

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07D 231/31, 231/44, 401/04	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31043 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08642 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1999 (10.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 53 560.0 20. November 1998 (20.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEINTRITT, Holger [DE/DE]; Louveciennestrasse 91, D-40764 Langenfeld (DE). ALIG, Bernd [DE/DE]; Im Rothsiefen 7, D-53639 Königswinter (DE). LANTZSCH, Reinhard [DE/DE]; Am Buschhäuschen 51, D-42115 Wuppertal (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 5-AMINO-3-(THIO)CARBAMOYLPYRAZOLES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 5-AMINO-3-(THIO)CARBAMOYLPYRAZOLEN (57) Abstract The invention relates to a novel method for producing 5-amino-3-(thio)carbamoylpyrazoles. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-3-(thio)carbamoylpyrazolen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

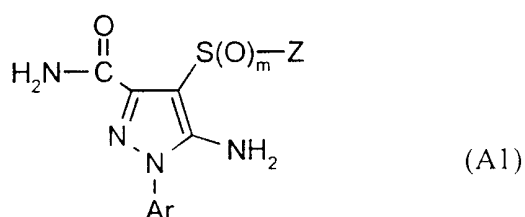
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-3-(thio)carbamoylpyrazolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-3-(thio)carbamoylpyrazolen.

Es ist bekannt, daß man 5-Amino-3-carbamoylpyrazole der Formel (A1)

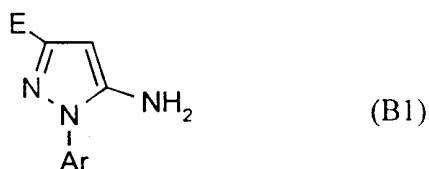


10

(mit Ar = gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl; Z = insbesondere Halogenalkyl und m = 0, 1 oder 2)

erhält, wenn man Pyrazol-Derivate der Formel (B1)

15



(mit E = Ester-Gruppierung)

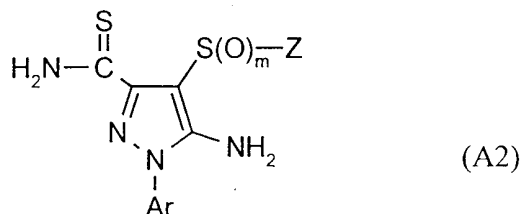
20

in üblicher Art und Weise zunächst mit Chloriden der Formel (C1)



umsetzt und anschließend die so erhaltenen Derivate an der Ester-Gruppierung amidiert, z.B. mittels Ammoniak (vgl. z.B. EP 0 500 209).

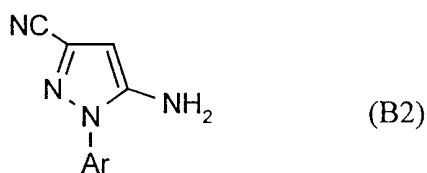
Ebenfalls bekannt ist, daß man 5-Amino-3-thiocarbamoylpyrazole der Formel (A2)



5

(mit Ar = gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl; Z = insbesondere Halogenalkyl und m = 0, 1 oder 2)

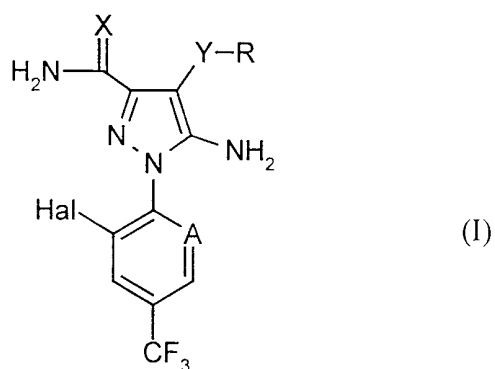
10 erhält, wenn man Pyrazol-Derivate der Formel (B2)



15 in üblicher Art und Weise zunächst mit Chloriden der Formel (C1) umgesetzt und anschließend die so erhaltenen Derivate an der Cyano-Gruppe mittels Schwefelwasserstoff derivatisiert (vgl. z.B. DE-A 1 96 50 197, WO 98/28 279).

Beide Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß ausgehend vom fertigen Pyrazol-Ringsystem eine zweistufige Reaktionsfolge erforderlich ist. Hinzu kommt, daß mit dem Einsatz von Schwefelwasserstoff auf ein toxisch nicht unbedenkliches Reagenz
20 zurückgegriffen wird.

