



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 147/06
C 07 C 147/14
C 07 C 149/425
A 01 N 41/06

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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

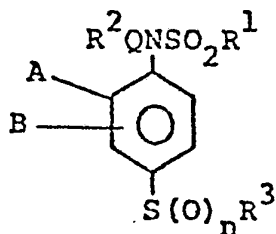
⑪

644 357

| | |
|---|--|
| <p>⑳ Gesuchsnummer: 680/80</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 28.01.1980</p> <p>㉓ Priorität(en): 29.01.1979 US 007038</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.07.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.07.1984</p> | <p>⑦③ Inhaber: Minnesota Mining and Manufacturing Company, Saint Paul/MN (US)</p> <p>⑦② Erfinder: James Rodney Throckmorton, St. Paul/MN (US) Sharon Linda Ruffing, St. Paul/MN (US) Thomas Lee Fridinger, St. Paul/MN (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p> |
|---|--|

⑤④ **N-alkylsulfonyl- und N-alkoxycarbonyl- substituierte Alkansulfonanilide.**

⑤⑦ N-alkylsulfonyl- bzw. N-alkoxycarbonylsubstituierte Alkansulfonanilide weisen die folgende Formel auf



(1) R¹ und/oder R² = Monohalogenmethyl,

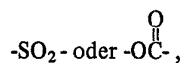
(2) Q = $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ oder

(3) A und/oder B = Halogen.

Die Verbindungen können auch als in der Landwirtschaft geeignete Salze vorliegen.

Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums bei höheren Pflanzen enthalten als Wirkstoffkomponente mindestens eine Verbindung I oder ein Salz davon.

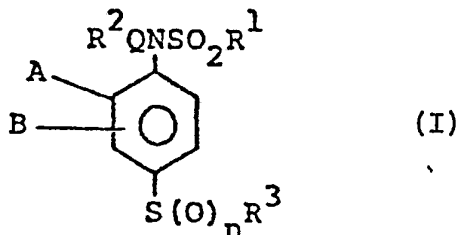
worin R¹ und R² C₁-C₄-Alkyl oder Monohalogenmethyl, R³ C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, Q eine Gruppe der Formel



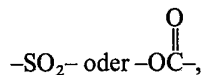
deren Kohlenstoffatom direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, A Halogen oder Trifluormethyl, B Wasserstoff oder Halogen und n 0 bis 2 bedeuten, wobei mindestens eine der folgenden 3 Bedingungen erfüllt ist:

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel (I)



in der R¹ und R² Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Monohalogenmethylgruppen, R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Phenylgruppe, Q eine Gruppe der Formel



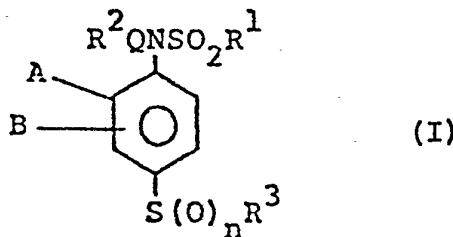
deren Kohlenstoffatom direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, A ein Halogenatom oder die Trifluormethylgruppe, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten, sowie deren für die Landwirtschaft geeigneten Salze, wobei mindestens eine der folgenden 3 Bedingungen erfüllt ist:

(1) R¹ und/oder R² = Monohalogenmethyl,

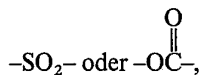
(2) Q = $-\text{OC}-$ oder

(3) A und/oder B = Halogen.

2. Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums höherer Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoffkomponente mindestens eine Verbindung der Formel (I)



in der R¹ und R² Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Monohalogenmethylgruppen, R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Phenylgruppe, Q eine Gruppe der Formel



deren Kohlenstoffatom direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, A ein Halogenatom oder die Trifluormethylgruppe, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten, oder deren für die Landwirtschaft geeigneten Salze, wobei mindestens eine der folgenden 3 Bedingungen erfüllt ist:

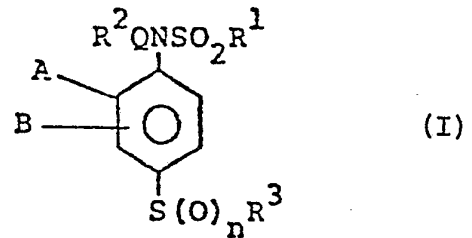
(1) R¹ und/oder R² = Monohalogenmethyl,

(2) Q = $-\text{OC}-$ oder

(3) A und/oder B = Halogen,

enthält.

3. Verfahren zur Regulierung des Wachstums höherer Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pflanzen mit einer wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel I



in der R¹ und R² Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Monohalogenmethylgruppen, R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Phenylgruppe, Q eine Gruppe der Formel



deren Kohlenstoffatom direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, A ein Halogenatom oder die Trifluormethylgruppe, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten, oder deren für die Landwirtschaft geeigneten Salze, wobei mindestens eine der folgenden 3 Bedingungen erfüllt ist:

(1) R¹ und/oder R² = Monohalogenmethyl,

(2) Q = $-\text{OC}-$ oder

(3) A und/oder B = Halogen,

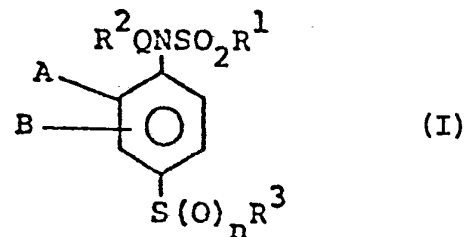
in Berührung bringt.

