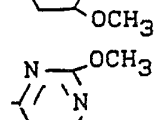
Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-142)			CH ₃	H	
(II-143)			CH ₃	H	
(II-144)			CH ₃	H	
(II-145)			CH ₃	H	
(II-146)			CH ₃	H	
(II-147)			CH ₃	H	
(II-148)			CH ₃	H	
(II-149)			CH ₃	H	
(II-150)			CH ₃	H	
(II-151)			CH ₃	H	
(II-152)			CH ₃	H	
(II-153)			CH ₃	H	
(II-154)			CH ₃	H	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

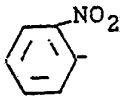
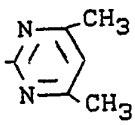
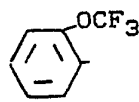
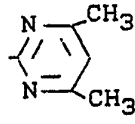
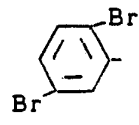
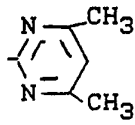
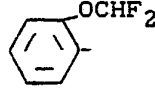
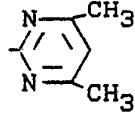
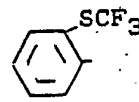
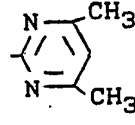
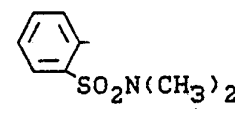
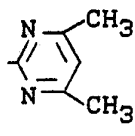
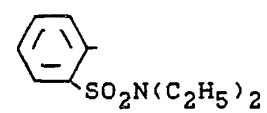
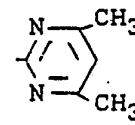
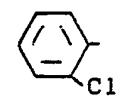
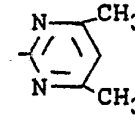
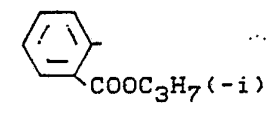
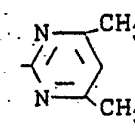
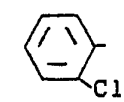
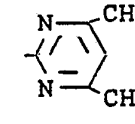
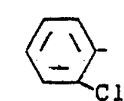
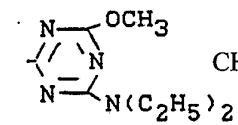
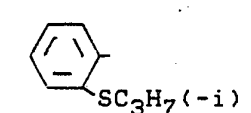
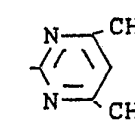
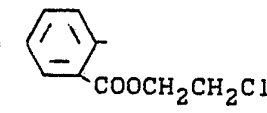
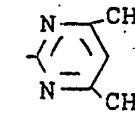
Beisp.- Nr.	$R^1 = R^3$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-155)			CH ₃	H	65
(II-156)			C ₂ H ₅	H	163
(II-157)			CH ₃	H	115
(II-158)			C ₂ H ₅	H	159–160
(II-159)			CH ₃	H	182–183
(II-160)			C ₄ H ₉ (-s)	H	149
(II-161)			CH ₃	H	141
(II-162)			C ₃ H ₇ (-n)	H	160
(II-163)			CH ₃	H	65
(II-164)			C ₃ H ₇ (-i)	H	185
(II-165)			CH ₃	H	133
(II-166)			CH ₃	H	amorph
(II-167)			CH ₃	H	136

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	R ¹ = R ^{1a}	R ²	R ⁴	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-168)			CH ₃	H	148
(II-169)			CH ₃	H	135
(II-170)			CH ₃	H	141
(II-171)			C ₂ H ₅	H	135
(II-172)			C ₂ H ₅	H	148
(II-173)			C ₂ H ₅	H	140
(II-174)			C ₂ H ₅	H	166
(II-175)			CH ₃	H	159
(II-176)			CH ₃	H	144–147
(II-177)			CH ₂ CH=CH ₂ H		128
(II-178)			C ₂ H ₅	H	142
(II-179)			C ₃ H ₇ (-n)	H	104–106
(II-180)			OCH ₃	H	109

Tabelle 8 (Fortsetzung)

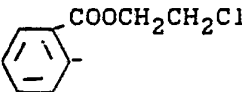
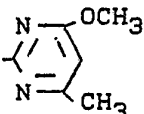
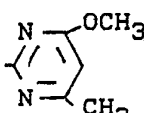
Beisp.- Nr.	$R^1 = R^{1a}$	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(II-181)			OCH ₃	H	138
(II-182)			OC ₂ H ₅	H	164