Es wurde nun gefunden, daß man 5-Amino-3-(thio)carbamoylpyrazole der Formel (I)



in welcher

5 A für N oder die Gruppierung C-Hal' steht, wobei

Hal' für Halogen steht,

Hal für Halogen steht,

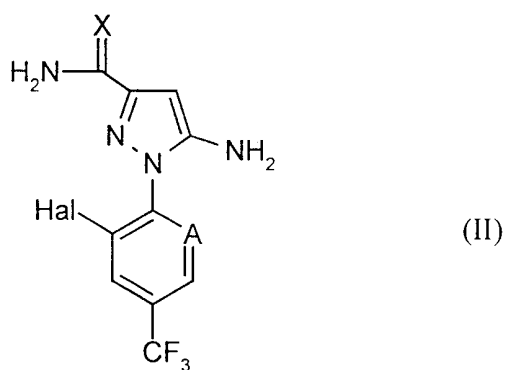
10

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für S, SO oder SO₂ steht und

15 R für Halogenalkyl oder Alkyl steht,

in einfacher Art und Weise erhält, wenn man Pyrazol-Derivate der Formel (II)



in welcher

5 A, Hal und X die oben angegebenen Bedeutung haben,

mit Halogeniden der Formel (III)



10

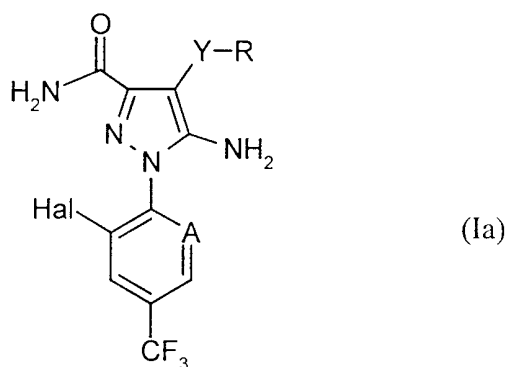
in welcher

Hal'' für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht und

15 R und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Reaktionsmittels umgesetzt und gegebenenfalls

20 a) die so erhaltenen Verbindungen der Formel (Ia) (X = O)



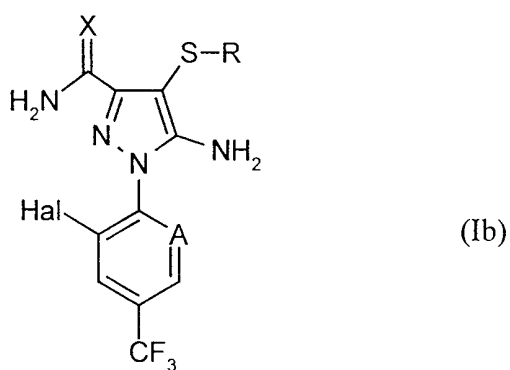
in welcher

5 A, Hal, Y und R die oben angegebene Bedeutung haben,

nachträglich mit einem Schwefelungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

10 oder

b) die so erhaltenen Verbindungen der Formel (Ib) (Y = S)



15

in welcher

A, Hal, X und R die oben angegebene Bedeutung haben,

nachträglich mit einem Oxidationsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

5

Die erfindungsgemäßen herstellbaren 5-Amino-3-(thio)carbamoylpyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert.

10

A steht bevorzugt für N oder die Gruppierung C-Hal', wobei

Hal' für Fluor oder Chlor steht.

15

Hal steht bevorzugt für Fluor oder Chlor.

X steht bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.

Y steht bevorzugt für S, SO oder SO₂.