Die Erfindung betrifft N-alkylsulfonyl- und N-alkoxycarbonyl-substituierte Alkansulfonanilide, die in p-Stellung durch Alkylthio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Phenylthio-, Phenylsulfinyl- oder Phenylsulfonylgruppen substituiert sind sowie zusätzlich durch Halogen und/oder Trifluormethyl. Die neuen Verbindungen können auch als Salze, die für die Landwirtschaft annehmbar sind, vorliegen.

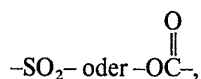
Ebenfalls betrifft die Erfindung ein Mittel zur Regulierung des Wachstums höherer Pflanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es als Wirkstoffkomponente mindestens eine der nachfolgend definierten neuen Verbindungen der Formel I oder ein entsprechendes Salz davon enthält.

Zusätzlich bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums höherer Pflanzen, wobei man die zu behandelnden Pflanzen mit mindestens einer der Verbindungen der Formel I oder einem Salz davon in Berührung bringt.

Die erfindungsgemässen Verbindungen weisen die folgende Formel I auf



worin R¹ und R² Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Monohalogenmethylgruppen, R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe, Q eine Gruppe der Formel



deren Kohlenstoffatom direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, A ein Halogenatom oder die Trifluormethylgruppe, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten, wobei mindestens eine der folgenden 3 Bedingungen erfüllt ist:

(1) R^1 und/oder $\text{R}^2 =$ Monohalogenmethyl,

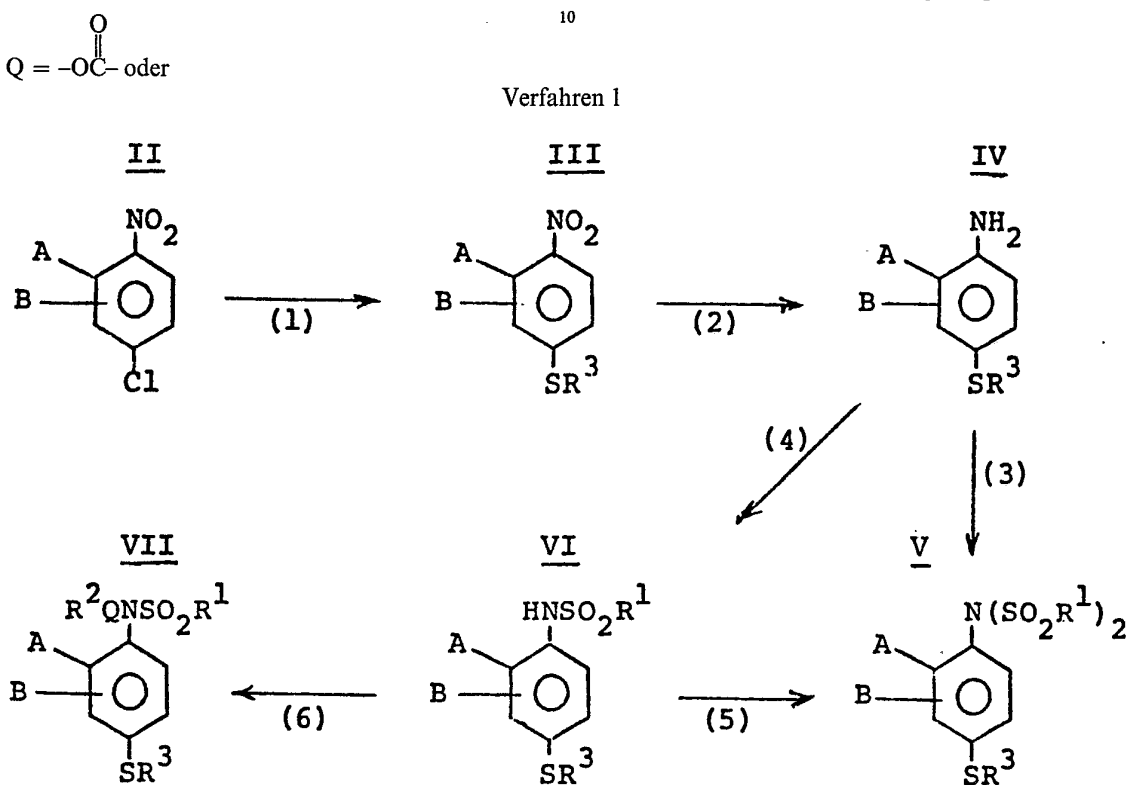
(2) $\text{Q} = -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ oder

(3) A und/oder B = Halogen.

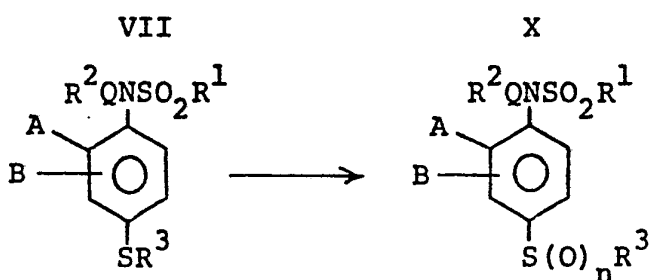
Die neuen Verbindungen der Formel I können auch als Salze, die für die Landwirtschaft geeignet sind, vorliegen.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Abtötung oder Modifizierung des Wachstums für Pflanzen enthält eine Verbindung der Formel I, gegebenenfalls dispergiert in einem für landwirtschaftliche Zwecke geeigneten Träger.