Tabelle 9

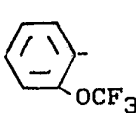
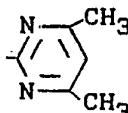
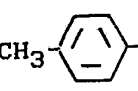
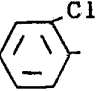
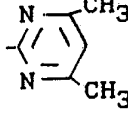
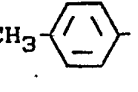
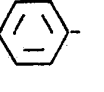
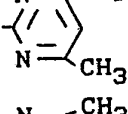
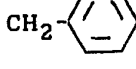
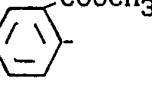
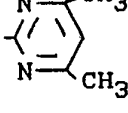
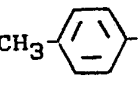
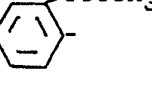
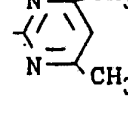
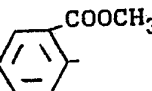
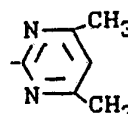
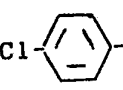
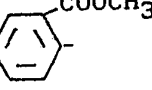
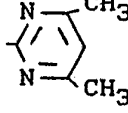
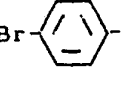
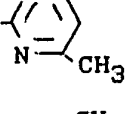
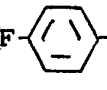
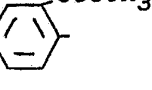
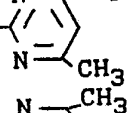
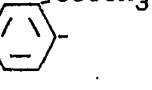
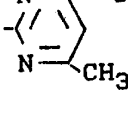
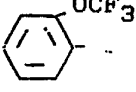
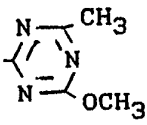
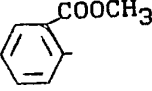
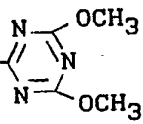
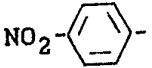
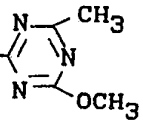
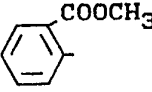
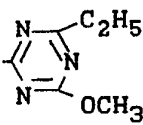
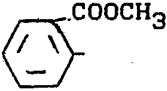
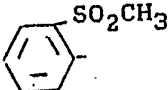
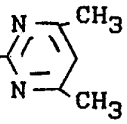
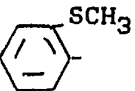
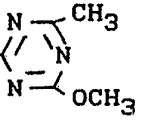
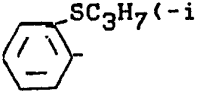
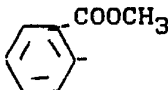
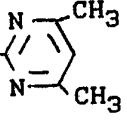
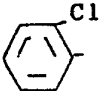
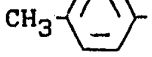
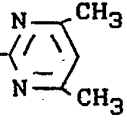
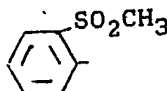
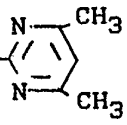
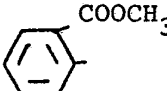
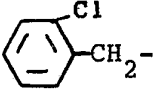
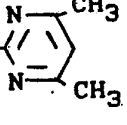
Beispiel Nr.	R^1	R^{1a}	R^2	R^4	M	Schmelzpunkt [°C]
(1-II)				CH ₃	H	160
(2-II)				CH ₃	H	85
(3-II)					H	168
(4-II)				CH ₃	H	158
(5-II)				CH ₃	H	150
(6-II)				CH ₃	H	149
(7-II)				CH ₃	H	145
(8-II)				CH ₃	H	153
(9-II)				CH ₃	H	155
(10-II)				CH ₃	H	160

Tabelle 9 (Fortsetzung)

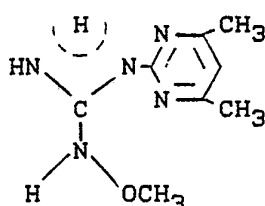
Beispiel						Schmelzpunkt
Nr.	R ¹	R ^{1a}	R ²	R ⁴	M	[°C]
(11-II)					H	156
(12-II)				CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	156
(13-II)				CH ₃	H	amorph
(14-II)				CH ₃	H	171
(15-II)				CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	156
(16-II)				CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	119
(17-II)				CH ₃	H	170
(18-II)				CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	157
(19-II)				CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	103–104
(20-II)				CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	142–143
(21-II)				-C ₈ H ₁₇ (-n)	H	amorph
(22-II)					H	amorph
(23-II)				CH ₃	H	amorph

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	R ¹	R ^{1a}	R ²	R ⁴	M	Schmelzpunkt [°C]
(24-II)				CH ₃	H	172
(25-II)				CH ₃	H	105
(26-II)				CH ₃	H	207
(27-II)				CH ₃	H	amorph
(28-II)				CH ₃	H	173
(29-II)				CH ₃	H	amorph
(30-II)				CH ₃	H	145
(31-II)				-C ₄ H ₉ (-n)	H	amorph
(32-II)				-CH ₂ - 	H	174
(33-II)				-CH ₃	H	77-79

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (IV)

Beispiel (IV-1)



Eine Mischung aus 109 g (0,67 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid, 99 g (0,67 Mol) 2-Cyanamino-4,6-di-

methylpyrimidin und 600 ml Ethanol wird 7 Stunden unter
⁶⁰ Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird der Alkohol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und diese Lösung zu 100 ml konzentriertem Ammoniak gegeben. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

⁶⁵ Man erhält 71,8 g (55% der Theorie) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin vom Schmelzpunkt 134 °C bis 136 °C.

Analog können die in der nachstehenden Tabelle 10 aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden.:

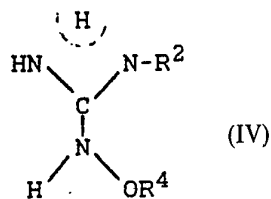


Tabelle 10

Beisp.- Nr.	R ⁴	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(IV-2)	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		78
(IV-3)	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		103
(IV-4)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		84
(IV-5)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		$n_D^{24} = 1.5776$
(IV-6)	$-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$		52
(IV-7)	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(-n)$		58
(IV-8)	$-\text{CH}_2-$		102–103
(IV-9)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		137
(IV-10)			192 (Zers.)
(IV-11)	$-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$		148–149
(IV-12)	$-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$		98–99

Tabelle 10 (Fortsetzung)

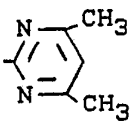
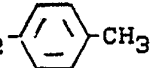
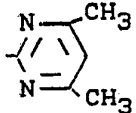
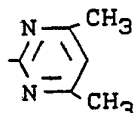
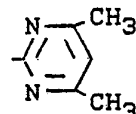
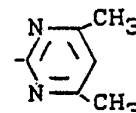
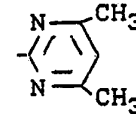
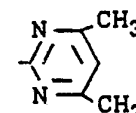
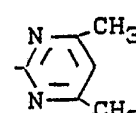
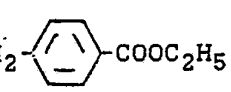
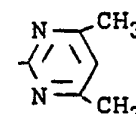
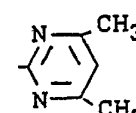
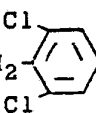
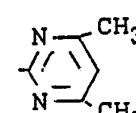
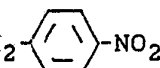
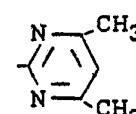
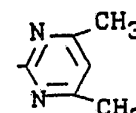
Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(IV-13)	$\begin{array}{c} \text{---CH---COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		147-148
(IV-14)	$\text{---CH}_2\text{---}$  ---CH_3		85-86
(IV-15)	$\text{---CH}_2\text{---}$ 		114-116
(IV-16)			
(IV-17)	$\text{---CH}_2\text{---}$ 		
(IV-18)	$\text{---CH}_2\text{CON(CH}_3)_2$		
(IV-19)	$\text{---CH}_2\text{OCH}_3$		
(IV-20)	$\text{---CH}_2\text{SCH}_3$		
(IV-21)	$\text{---CH}_2\text{---}$  $\text{---COOC}_2\text{H}_5$		138
(IV-22)	$\text{---CH}_2\text{CF}_3$		
(IV-23)	$\text{---CH}_2\text{---}$ 		140-145
(IV-24)	$\text{---CH}_2\text{---}$  ---NO_2		170-172
(IV-25)	$\text{---C}_4\text{H}_9\text{(---n)}$		Öl