20

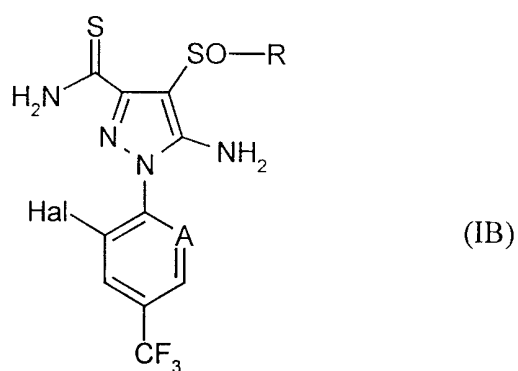
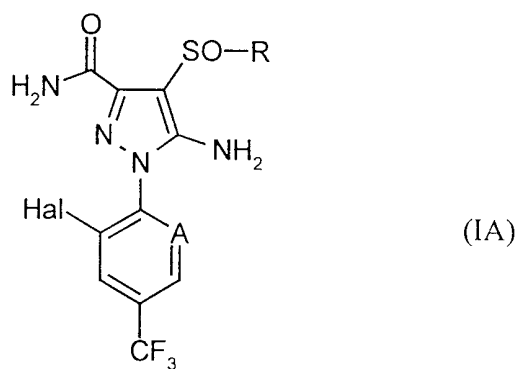
R steht bevorzugt für (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom oder für (C₁-C₄)-Alkyl.

25

R steht besonders bevorzugt für einen der Reste: -CF₃, -CHF₂, -CF₂CH₃, -CF₂CHF₂, -CF₂CHFCl, -CH₂CF₃, -CH₂-CF₂Cl, -CH₂-CF₂CHF₂, -CF₂-CFCl-CF₃, -C(Cl)(CF₃)-CF₂Cl, -C(Cl)(CF₃)-CHCl-CF₃ sowie -CH₃ und -C₂H₅.

30

Am meisten bevorzugt werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Verbindungen der Formeln (IA) oder (IB)



in welchen

5

A, Hal und R die oben angegebene Bedeutung haben, sowie diejenigen Verbindungen, in welchen

A für C-Cl steht,

10

Hal für Cl steht und

R für -CF₃ steht,

15

hergestellt.

Überraschenderweise werden bei der erfindungsgemäßen Umsetzung der Pyrazol-Derivate der Formel (II) mit Halogeniden der Formel (III) die Verbindungen der

Formel (I) in hoher Selektivität erhalten – die zu erwartende Konkurrenzreaktion der Halogenide an der H₂N-CO(S)-Gruppierung ist nicht zu beobachten (vgl. hierzu z.B. Liebigs Ann. 727 (1969), 22; J. Org. Chem. USSR (Engl. Trans.) 1967, 963; J. Chem. Soc. 1953, 549; Tetrahedron 50 (1994), 5083 und US 24 76 655).

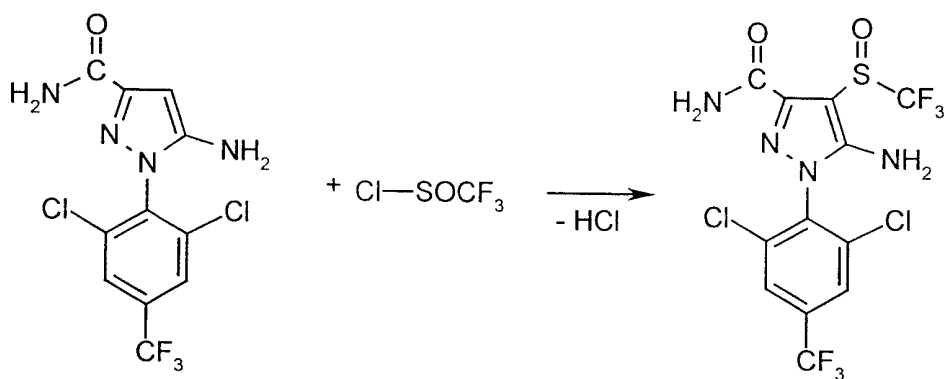
5

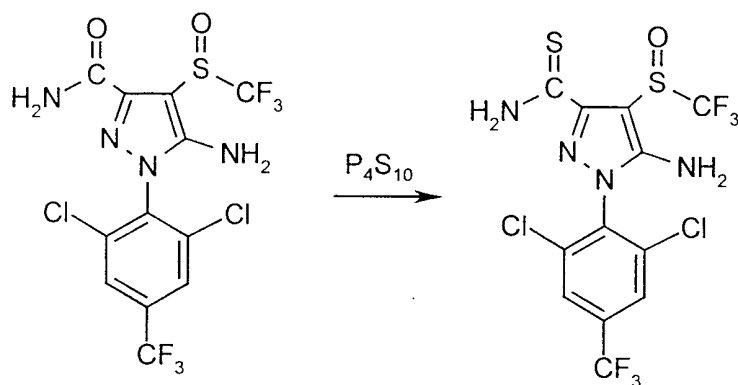
Die erfindungsgemäße Umsetzung hat den Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen, ausgehend vom fertigen Pyrazol-Ringsystem in einer einfachen einstufigen Reaktion erhalten werden können. Außerdem wird zur Herstellung der Thioamid-Derivate kein Schwefelwasserstoff benötigt.