Die Verbindungen der Formel I können nach den folgenden Reaktionsschemata bevorzugt hergestellt werden:



Oxidation



Die Stufe (1) des Verfahrens 1 wird vorzugsweise durchgeführt, indem man eine Verbindung der angegebenen Formel II zusammen mit einem geringen Überschuss eines Alkyl- oder Arylmercaptans in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer entsprechenden Menge Base erhitzt. Das Lösungsmittel ist gewöhnlich ein solches, in dem die Reaktionsteilnehmer löslich sind, wie ein niederes Alkanol (z. B. Äthanol oder Methanol), Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid. Die bevorzugte Base ist eine starke organische oder anorganische Base. Geeignete organische Basen sind tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylanilin, Triäthylamin, Pyridin, Alkoholate (Alkoxide), wie Natriumäthylat u. ä. Geeignete anorganische Basen sind Alkalihydroxide, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid (bzw. Kaliumhydrid) u. ä. Das Produkt wird nach üblichen Verfahren isoliert.

Wahlweise kann, wenn R³ eine Alkylgruppe ist, die Stufe (1) durchgeführt werden, indem man eine Methylenechloridlösung der Verbindung II und einen Phasenübertragungskatalysator mit einer wässrigen alkalischen Lösung eines Alkanthiols (-mercaptans) rührt. Andere Lösungsmittel, wie Benzol und Dichlorbenzol und verschiedene Katalysatoren, wie organische Ammoniumsalze, können ebenfalls angewandt werden. Üblicherweise wird das Alkylmercaptan in verdünnter wässriger Base mit einhalb Äquivalent der Verbindung II in Methylenechlorid in Gegenwart von Triäthylbenzylammoniumchlorid (als Phasenübertragungskatalysator) umgesetzt. Wenn jedoch z. B. ein verzweigtes Mercaptan (Thiol), wie 2-Propanthiol oder 2-Methyl-2-propanthiol angewandt wird, sind vor allem zusätzliche Mengen an Base und Thiol erforderlich, um möglichst gute Ausbeuten zu erhalten aufgrund der Nebenreaktionen mit dem Methylenechlorid.

Die Reaktion der Stufe (2) ist eine Reduktion der Nitrogruppe des Zwischenproduktes III. Es können chemische oder katalytische Verfahren, wie sie allgemein bekannt sind, angewandt werden. Raney-Nickel ist ein geeigneter Katalysator für die Reduktion. Das Produkt kann nach üblichen Verfahren isoliert werden.

Die Reaktion der Stufe (3) des Verfahrens 1 ist die Sulfonylierung der Verbindung IV mit einem Sulfonylchlorid (R¹SO₂Cl), vorzugsweise in Gegenwart einer Base. Wenn z. B. ein bis zwei Äquivalent Sulfonylchlorid angewandt werden, kann ein Gemisch des mono- und bi (sulfonylierten) Produktes erhalten werden. Wenn z. B. zwei oder mehr Äquivalent Sulfonylchlorid in Gegenwart einer starken Base umgesetzt werden, wird ein grösserer Anteil des bi (sulfonylierten) Produktes erhalten. Geeignete Basen für die Reaktion der Stufe (3) sind organische und anorganische Basen, wie Pyridin, Triäthylamin, Dimethylcyclohexylamin, substituierte Pyridine u. ä. Flüssige Basen im Überschuss können angewandt werden anstelle eines Lösungsmittels. Stärkere Basen begünstigen die Bildung des bi (sulfonylierten) Produktes gegenüber dem mono (sulfonylierten) Produkt.

Die Stufe (4) ist die Mono(sulfonylierung) des Zwischenproduktes IV. Diese Reaktion wird manchmal begünstigt durch eine schwächere Base als Pyridin, z. B. 3-Brompyridin, um gute Ausbeuten an dem gewünschten Produkt zu erhalten.

Die Stufen (5) und (6) sind die Sulfonylierung des mono(sulfonylierten) Produktes VI, die entweder mit dem Sulfonylchlorid der Stufe (3) unter Bildung des Produktes V oder mit einem anderen Sulfonylchlorid oder einem Acylchlorid (Carboalkoxychlorid) unter Bildung des Produktes VII durchgeführt werden können. Die Stufen (5) und (6) können auf das Produkt VI oder dessen Salz angewandt werden.

Die Verbindungen V und VII entsprechen beide der Formel I.

Die Reaktion der Stufe (1) des Verfahrens 2 umfasst bevorzugt die Bildung eines entsprechend substituierten 4-Thiocyananilins aus dem substituierten Anilin mit Hilfe eines üblichen Verfahrens. Die Reaktion der Stufe (2) umfasst insbesondere die Alkylierung oder Arylierung der Thiocyanogruppe. Diese Reaktionen können mit Hilfe verschiedener Verfahren durchgeführt werden. Zum Beispiel kann die Thiocyanogruppe in alkoholischer Natriumcyanidlösung alkyliert werden. Bei dieser Reaktion wird die Alkylgruppe durch den Alkohol bestimmt. Wahlweise kann zunächst ein Natriummercaptid aus der Thiocyanogruppe gebildet werden und dieses kann dann alkyliert oder aryliert werden. Die Alkylierung kann z. B. durchgeführt werden unter Verwendung eines Alkylierungsmittels, wie eines Alkylhalogenids (Methyljodid). Die Arylierung kann durchgeführt werden durch Behandlung einer wässrigen Dimethylformamidlösung des Natriummercaptids mit Kupfer-I-oxid und einem Arylhalogenid, vorzugsweise Jodbenzol. Die entstehenden Verbindungen können dann nach der Arbeitsweise des Verfahrens 1 weiterverarbeitet werden.