Tabelle 10 (Fortsetzung)

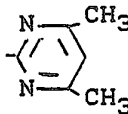
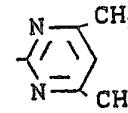
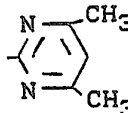
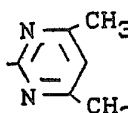
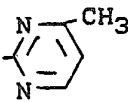
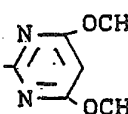
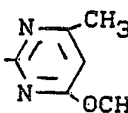
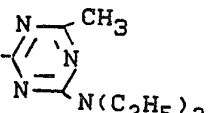
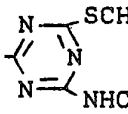
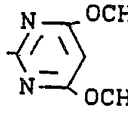
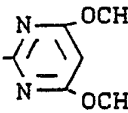
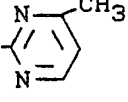
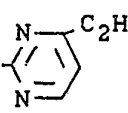
Beisp.- Nr.	R ⁴	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(IV-26)	-C ₃ H ₇ (-n)		Öl
(IV-27)	-CH ₂ -COOC ₃ H ₇ (-i)		112
(IV-28)	-CH ₂ - 		102
(IV-29)	-C ₂ H ₅		88
(IV-30)	-CH ₃		152
(IV-31)	-CH ₃		122
(IV-32)	-CH ₃		126
(IV-33)	-CH ₃		112
(IV-34)	-CH ₃		117
(IV-35)	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂		76
(IV-36)	-CH-CH ₂ CH ₃ CH ₃		68
(IV-37)	C ₂ H ₅		95
(IV-38)	CH ₃		98

Tabelle 10 (Fortsetzung)

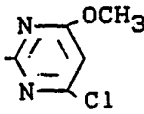
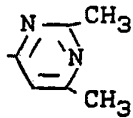
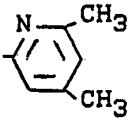
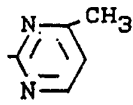
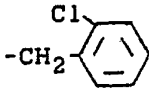
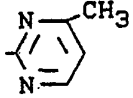
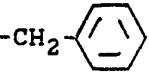
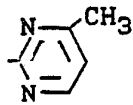
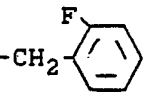
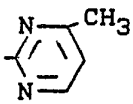
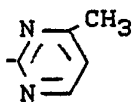
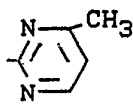
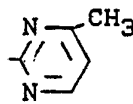
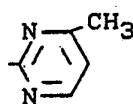
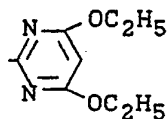
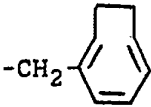
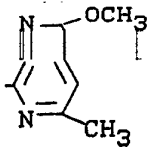
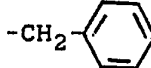
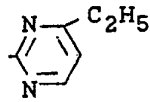
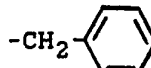
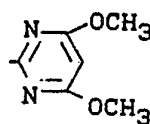
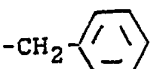
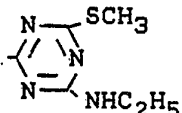
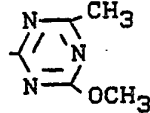
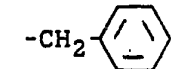
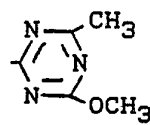
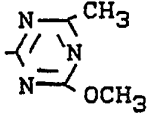
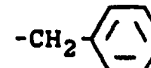
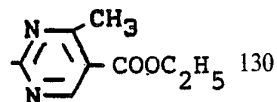
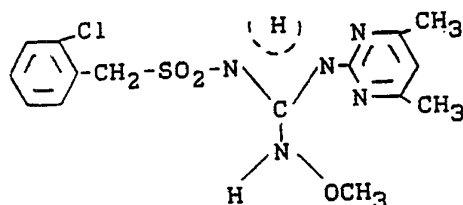
Beisp.- Nr.	R ⁴	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(IV-39)	-CH ₃		112
(IV-40)	-CH ₃		143
(IV-41)	-CH ₃		110
(IV-42)	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		
(IV-43)			140
(IV-44)			150
(IV-45)			205
(IV-46)	-CH ₂ -CH=CH ₂		
(IV-47)	-C ₄ H ₉ (-n)		
(IV-48)	-C ₄ H ₉ (-n)		
(IV-49)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		~102
(IV-50)	-CH ₃		
(IV-51)	-CH ₃		107-109

Tabelle 10 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(IV-52)			$n_D^{20} = 1.5645$
(IV-53)			112
(IV-54)			74
(IV-55)			122
(IV-56)	-C ₈ H ₁₇ (-n)		95
(IV-57)			112
(IV-58)	-CH ₃		126
(IV-59)			130

Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (XIII)

Beispiel (XIII-1)

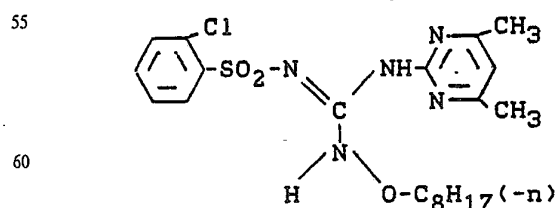


Eine Lösung von 16,8 g (0,15 Mol) Diazabicyclooctan in 50 ml Methylenchlorid wird zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus 9,8 g (0,05 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin, 28,2 g (0,12 Mol) 2-Chlorphenyl-methansulfonsäurechlorid und 50 ml Methylenchlorid unter Rühren tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 10 °C und weiter 15 Stunden bei 20 °C gerührt. Anschliessend werden 50 ml 2N Salzsäure dazugegeben, nach Durchschütteln die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeeignet. Der

ölige Rückstand wird mit Isopropanol zur Kristallisation gebracht.