10

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-3-carbamoyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol und Trifluormethylsulfinylchlorid als Ausgangsstoffe und anschließend Phosphorpentasulfid als Schwefelungsmittel, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Anschlußvariante (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

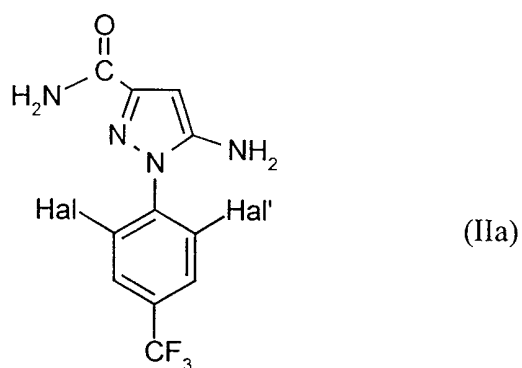
15



Anschlußvariante (a)

- 5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazol-Derivate sind teilweise bekannt (vgl. z.B. DE 1 96 50 197 und EP 0 500 209) bzw. in allgemein bekannter Art und Weise erhältlich.

- 10 Noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung sind die Pyrazol-Derivate der Formel (IIa)



in welcher

- 15 Hal und Hal' die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Pyrazol-Derivate der Formel (IIa) werden erhalten, indem man entsprechende 3-Cyano-pyrazol-derivate in bekannter Art und Weise an der Cyano-Gruppe derivatisiert (vgl. z.B. EP 0 295 117 oder die Herstellungsbeispiele).

- 5 Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenide der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

- 10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether,
- 15 Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Säuren, wie beispielsweise Essigsäure.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen übliche anorganische oder organische Basen, ferner Hydrochloride, Tosylate und Mesylate von primären, sekundären oder tertiären Aminen sowie Salzsäure infrage.

- 25 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +50°C.

- 30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man pro Mol an Pyrazol-Derivat der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5

Mol an Halogenid der Formel (III) und gegebenenfalls 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

- 5 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Anschlußvariante (a) vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Tetralin, Hexan oder Cyclohexan, oder Ether, wie Tetrahydrofuran, infrage.
- 10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Anschlußvariante (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 200°C, bevorzugt zwischen 20°C und 150°C.
- 15 Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Anschlußvariante (a) setzt man pro Mol Verbindung der Formel (Ia) im allgemeinen zwischen 1 und 3 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Mol Schwefelungsmittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- 20 Als Oxidationsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Anschlußvariante (b) kommen alle üblichen zur Schwefeloxidation verwendbaren Oxidationsmittel infrage. Insbesondere geeignet sind Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, p-Nitroperbenzoesäure oder Luftsauerstoff.
- 25 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Anschlußvariante (b) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, 30 Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, oder

dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid.

Die erfindungsgemäße Anschlußvariante (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines
5 Säurebindemittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise
verwendbaren organischen und anorganischen Säurebindemittel infrage. Vorzugs-
weise verwendet man Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate oder
-carbonate, wie beispielsweise Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumacetat
oder Natriumcarbonat.

10

Die erfindungsgemäße Anschlußvariante (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines
geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise
für derartige Schwefeloxidationen gebräuchlichen Metallsalz-Katalysatoren infrage.
Beispielhaft genannt sei in diesem Zusammenhang Ammoniummolybdat und
15 Natriumwolframat.

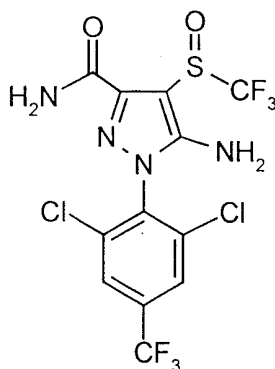
Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen
Anschlußvariante (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen
arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+70^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei
20 Temperaturen zwischen 0°C und $+50^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Anschlußvariante (b) setzt man pro Mol
an Verbindung der Formel (Ib) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise
äquimolare Mengen Oxidationsmittel ein, wenn man die Oxidation des Schwefels
25 auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro
Mol an Verbindung der Formel (Ib) im allgemeinen 1,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise
doppelt molare Mengen an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung,
Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgt nach üblichen Verfahren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden 5-Amino-3-(thio)carbamoylpyrazole der Formel (I) sind biologisch aktive Verbindungen, beispielsweise Insektizide (vgl. z.B. DE 1 96 50 197 und WO 98/28 279).