Die Oxidationsstufe kann mit Hilfe allgemein bekannter Verfahren, wie mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure, Natriummetaperjodat u. ä. durchgeführt werden. Die Sulfoxidverbindung (n = 1) wird insbesondere gebildet, wenn äquimolare Mengen des Oxidationsmittels und des Reaktionspartners angewandt werden, während das Sulfon (n = 2) im allgemeinen direkt gebildet wird, wenn zwei Mol (oder ein leichter Überschuss) Oxidationsmittel pro Mol Reaktionspartner angewandt werden.

Neben den speziellen angegebenen Reaktionen kann die Verbindung VI zunächst oxidiert werden (zu Verbindungen, bei denen n 1 oder 2 ist) und dann weiter, wie in Stufe (5) oder Stufe (6) des Verfahrens 1 umgesetzt werden unter Bildung der entsprechenden Verbindung X.

Die herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemässen Verbindungen wurde durch Tests an Gewächshauspflanzen bestimmt. Es wurde sowohl die Aktivität vor dem Auflaufen als auch nach dem Auflaufen in einer direkten Untersuchung gegen eine ausgewählte Gruppe von Unkräutern und Gräsern bestimmt. Die folgenden Unkräuter sind Beispiele, die für diese Versuche angewandt wurden.

Gräser:

- 45 Riesenfuchsschwanz (*Setaria faberi*)
- Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*)
- Fingerkraut (*Digitaria ischaemum*)
- gemeine Quecke (*Agropyron repens*)
- gelbes Cypergras (*Cyperus esculentus*)

50 breitblättrige Pflanzen:

- zurückgekrümmter Fuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*)
- Portulak (*Portulaca oleracea*)
- wilder Senf (*Brassica kaber*)
- 55 Ackerwinde (*Convolvulus arvensis*)

Die zu untersuchenden Verbindungen wurden in einer kleinen Menge Aceton oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel gelöst und dann mit Wasser auf eine Konzentration von 2000 ppm verdünnt. Hiervon wurden gleiche Anteile auf eine Endkonzentration von 500 ppm verdünnt. 80 ml dieser Lösung wurden zu einem 15 cm Topf, enthaltend die Unkrautsamen gegeben, entsprechend einer Konzentration von 22,4 kg/ha. Die Verwendung von 20 ml der Lösung entspricht einer Konzentration von 5,6 kg/ha. Alle folgenden Bewässerungen wurden vom Boden her ausgeführt. Es wurden pro Behandlung zwei Töpfe angewandt. Zwei bis drei Wochen nach der Behandlung wurden die Werte festgestellt und als prozentuale Abtötung der betref-

fenden Art vor dem Auflaufen, verglichen mit nichtbehandelten Vergleichspflanzen, notiert.

Um die Aktivität nach dem Auflaufen zu bestimmen, liess man die gleichen Unkrautgemische zwei bis drei Wochen wachsen, bis die Gräser eine Höhe von ungefähr 2,5 bis 7,6 cm und die breitblättrigen Unkräuter eine Höhe von ungefähr 2,5 bis 3,8 cm erreicht hatten. Sie wurden ungefähr 10 Sekunden lang oder bis zur guten Benetzung der Blattoberfläche mit der oben angegebenen 2000 ppm enthaltenden Lösung besprüht.

Die Werte wurden zwei bis drei Wochen nach der Behandlung festgestellt und als prozentuale Abtötung der betreffenden Art, verglichen mit nichtbehandelten Vergleichspflanzen, notiert.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind Herbizide mit einem breiten Wirkungsspektrum. Der Mechanismus durch den diese herbizide Wirksamkeit herbeigeführt wird, ist noch nicht vollständig geklärt. Die erfindungsgemässen Verbindungen zeigen jedoch auch verschiedenartige Wirkungen zur Modifizierung des Pflanzenwachstums. Eine Modifizierung des Pflanzenwachstums, wie sie hier angegeben ist, besteht in allen Abweichungen von der natürlichen Entwicklung, z. B. einer Entlaubung, Stimulierung, Entwicklungshemmung, Verzögerung, Austrocknung, Auftreten von Riesen- bzw. Zwergenwachstum, Steuerung usw. Die Aktivität zur Steuerung des Pflanzenwachstums wird im allgemeinen beobachtet, wenn die erfindungsgemässen Verbindungen in Wechselwirkung treten mit bestimmten Prozessen innerhalb der Pflanze. Wenn diese Prozesse essentiell sind, stirbt die Pflanze ab, wenn sie mit einer ausreichenden Menge der Verbindung behandelt wird. Die Art der Modifizierung des Pflanzenwachstums variiert jedoch bei den verschiedenen Pflanzen.