Man erhält 3,0 g (12% der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-chlor-benzylsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 130 °C.

Beispiel (XIII-2)

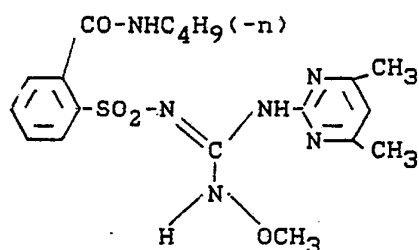


Eine Mischung aus 13,8 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-chlor-benzylsulfonyl)-guanidin, 3,7 g (0,026 Mol) O-Octyl-hydroxylamin und 80 ml Ethanol wird 15 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum einge-

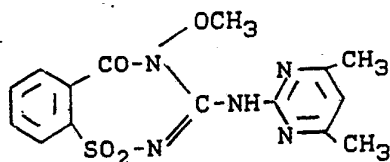
engt, das Produkt durch Anreiben zur Kristallisation gebracht und durch Absaugen isoliert.

Man erhält 3,2 g (27% der Theorie) N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-octyloxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 55 °C.

Beispiel (XIII-3)



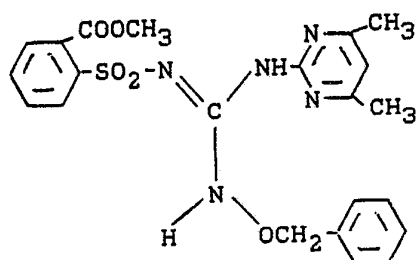
4,0 g (0,025 Mol) Butylamin werden bei 20 °C–30 °C zu einer Mischung aus 9,1 g (0,025 Mol) der Verbindung der nachstehenden Formel



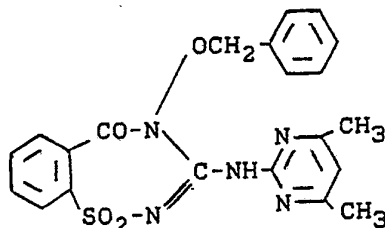
sowie 60 ml Diethylether und 5 ml Dioxan unter Rühren gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20 °C gerührt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 8,1 g (75% der Theorie) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-butylaminocarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 169 °C.

Beispiel (XIII-4)



Eine Mischung aus 8,8 g (0,02 Mol) der Verbindung nachstehender Formel

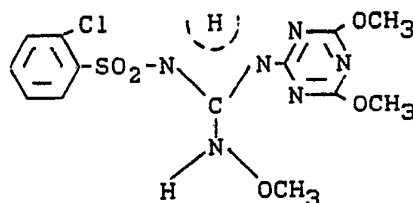


sowie 2,2 g (0,04 Mol) Natrium-methylat und 70 ml Methanol wird 8 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Nach Abkühlen auf –10 °C wird abgesaugt, der Feststoff in 200 ml Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 3,2 g (34% der Theorie) N'-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-benzyloxy-N'''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 128 °C.

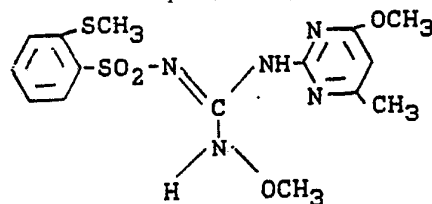
Beispiel (XIII-5)



Eine Mischung aus 10 g (0,026 Mol) N'-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff, 3,0 g (0,065 Mol) O-Methyl-hydroxylamin und 80 ml Dioxan wird 60 Stunden bei 20 °C gerührt. Dann wird eingengt, der Rückstand mit Ethanol verrieben und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 5,8 g (57% der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 150 °C.

Beispiel (XIII-6)



Eine Mischung aus 16,0 g (0,14 Mol) N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-methylthio-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff, 4,0 g (0,085 Mol) O-Methylhydroxylamin und 80 ml Dioxan wird 15 Stunden bei 30 °C bis 33 °C gerührt. Anschliessend wird eingengt, der Rückstand durch Verreiben mit Ethanol zur Kristallisation gebracht und das Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 8,4 g (53% der Theorie) N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-methylthio-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 134 °C.

Analog Beispiel (XIII-1) bis Beispiel (XIII-6) können die in den nachstehenden Tabellen 11 und 12 aufgeführten Verbindungen der Formeln (XIIIa) bzw. (XIII) hergestellt werden:

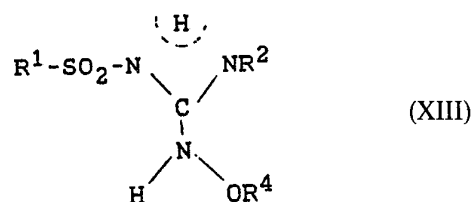
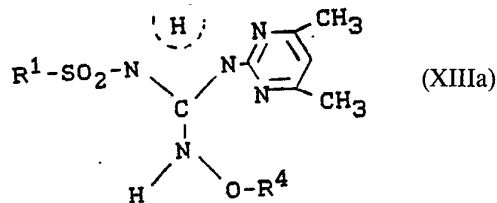


Tabelle 11 – Verbindungen der Formel (XIIIa)

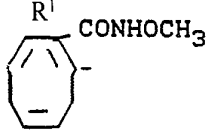
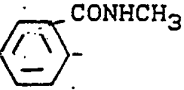
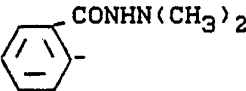
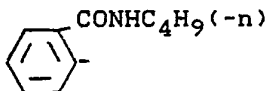
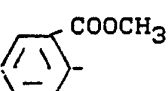
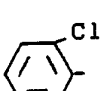
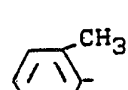
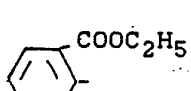
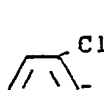
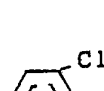
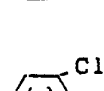
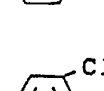
Beispiel-Nr.	R^1	R^4	Schmelzpunkt [°C]
(XIIIa-1)		$-\text{CH}_3$	151
(XIIIa-2)		$-\text{CH}_3$	177
(XIIIa-3)		$-\text{CH}_3$	178
(XIIIa-4)		$-\text{C}_8\text{H}_{17}(-n)$	amorph
(XIIIa-5)		$-\text{CH}_3$	132
(XIIIa-6)		$-\text{CH}_3$	142
(XIIIa-7)		$-\text{CH}_3$	114
(XIIIa-8)		$-\text{CH}_3$	125
(XIIIa-9)		$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	124
(XIIIa-10)		$-\text{CH}_3$	160
(XIIIa-11)		$-\text{CH}_2-\text{COOC}_3\text{H}_7(-i)$	112
(XIIIa-12)		$\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ CH_3	128
(XIIIa-13)		$\text{CH}-\text{COOCH}_3$ CH_3	124