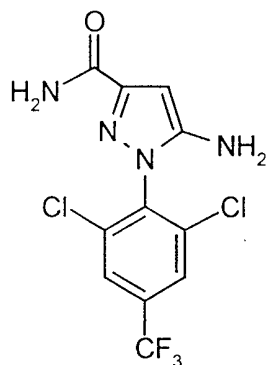
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



- 5 5-Amino-3-carbamoyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol (1,0 g, 3,0 mmol) [Bsp. (II-1)] und Pyridinium-p-toluolsulfonat (1,1 g, 4,5 mmol) in Toluol (6 ml) werden mit Trifluormethylsulfinylchlorid (0,6 g, 3,9 mmol) versetzt. Man erhitzt für 18 Stunden auf 50°C, kühlt die Reaktionsmischung ab, gibt Wasser (20 ml) hinzu und extrahiert gründlich mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen
- 10 Extrakte werden mit Na₂CO₃ (aq.) und Wasser gewaschen, anschließend mit Kieselgel/Aktivkohle/MgSO₄ versetzt und filtriert. Man engt das Filtrat vollständig ein, trocknet den Rückstand im Vakuum und erhält 5-Amino-3-carbamoyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-trifluormethylsulfinylpyrazol (1,2 g, GC: 93,2 %, 81,9 % der Theorie) als hellbeigen Feststoff.

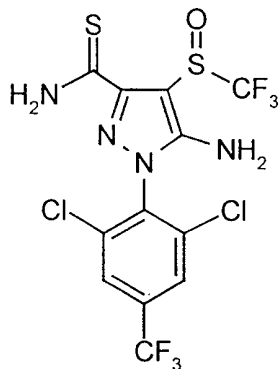
Herstellung des Ausgangsproduktes



(II-1)

- 5 5-Amino-3-cyano-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol (6,4 g, 0,02 mol) werden in Dioxan (145 ml)/Wasser (120 ml) gelöst. Nach Zugabe von K_2CO_3 (12,0 g, 0,09 mol) versetzt man bei 0°C tropfenweise mit 30 %- H_2O_2 (27,5 ml, 0,27 mol), rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, gießt die Reaktionslösung in Wasser (500 ml) und extrahiert mehrmals mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen
- 10 Extrakte werden mit Na_2HSO_3 (aq.) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Man erhält 5-Amino-3-carbamoyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol (5,6 g, HPLC: 98,3 %, 81,2 % der Theorie) als gelben Feststoff.

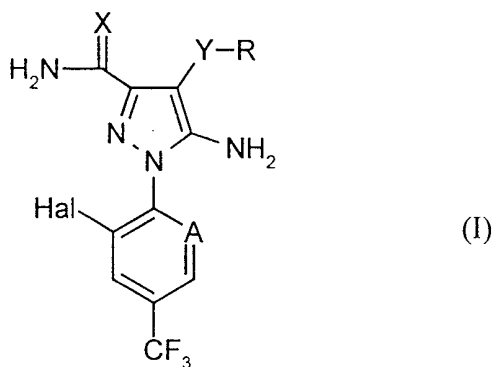
Beispiel 2

- 5 P_4S_{10} (0,38 g, 0,85 mmol) und Na_2CO_3 (0,09 g, 0,85 mmol) werden in THF (20 ml) suspendiert und bei Raumtemperatur gerührt bis sich eine gelbe Lösung ausbildet (ca. 30 Minuten). Man gibt 5-Amino-3-carbamoyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-trifluormethylsulfinylpyrazol (0,3 g, 0,65 mmol) [Bsp. 1] hinzu, rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur, gießt die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit
- 10 Ethylacetat, wäscht den organischen Extrakt mit $NaHCO_3$ (ges.), trocknet über Na_2SO_4 und erhält 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-thiocarbamoyl-4-(trifluormethylsulfinyl)pyrazol nach Abdestillieren des Lösungsmittels.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von 5-Amino-3-(thio)carbamoylpyrazolen der Formel (I)