Zum Aufbringen auf die Pflanzen können die Verbindungen fein zerteilt und in irgendeinem üblichen wässrigen Medium suspendiert werden. Ferner können gegebenenfalls Mittel zur Erleichterung der Ausbreitung, Netzmittel, Klebrigmacher und andere Hilfsmittel zugesetzt werden. Trockene Pulver können als solche oder verdünnt mit inerten Substanzen, wie Diatomeenerde als Stäubemittel angewandt werden.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in der Regel auf die Pflanzen aufgebracht oder der Boden wird damit bedeckt, wenn eine Regelung vor dem Auflaufen erwünscht ist. Das Aufbringen kann mit Hilfe üblicher Sprühvorrichtungen, Stäubevorrichtungen und ähnlichem, durchgeführt werden. Die Aufbringmenge beträgt im allgemeinen 0,56 bis 22,4 kg/ha kann jedoch nach den jeweiligen Umständen bei der Anwendung auch darüber oder darunter liegen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können vorteilhaft zusammen mit anderen bekannten Herbiziden angewandt werden, um das Spektrum derjenigen Unkräuter, die durch die erfindungsgemässen Herbizide bekämpft werden, zu erweitern oder zur besseren Bekämpfung eines Unkrauts, das durch spezielle einzelne erfindungsgemässe Verbindungen nicht ausreichend bekämpft wird. Zu den bekannten Herbiziden gehören Phenoxyherbizide z. B. 2,4-D, 2,4,5-T, Silvex und ähnliche, Carbamatherbizide, Thiocarbamat- und Dithiocarbamat-Herbizide, substituierte Harnstoffe z. B. Diuron, Monuron und ähnliche, Triazine z. B. Simazin und Atrazin, Chloracetamid und chlorierte aliphatische Säuren, chlorierte Benzoesäure und Phenyllessigsäure, -Herbizide, wie Chloramben und andere Herbicide, wie Trifluralin, Paraquat, Nitralin und ähnliche. Darüber hinaus können herbizide Mittel enthaltend erfindungsgemässe Verbindungen, zusätzlich Nematicide, Fungicide, Insekticide, Düngemittel, Spurenelemente, Mittel zur Verbesserung des Bodens und

andere Pflanzenwachstumsregulatoren und ähnliches enthalten.

Die aufgrund ihrer hohen herbiciden Wirksamkeit bevorzugten Verbindungen sind:

- 5 N-Methylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluor-methylmethan-sulfonanilid
- N-Methylsulfonyl-4-äthylsulfonyl-2-trifluor-methylmethan-sulfonanilid
- 10 N-Methylsulfonyl-4-t-butylthio-2-trifluor-methylmethan-sulfonanilid
- N-Chlor-methylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluor-methylchlor-methan-sulfonanilid
- N-Chlor-methylsulfonyl-4-äthylsulfonyl-2-trifluor-methylchlor-methan-sulfonanilid
- 15 N-Carbäthoxy-4-methylthio-2-trifluor-methylmethan-sulfonanilid
- N-Carbäthoxy-4-methylsulfonyl-2-trifluor-methylmethan-sulfonanilid und
- 20 N-Carbäthoxy-4-methylsulfonyl-2-trifluor-methylmethan-sulfonanilid.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Unter Teilen sind, soweit nicht anders angegeben, Gew.-Teile zu verstehen.

- 25 Die Beispiele beziehen sich im einzelnen auf folgendes:

Beispiele 1 bis 3: Herstellung der Verbindungen III gemäss Stufe (1) des Verfahrens 1.

Beispiele 4 bis 5: Herstellung der Verbindungen IV gemäss Stufe (2) nach Verfahren 1.

- 30 Beispiel 6: Herstellung der Verbindungen VI gemäss Stufe (4) nach Verfahren 1.

Beispiel 7: Herstellung der Verbindungen IX gemäss Stufe (1) nach Verfahren 2.

- 35 Beispiele 8 bis 10: Herstellung der Verbindungen IV gemäss Stufe (2) nach Verfahren 2.

Beispiel 11: Herstellung der Verbindungen V gemäss Stufe (3) nach Verfahren 1.

- 40 Beispiele 12 bis 13: Herstellung der Verbindungen X gemäss dem Oxidationsverfahren.

Beispiel 14: Herstellung der Verbindungen V gemäss Stufe (5) nach Verfahren 1.

- 45 Beispiel 15: Herstellung der Verbindungen VII gemäss Stufe (6) nach Verfahren 1 und Durchführung einer entsprechenden Reaktion bei oxidierten Verbindungen (d. h. wenn 1 oder 2 ist).

Beispiel 1

2-Nitro-5-äthylthiobenzotrifluorid

- 50 Eine Lösung von 150 g (0,67 Mol) 5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid und 15 g (0,067 Mol) Benzyltriäthylammoniumchlorid in 1500 ml Methylenchlorid als Phasenübertragungskatalysator, wurden unter Rühren zu einer kalten (0 bis 5°C) Lösung von 53,2 g (1,33 Mol) Natriumhydroxid und
- 55 97,47 g (1,57 Mol) Äthylmercaptan in 1200 ml Wasser innerhalb von 1,5 bis 2 h zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 17 h gerührt. Die Dünnschichtchromatographie über Silicagel mit 10% Äther und 90% Petroläther (Kp 30 bis 60°C) als Verdünnungsmittel zeigte, dass das gesamte 5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid umgesetzt war. Die Methylenchloridschicht wurde von der wässrigen Schicht abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das Methylenchlorid wurde abgedampft. Man erhielt 2-Nitro-5-äthylthiobenzotrifluorid als Öl.

- 65 Weitere Verbindungen, die nach dem allgemeinen Verfahren des Beispiels 1 hergestellt wurden, sind:
2-Nitro-5-isopropylthiobenzotrifluorid (Öl),
2-Nitro-5-tert.-butylthiobenzotrifluorid (Öl).