Tabelle 11 – Verbindungen der Formel (XIIIa) (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	R ¹	R ⁴	Schmelzpunkt [°C]
(XIIIa-14)		-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	138-139
(XIIIa-15)		-CH ₂ -	169
(XIIIa-16)		-C ₄ H ₉ (-n)	116
(XIIIa-17)		-C ₈ H ₁₇ (-n)	Öl
(XIIIa-18)		-C ₄ H ₉ (-n)	95
(XIIIa-19)		-CH ₃	166
(XIIIa-20)		-CH ₃	160
(XIIIa-21)		-CH ₃	134
(XIIIa-22)		-CH ₃	
(XIIIa-23)		-CH ₃	166-168
(XIIIa-24)		-CH ₃	117-125
(XIIIa-25)		-CH ₃	128
(XIIIa-26)		-CH ₃	138

Tabelle 11 – Verbindungen der Formel (XIIIa) (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	R ¹	R ⁴	Schmelzpunkt [°C]
(XIIIa-27)		-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	109–110
(XIIIa-28)		-CH ₂ -COOC ₃ H ₇ (-i)	82–83
(XIIIa-29)		-CH(COOCH ₃) CH ₃	99–100
(XIIIa-30)		-CH ₂ -COOCH ₃	101–102
(XIIIa-31)		-CH(COOCH ₃) CH ₃	54–56
(XIIIa-32)		-CH ₂ -COOH	138–140 (Zers.)
(XIIIa-33)			146–149
(XIIIa-34)			143–145
(XIIIa-35)		-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	105
(XIIIa-36)		-CH ₂ --COOC ₂ H ₅	118
(XIIIa-37)		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	139–140
(XIIIa-38)		-CH ₃	222

Tabelle 11 – Verbindungen der Formel (XIIIa) (Fortsetzung)

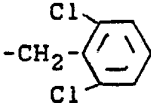
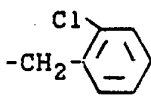
Beispiel-Nr.	R ¹	R ⁴	Schmelzpunkt [°C]
(XIIIa-39)	 $\text{CONHOC}_3\text{H}_7(-i)$	CH_3	178
(XIIIa-40)	 $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$	153
(XIIIa-41)	 $\text{CONHC}_3\text{H}_7(-n)$	$-\text{CH}_3$	138
(XIIIa-42)	 CH_2-	 $-\text{CH}_2-$	156
(XIIIa-43)	 COOCH_3	 $-\text{CH}_2-$	Öl
(XIIIa-44)	 OCHF_2	$-\text{CH}_2-$ 	242 (Zers.)
(XIIIa-45)	 OCF_3	$-\text{C}_2\text{H}_5$	115
(XIIIa-46)	 OCHF_2	$-\text{C}_2\text{H}_5$	136
(XIIIa-47)	 $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	~ 148
(XIIIa-48)	 $\text{CONHOC}_4\text{H}_9(-n)$	$-\text{CH}_2-$ 	Öl
(XIIIa-49)	 CONHOCH_3	$-\text{C}_4\text{H}_9(-n)$	Öl
(XIIIa-50)	 COOH	$-\text{CH}_2-$ 	85
(XIIIa-51)	 COOCH_3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	111

Tabelle 11 – Verbindungen der Formel (XIIIa) (Fortsetzung)

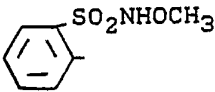
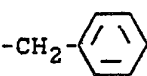
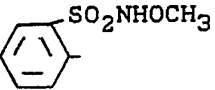
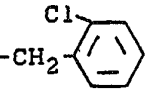
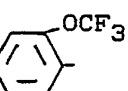
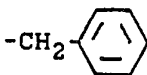
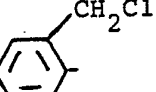
Beispiel-Nr.	R ¹	R ⁴	Schmelzpunkt [°C]
(IIIy-52)			154
(XIIIa-53)			~183
(XIIIa-54)			141
(XIIIa-55)			101–103

Tabelle 12 – Verbindungen der Formel (XIII)

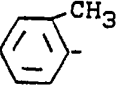
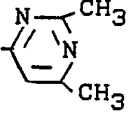
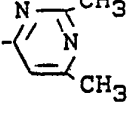
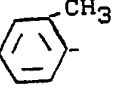
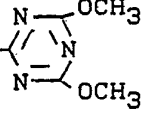
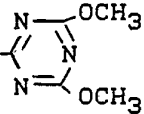
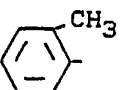
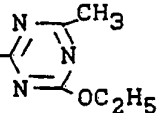
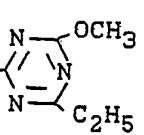
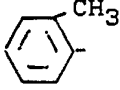
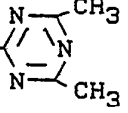
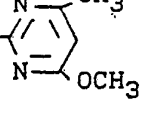
Beisp.-Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	Schmelzpunkt (°C)
(XIII-7)				148
(XIII-8)				135
(XIII-9)				105
(XIII-10)				
(XIII-11)				144
(XIII-12)				115
(XIII-13)				132
(XIII-14)				138

Tabelle 12 – Verbindungen der Formel (XIII) (Fortsetzung)