5



in welcher

10

A für N oder die Gruppierung C-Hal' steht, wobei

Hal' für Halogen steht,

Hal für Halogen steht,

15

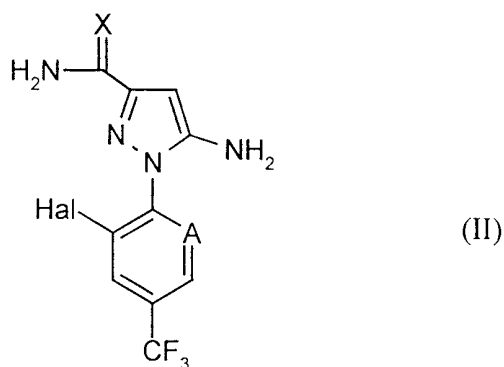
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für S, SO oder SO₂ steht und

20

R für Halogenalkyl oder Alkyl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man Pyrazol-Derivate der Formel (II)



in welcher

5 A, Hal und X die oben angegebenen Bedeutung haben,

mit Halogeniden der Formel (III)



10

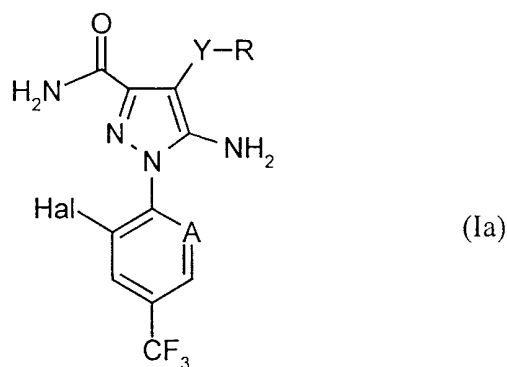
in welcher

Hal'' für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht und

15 R und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsmittels umgesetzt.

20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel (Ia) (X = O)

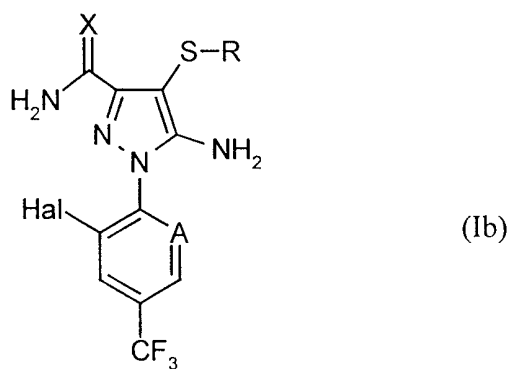


in welcher

5 A, Hal, Y und R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

nachträglich mit einem Schwefelungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel (Ib) (Y = S)



15 in welcher

A, Hal, X und R die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

nachträglich mit einem Oxidationsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

- 5 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

A für N oder die Gruppierung C-Hal' steht, wobei

Hal' für Fluor oder Chlor steht,

10

Hal für Fluor oder Chlor steht, und

R für (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom oder für (C₁-C₄)-Alkyl steht.

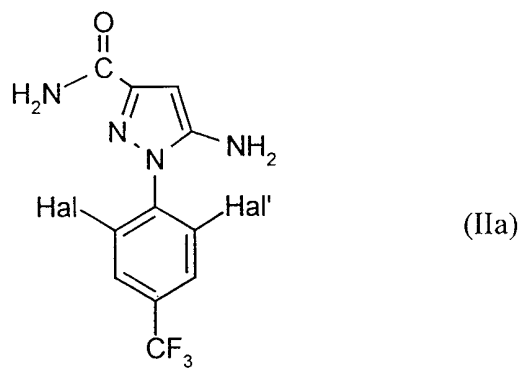
15

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

R für einen der folgenden Reste steht: -CF₃, -CHF₂, -CF₂CH₃,
-CF₂CHF₂, -CF₂CHFCl, -CH₂CF₃, -CH₂-CF₂Cl, -CH₂-CF₂CHF₂,
-CF₂-CFCl-CF₃, -C(Cl)(CF₃)-CF₂Cl, -C(Cl)(CF₃)-CHCl-CF₃, -CH₃,
-C₂H₅.

20

6. Verbindungen der Formel (IIa)



in welcher

5

Hal und Hal' für Halogen, insbesondere für Fluor oder Chlor steht.