Beispiel 2

2-Nitro-5-methylthiobenzotrifluorid

Das Natriumsalz von Methylmercaptan wurde hergestellt durch Rühren einer Lösung von 100 g (2,0 Mol plus gringer Überschuss) Methylthiol, 80 g (2,0 Mol) Natriumhydroxid und 2 l Äthanol eine Stunde bei 0 bis 5 °C unter Stickstoffatmosphäre. Zu dieser Lösung wurden schnell 451,2 g (2,0 Mol) 5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid gegeben. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h unter Rückfluss erhitzt, gekühlt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft. Das entstehende Öl wurde in 1 l kaltes Wasser gegossen, mit Methylenchlorid extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck zu einem gelben Feststoff abgedampft. Beim Umkristallisieren aus Hexan erhielt man ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 47 bis 50 °C.

Analyse:

| | | | |
|--|--------|-------|--------|
| Ber. für C ₈ H ₆ F ₃ NO ₂ S: | C 40,5 | H 2,5 | N 5,9% |
| Gef.: | C 40,4 | H 2,5 | N 5,6% |

Beispiel 3

2-Nitro-5-phenylthiobenzotrifluorid

Eine Lösung von 33,8 g (0,15 Mol) 2-Nitro-5-chlorbenzotrifluorid, 16,6 g (0,15 Mol) Thiophenol und 150 ml Äthanol wurden unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung von 6 g (0,15 Mol) Natriumhydroxid und 7 ml Wasser mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, dass das Gemisch ohne äusseres Erhitzen unter Rückfluss siedete. Die Lösung wurde dann weitere 2 h auf Rückflusstemperatur erhitzt, heiss filtriert und das Filtrat gekühlt. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt einen gelben Feststoff, Fp 65 bis 67 °C.

Analyse:

| | | | |
|---|--------|-------|--------|
| Ber. für C ₁₃ H ₈ F ₃ NO ₂ S: | C 52,2 | H 2,7 | N 4,7% |
| Gef.: | C 52,2 | H 2,6 | N 4,7% |

Beispiel 4

4-Äthylthio-2-trifluormethylanilin

Eine wässrige Lösung von 64% Hydrazin (48,4 g, 1,5 Mol) wurde unter Rühren zu einer warmen (50 °C) Lösung von 2-Nitro-5-äthylthiobenzotrifluorid in 1200 ml 95%igem Äthanol zugetropft. Nachdem das gesamte Hydrazin zugegeben war, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die Dünnschichtchromatographie zeigte, dass die gesamte Nitroverbindung reduziert worden war. Das Reaktionsgemisch wurde dann filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Die verbleibende goldfarbene Flüssigkeit wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Das Methylenchlorid wurde abgedampft. Man erhielt 4-Äthylthio-2-trifluormethylanilin.

Weitere Verbindungen, die nach diesem allgemeinen Verfahren hergestellt wurden, sind:

4-Methylthio-2-trifluormethylanilin (Öl),

4-Isopropylthio-2-trifluormethylanilin (Öl),

4-tert.-Butylthio-2-trifluormethylanilin, Fp 68 bis 70 °C.

Beispiel 5

4-Phenylthio-2-trifluormethylanilin

25,6 g (0,86 Mol) 2-Nitro-5-phenylthiobenzotrifluorid in 500 ml Äthanol wurden über Raney-Nickel bei einem Wasserstoffdruck von ungefähr 0,31 N/mm² (45 psi) reduziert. Nach vollständiger Wasserstoffaufnahme wurde das Gemisch mit elementarem Schwefel desaktiviert, filtriert und das Filtrat eingedampft. Man erhielt das Produkt als Öl.

Das IR-Spektrum zeigte eine Absorption bei 2,9 µm (starke NH-Bande). Das Produkt kristallisierte beim Stehen zu einem Feststoff, Fp 63 bis 65 °C.

Beispiel 6

2,5-Dichlor-4-äthylthiomethansulfonamid

11,5 g (0,10 Mol) Methansulfonylchlorid wurden unter Rühren zu einer kalten (10 bis 20 °C) Lösung von 21,9 g (0,10 Mol) 2,5-Dichlor-4-äthylthioanilin in 23,7 g (0,15 Mol) 3-Brompyridin getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in einer Reibschale aufgebrochen, mit Wasser gewaschen und zur Gewinnung des Produktes filtriert. Beim Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan erhielt man einen grauen Feststoff, Fp. 143 bis 144 °C.

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

2-Fluor-4-methylthioäthan-sulfonamid, Fp 69–71 °C

2-Fluor-4-methylthiomethan-sulfonamid, Fp 133–135 °C

2-Fluor-4-methylthiochlor-methan-sulfonamid (Feststoff)

2-Brom-4-isopropylthiomethan-sulfonamid, Fp 82–84 °C

2-Brom-4-isopropylthioäthan-sulfonamid, Fp 62–64 °C

2-Brom-4-äthylthioäthan-sulfonamid, Fp 77,5–79,5 °C

2-Chlor-4-phenylthiomethan-sulfonamid, Fp 79,5–81 °C

2-Brom-4-phenylthiomethan-sulfonamid, Fp 74,5–75 °C

2-Fluor-4-phenylthiomethan-sulfonamid, Fp 125–125,5 °C

4-Phenylthio-2-trifluor-methyläthan-sulfonamid (Feststoff)