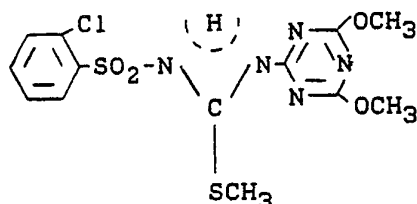
Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	Schmelz- punkt (°C)
(XIII-15)			-CH ₃	108
(XIII-16)			-CH ₃	134
(XIII-17)			-CH ₃	91
(XIII-18)			-CH ₃	105
(XIII-19)			-CH ₃	122
(XIII-20)			-CH ₃	132
(XIII-21)			-CH ₃	164
(XIII-22)			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	129
(XIII-23)				137
(XIII-24)			-CH ₂ -COOC ₂ H ₅)	91-93
(XIII-25)			-CH ₃	137
(XIII-26)			-CH ₃	135
(XIII-27)			-CH ₃	122

Tabelle 12 – Verbindungen der Formel (XIII) (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	Schmelz- punkt (°C)
(XIII-28)			-CH ₃	119
(XIII-29)			-CH ₃	165
(XIII-30)			-CH ₂ -	136

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (XV)

Beispiel (XV-1)



11 g (0,4 Mol) Natriumhydrid (80%ig) werden bei 20 °C portionsweise zu einer Suspension von 31,2 g (0,2 Mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-s-triazin in 200 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach zwölfstündigem Rühren werden 60 g (0,2 Mol) N-(2-Chlor-benzolsulfonyl)-S',S''-dimethyl-iminodithiokohlensäureester dazugegeben, wobei die Reaktionstempera-

tur auf 60 °C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 20 °C gerührt, mit 800 ml Wasser verdünnt und filtriert. Nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure kristallisiert das Produkt und wird durch Absaugen isoliert.

²⁵ Man erhält 42 g (48% der Theorie) N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff vom Schmelzpunkt 176 °C.

Analog Beispiel (XV-1) können die in der nachstehenden Tabelle 13 aufgeführten Verbindungen der Formel (XV) hergestellt werden:

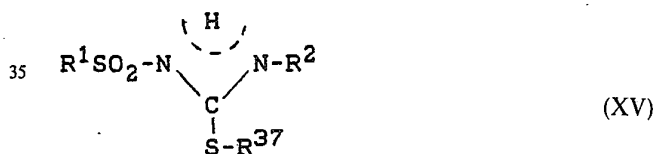


Tabelle 13

40

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³⁷	Schmelzpunkt [°C]
(XV-2)			CH ₃	159
(XV-3)			CH ₃	175
(XV-4)			CH ₃	157
(XV-5)			CH ₃	148
(XV-6)			CH ₃	167

Tabelle 13 (Fortsetzung)

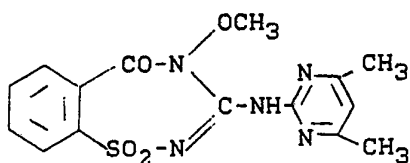
Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³⁷	Schmelzpunkt [°C]
(XV-7)			CH ₃	136
(XV-8)			CH ₃	170
(XV-9)			CH ₃	104
(XV-10)			CH ₃	132
(XV-11)			CH ₃	119
(XV-12)			CH ₃	151
(XV-13)			CH ₃	179
(XV-14)			CH ₃	148
(XV-15)			CH ₃	163
(XV-16)			CH ₃	163
(XV-17)			CH ₃	152-153
(XV-18)			CH ₃	277 (Zers.)
(XV-19)			CH ₃	157

Tabelle 13 (Fortsetzung)

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³⁷	Schmelzpunkt [°C]
(XV-20)			CH ₃	175
(XV-21)			CH ₃	145
(XV-22)			CH ₃	118
(XV-23)			CH ₃	103
(XV-24)			CH ₃	133

Herstellung von Verbindungen der Formel (XVI)

Beispiel (XVI-1)

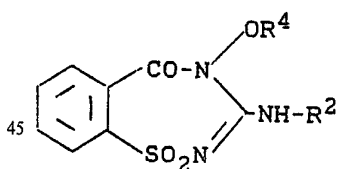


Eine Lösung von 60 g (0,25 Mol) 2-Chlorcarbonyl-benzolsulfonsäurechlorid in 100 ml Methylenchlorid wird zu einer auf -10°C gekühlten Mischung aus 49 g (0,25 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin, 50 g (0,63 Mol) Pyridin und 200 ml Methylenchlorid unter Rühren tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 20°C gerührt, dann zweimal mit je 200 ml

5%iger Salzsäure und einmal mit 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird mit Methanol digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 65 g (72% der Theorie) der Verbindung der oben angegebenen Strukturformel vom Schmelzpunkt 185°C .

Analog Beispiel (XVI-1) können die in der nachfolgenden Tabelle 14 aufgeführten Verbindungen der Formel (XVI) hergestellt werden:

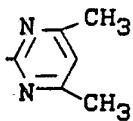
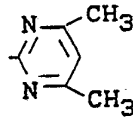
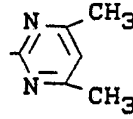
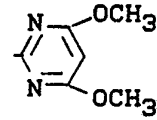


(XVI)

Tabelle 14

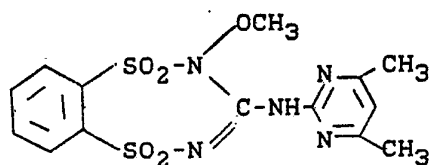
Beispiel Nr.	R ²	R ⁴	Schmelzpunkt [°C]
(XVI-2)		$-\text{CH}_2-$	162
(XVI-3)		$-\text{C}_8\text{H}_{17}(-n)$	136
(XVI-4)		$\text{C}_4\text{H}_9(-n)$	amorph
(XVI-5)		$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	153-156

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	R ²	R ⁴	Schmelzpunkt [°C]
(XVI-6)		-C ₃ H ₇ (-n)	71-78
(XVI-7)		-C ₂ H ₅	181-183
(XVI-8)		-C ₃ H ₇ (-i)	155
(XVI-9)		-CH ₃	180

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (XVIII)

Beispiel (XVIII-1)



14 g (0,05 Mol) Benzol-1,2-disulfonsäure-dichlorid werden portionsweise bei -20 °C zu einer Mischung aus 10 g (0,05 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxyguanidin, 12 g (0,15 Mol) Pyridin und 100 ml Methylenchlorid gegeben. Man rührt 3 Stunden bei -20 °C und 15 Stunden bei +20 °C nach.