2-Brom-4-phenylthiochlor-methan-sulfonamid,

Fp 71–72,5 °C

2-Chlor-4-phenylthiochlor-methan-sulfonamid,

Fp 73–74 °C

2-Fluor-4-phenylthiochlor-methan-sulfonamid,

Fp 83–83,5 °C

Beispiel 7

4-Thiocyano-2-trifluormethylanilin

Zu einer kalten (0 bis 5 °C) Lösung von 6,44 g (0,04 Mol) 2-Aminobenzotrifluorid und 9,72 g (0,12 Mol) Natriumthiocyanat in 100 ml Methanol wurde eine Lösung von 6,6 g (0,42 Mol) Brom in 25 ml Methanol, die mit Natriumbromid gesättigt war, zugetropft. Die Lösung wurde 20 min nach der Zugabe des Broms gerührt und dann in 750 ml Wasser gegossen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Das entstehende Öl wurde in Methylenchlorid aufgenommen und getrocknet. Bei Entfernung des Trocknungsmittels und Lösungsmittels erhielt man 4-Thiocyano-2-trifluormethylanilin als Öl, das sich beim Stehen verfestigte (Ausbeute 8,4 g, 96%). Eine gereinigte Probe besass einen Schmelzpunkt von 53 bis 55 °C und ergab die folgende Analyse:

Analyse:

| | | | |
|---|--------|-------|---------|
| Ber. für C ₈ H ₅ F ₃ N ₂ S: | C 44,0 | H 2,3 | N 12,8% |
| Gef.: | C 43,7 | H 2,3 | N 12,9% |

Die folgenden weiteren Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

2-Chlor-4-thiocyanoanilin, Fp 63 bis 65 °C

2-Brom-4-thiocyanoanilin, Fp 74 bis 79 °C

2-Fluor-4-thiocyanoanilin (Öl)

2,5-Dichlor-4-thiocyanoanilin, Fp 111 bis 115 °C.

Beispiel 8

4-Methylthio-2-trifluormethylanilin

Eine Lösung von 1,09 g (0,005 Mol) 4-Thiocyano-2-trifluormethylanilin und 0,125 g (0,0025 Mol) Natriumcyanid in 50 ml Methanol wurde ungefähr 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol wurde von dem abgekühlten Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck abgedampft, der Rück-

stand in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Trocknungsmittels und Lösungsmittels erhielt man das Produkt als gelbes Öl (Ausbeute 1 g, 91%).

Die folgenden weiteren Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

4-Isopropylthio-2-trifluormethylanilin (Öl)
4-n-Propylthio-2-trifluormethylanilin (Öl) und
2-Chlor-4-methylthioanilin (Öl)

Beispiel 9

4-Methylthio-2-trifluormethylanilin (Alternativ-Verfahren)

Eine Lösung von 2,1 g (0,01 Mol) 4-Thiocyano-2-trifluormethylanilin in 25 ml Äthanol wurde unter Rühren zu einer Lösung von 2,4 g (0,01 Mol) Natriumsulfid-nona-hydrat in 5 ml Wasser gegeben und das Gemisch 40 min auf 50 °C erwärmt. Dann wurden 1,55 g (0,011 Mol) Methyljodid auf einmal zu dem warmen Reaktionsgemisch gegeben und weitere 2 h gerührt. Die Dünnschichtchromatographie über Silicagel mit 50% Hexan und 50% Methylenchlorid als Verdünnungsmittel zusammen mit einer authentischen Probe zeigte, dass die gesamte Thiocyanoverbindung zu dem gewünschten Produkt reagiert hatte.

Die folgenden weiteren Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

4-Äthylthio-2-trifluormethylanilin (Öl)
4-Isopropylthio-2-trifluormethylanilin (Öl)
4-Methylthio-2-chloranilin (Öl)
4-Äthylthio-2-chloranilin (Öl)
4-Isopropylthio-2-chloranilin (Öl)
4-Äthylthio-2,5-dichloranilin (Öl)
4-Methylthio-2-fluoranilin (Öl)
4-Isopropylthio-2-bromanilin (Öl)
4-Äthylthio-2-bromanilin (Öl)
4-Äthylthio-2-fluoranilin (Öl)
4-Äthylthio-2-jodanilin (Öl)
4-Isopropylthio-2-fluoranilin (Öl) und
4-Methylthio-2-bromanilin (Öl).

Beispiel 10

2-Brom-4-phenylthioanilin

Eine Lösung von 91,6 g (0,4 Mol) 2-Brom-4-thiocyanoanilin und Dimethylformamid wurde zu einer Lösung von 0,48 Mol Natriumsulfid und Wasser unter Stickstoffatmosphäre zugetropft und die entstehende Lösung 1 h auf 50 °C erhitzt. Dann wurden 34,33 g (0,24 Mol) Kupfer-I-oxid und 97,9 g (0,48 Mol) Jodbenzol zugegeben und das Gemisch 4,5 h bei einer Badtemperatur von 150 °C erhitzt. Die Reaktion wurde mit Wasser abgebrochen, Methylenchlorid zugegeben und das entstehende Gemisch zur Entfernung suspendierter Feststoffe durch Filterhilfe filtriert. Die wässrige und organische Schicht wurden getrennt und die wässrige Schicht dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridauszüge wurden zusammengegeben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Trocknungsmittels und des Methylenchlorids erhielt man das gewünschte Produkt.

Eine gereinigte Probe schmolz bei 61 bis 63 °C.