Dann wird das Reaktionsgemisch mit eisgekühlter verdünnter Salzsäure und Eiswasser gewaschen. Die Methy-

lenchloridlösung wird getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit Ethanol verrieben. Der hierbei kristallin angefallene Rückstand wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 11,5 g (58% der Theorie) der Verbindung der oben angegebenen Strukturformel vom Schmelzpunkt 158 °C (Zers.).

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann auch in der Weise erfolgen, dass man nach beendeter Reaktion vollständig eindampft, den Rückstand in Dioxan aufnimmt, filtriert, erneut eindampft und den Rückstand umkristallisiert.

Analog Beispiel (XVIII-1) können die in der nachfolgenden Tabelle 15 aufgeführten Verbindungen der Formel (XVIII) hergestellt werden:

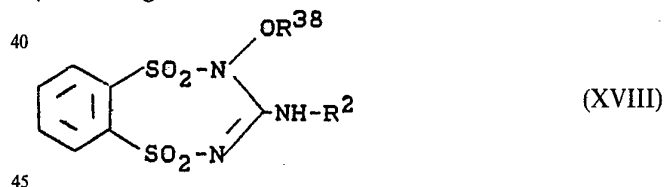


Tabelle 15

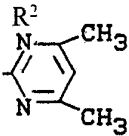
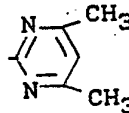
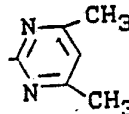
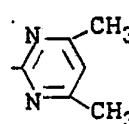
Beispiel- Nr.	R ³⁸	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(XVIII-2)	-C ₂ H ₅		104
(XVIII-3)	-C ₃ H ₇ (-i)		amorph
(XVIII-4)	-C ₃ H ₇ (-i)		134
(XVIII-5)	-C ₄ H ₉ (-n)		179 (Zers.)

Tabelle 15 (Fortsetzung)

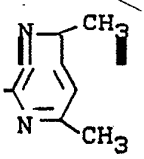
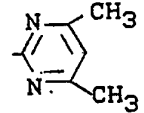
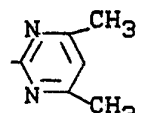
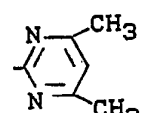
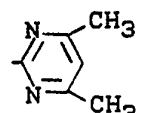
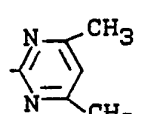
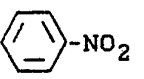
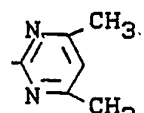
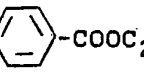
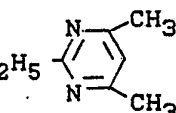
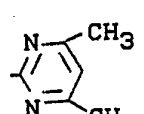
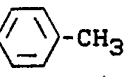
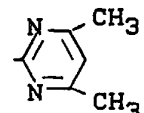
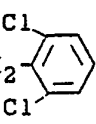
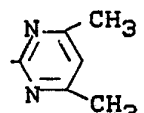
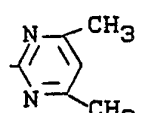
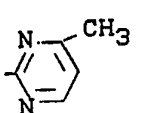
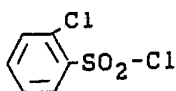
Beispiel-Nr.	R ³⁸	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(XVIII-6)	-C ₄ H ₉ (-i)		
(XVIII-7)	-C ₄ H ₉ (-s)		
(XVIII-8)	-C ₈ H ₁₇ (-n)		164
(XVIII-9)	-CH ₂ - 		198
(XVIII-10)	-CH ₂ -CH ₂ - 		
(XVIII-11)	-CH ₂ -CH=CH ₂		180
(XVIII-12)	-CH ₂ -  -NO ₂		
(XVIII-13)	-CH ₂ -  -COOC ₂ H ₅		
(XVIII-14)	-CH ₂ - 		
(XVIII-15)	-CH ₂ -  -CH ₃		
(XVIII-16)	-CH ₂ - 		
(XVIII-17)	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		210
(XVIII-18)	-CH ₃		

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	R ³⁸	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(XVIII-19)	-CH ₃		
(XVIII-20)	CH ₃		
(XVIII-21)	-CH ₃		
(XVIII-22)	-C ₄ H ₉ (-s)		
(XVIII-23)	-C ₄ H ₉ (-i)		
(XVIII-24)	-CH ₃		151 (Zers.)
(XVIII-25)	-CH ₃		187

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (V)

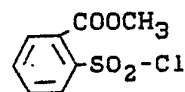
Beispiel (V-1)



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

Man erhält 117 g (70% der Theorie) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 110 °C/1 mbar.

Beispiel (V-2)



45

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

Man erhält 45 g (38% der Theorie) 2-Methoxycarbonylbenzolsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 150 °C/1,33 mbar.

Analog können die in der nachstehenden Tabelle 16 aufgeführten Verbindungen der Formel (V) hergestellt werden:

65 R¹-SO₂-Cl

(V)

Tabelle 16

Beispiel-

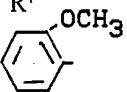
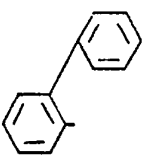
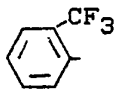
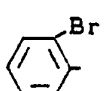
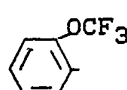
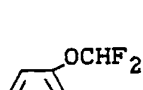
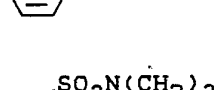
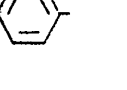
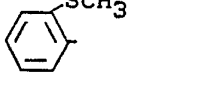
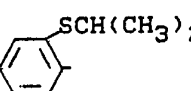
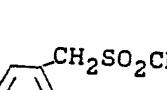
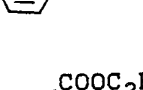
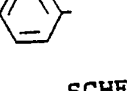
Nr.	R^1	Siedepunkt/mbar
(V-3)		(Öl, Zersetzung bei Destillation)
(V-4)		[Schmelzpunkt: 100 °C]
(V-5)		(Öl)
(V-6)		142 °C/4
(V-7)		106 °C/4
(V-8)		[Schmelzpunkt: 32 °C]
(V-9)		(Öl, Zersetzung bei Destillation)
(V-10)		[Schmelzpunkt: 103 °C]
(V-11)		(Öl, Zersetzung bei Destillation)
(V-12)		90 °C/1,33
(V-13)		[Schmelzpunkt: 120 °C]
(V-14)		155 °C 5,32 mbar
(V-15)		
(V-16)		[Schmelzpunkt: 41–43 °C]

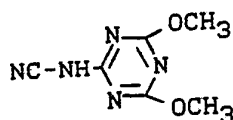
Tabelle 16 (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	R ¹	Siedepunkt/mbar
(V-17)		[Schmelzpunkt: 99 °C]
(V-18)		[Schmelzpunkt: 128 °C]
(V-19)		
(V-20)		
(V-21)		
(V-22)		
(V-23)		
(V-24)		
(V-25)		[Schmelzpunkt: 84 °C]
(V-26)		
(V-27)		[Schmelzpunkt: 73 °C]
(V-28)		[Schmelzpunkt: 84 °C]

Analog können auch die Verbindungen der Formel (XIV) hergestellt werden.

Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (VI)

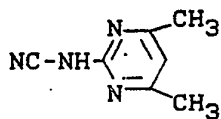
Beispiel (VI-1)



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

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

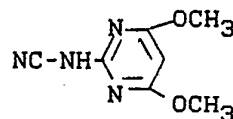
Beispiel (VI-2)



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

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

Beispiel (VI-3)



5

Eine auf 100 °C erhaltene Lösung von 24 g (0,427 Mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser wird bei 100 °C unter Rühren zu einer Mischung aus 9,2 g (0,043 Mol) 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl-thioharnstoff in 70 ml Wasser gegeben. Man rührt 2 Minuten bei 100 °C nach und gibt dann eine auf 100 °C erwärmte Lösung von 16,2 g (0,05 Mol) Blei-II-acetat in 30 ml Wasser hinzu. Man erhitzt noch 5 Minuten unter Rückfluss, kühlt dann auf 0 °C bis 5 °C ab und versetzt die wässrige Lösung mit 30 ml Eisessig. Das hierbei kristallin ausfallende Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 6,3 g (81,5% der Theorie) 2-Cyanamino-4,6-dimethoxy-pyrimidin vom Schmelzpunkt 202 °C.

Analog können die in der nachstehenden Tabelle 17 aufgeführten Verbindungen der Formel (VI) hergestellt werden:



(VI)

Tabelle 17

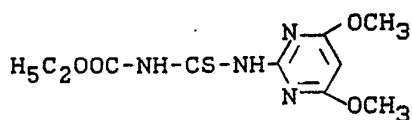
Beispiel-Nr.	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(VI-4)		203 (Zers.)
(VI-5)		258 (Zers.)
(VI-6)		114
(VI-7)		210
(VI-8)		156
(VI-9)		
(VI-10)		174
(VI-11)		126

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(VI-12)		146
(VI-13)		> 300
(VI-14)		> 250
(VI-15)		> 270
(VI-16)		200
(VI-17)		174
(VI-18)		234
(VI-19)		186 (Zers.)
(VI-20)		235-237 (Zers.)

Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (XI)

Beispiel (XI-1)



Eine Mischung aus 15,5 g (0,1 Mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin, 13,1 g (0,1 Mol) Ethoxycarbonylthiocyanat und 200 ml Acetonitril wird 2 Stunden bei 60 °C gerührt. Dann wird auf 10 °C abgekühlt, und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 22,5 g (79% der Theorie) 1-(Ethoxycarbonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-thioharnstoff vom Schmelzpunkt 194 °C (Zers.).

Analog Beispiel (XI-1) können die in der nachstehenden Tabelle 18 aufgeführten Verbindungen der Formel (XI) hergestellt werden:



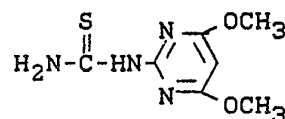
Tabelle 18

Beispiel-Nr.	R ³⁶	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(XI-2)			180
(XI-3)			198–199 (Zers.)
(XI-4)	-OC ₂ H ₅		217
(XI-5)			190
(XI-6)			168
(XI-7)			182
(XI-8)	-OC ₂ H ₅		184–185
(XI-9)	OC ₂ H ₅		173
(XI-10)	OC ₂ H ₅		160–162
(XI-11)	-OC ₂ H ₅		132–136
(XI-12)	-OC ₂ H ₅		169
(XI-13)			173
(XI-14)			179

(XI-15)	-OC ₂ H ₅		159
(XI-16)	-OC ₂ H ₅		140
(XI-17)			145

Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (XII)

Beispiel (XII-1)



Eine Mischung aus 5,0 g (0,0175 Mol 1-(Ethoxycarbonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-m-thioharnstoff, 4,0 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid und 100 ml Wasser wird 2 Tage bei 20 °C gerührt. Dann wird unter Rühren solange verdünnte Salzsäure zugetropft bis die Lösung sauer gestellt ist und die CO₂-Entwicklung beendet ist. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 3,5 g (93% der Theorie) (4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-thioharnstoff vom Schmelzpunkt 245 °C bis 248 °C (Zers.).

Analog Beispiel (XII-1) können die in der nachstehenden Tabelle 19 aufgeführten Verbindungen der Formel (XII) hergestellt werden:



Tabelle 19

Beispiel-Nr.	R ²	Schmelzpunkt [°C]
50 (XII-2)		264–265
55 (XII-3)		205–207
60 (XII-4)		192–194
65 (XII-5)		225–227

Tabelle 19 (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	R ²	Schmelzpunkt [°C]
(XII-6)		248
(XII-7)		
(XII-8)		263
(XII-9)		166
(XII-10)		259–260

Beispiel A

Pre-emergence-Test, Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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 normalem 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

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine ausgezeichnete Wirksamkeit:

(1) und (39)

Beispiel B

Post-emergence-Test, Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5–15 cm haben so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 2 000 l Wasser ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. 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

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine ausgezeichnete Wirksamkeit: (1) und (39).