Analyse:

Ber. für $C_{12}H_{10}BrNS$: C 51,44 H 3,6 N 5,0%
Gef.: C 51,9 H 3,6 N 5,0%

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt.

2-Chlor-4-phenylthioanilin (Feststoff)
2-Fluor-4-phenylthioanilin (Feststoff)

Beispiel 11

N-Methylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid

22,2 g (0,19 Mol) Methansulfonylchlorid wurden unter Rühren zu einer kalten (0 bis 5 °C) Lösung von 0,077 Mol 4-Äthylthio-2-trifluormethylanilin in 49 g (0,62 Mol) Pyridin zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und unter Rühren in Eiswasser gegossen. Man erhielt N-Methylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid als lohfarbenen Feststoff. Beim Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan erhielt man das reine Produkt, Fp 137 bis 139 °C.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{14}NO_4S_3$: C 35,0 H 3,7 N 3,7%
Gef.: C 35,1 H 3,6 N 3,7%

Weitere Verbindungen, die nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt wurden, sind:

20 N-Äthylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethyläthansulfonanilid (Öl)
N-Methylsulfonyl-4-n-propylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid (Feststoff)
N-Methylsulfonyl-4-tert.-butylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid, Fp 91 bis 93 °C
25 N-Äthylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethyläthansulfonanilid, Fp 119 bis 121 °C
N-Äthylsulfonyl-4-isopropylthio-2-trifluormethyläthansulfonanilid (Öl)
30 N-n-Propylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylpropan-sulfonanilid (Öl)
N-n-Butylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylbutansulfonanilid (Öl)
N-Methylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid, Fp 147 bis 154 °C
35 N-Methylsulfonyl-4-phenylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid, Fp 145 bis 148 °C
N-Chlormethylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethylchlor-methansulfonanilid, Fp 89 bis 93 °C
40 N-Äthylsulfonyl-4-tert.-butylthio-2-trifluormethyläthansulfonanilid, Fp 99 bis 101 °C
N-Methylsulfonyl-4-äthylthio-2-chlormethansulfonanilid, Fp 122 bis 125 °C und
N-Chlormethylsulfonyl-4-äthylthio-2-chlorchlormethansulfonanilid, Fp 96 bis 97 °C.

Beispiel 12

N-Chlormethylsulfonyl-4-äthylsulfinyl-2-trifluormethylchlor-methansulfonanilid

Zu einer Lösung von 4,46 g (0,01 Mol) N-Chlormethylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethylchlor-methansulfonanilid in 100 ml Eisessig wurden 0,01 Mol 30% Wasserstoffperoxid gegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden weitere 0,001 Mol 30%iges Wasserstoffperoxid zugegeben und über Nacht weiter gerührt und das Gemisch dann mit Wasser behandelt. Das wässrige Gemisch wurde mit Methylenchlorid extrahiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Trocknungsmittels und des Lösungsmittels erhielt man einen Feststoff, Fp 166 bis 168 °C.

Analyse:

Ber. für
 $C_{11}H_{12}Cl_2F_3NO_5S_3$: C 28,6 H 2,6 N 3,0%
65 Gef.: C 28,9 H 2,6 N 3,1%

Weitere Verbindungen, die nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt wurden, sind:

N-Methylsulfonyl-4-methylsulfinyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid
 N-Methylsulfonyl-2-äthylsulfinyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid und
 N-Methylsulfonyl-4-phenylsulfinyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid.

Beispiel 13

N-Chlormethylsulfonyl-4-äthylsulfonyl-2-trifluormethylchloromethansulfonanilid

Zu einer Lösung von 2,23 g (0,005 Mol) N-Chlormethylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethylchloromethansulfonanilid in 50 ml Eisessig wurden 0,02 Mol 30%iges Wasserstoffperoxid gegeben. Die Lösung wurde 2,5 h unter Rückfluss erhitzt, Wasser zugegeben und das Gemisch gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt einen weissen Feststoff, Fp 160 bis 165 °C.

Analyse:

Ber. für

C₁₁H₁₂Cl₂F₃NO₄S₃: C 27,6 H 2,5 N 2,9%

Gef.: C 27,7 H 2,4 N 2,9%

Eine weitere Verbindung, die nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt wurde, ist:

N-Methylsulfonyl-4-äthylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid, Fp 167 bis 169 °C.

Das Verfahren kann auch angewandt werden zur Herstellung der folgenden Verbindungen:

N-Methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid und

N-Methylsulfonyl-4-phenylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid.

Beispiel 14

N-Methylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid

2,57 g (0,02 Mol) Dimethylcyclohexylamin wurden unter Rühren zu einer kalten (5 bis 10 °C) Lösung von 1,5 g (0,005 Mol) 4-Äthylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid und 0,86 g (0,0075 Mol) Methansulfonylchlorid in Benzol zuge tropft und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 72 h gerührt. Die Dünnschichtchromatographie über Silicagel mit entweder Methylenchlorid oder mit einem Gemisch aus 50% Äther und 50% Petroläther (Kp 30 bis 60 °C) oder mit einem Gemisch aus 25% Äthylacetat und 75% Petroläther (Kp 30 bis 60 °C) als Eluens zusammen mit einer authentischen Probe zeigte, dass das ganze Methansulfonanilid unter Bildung des gewünschten N-Methylsulfonyl-methansulfonanilids reagiert hatte.

Die folgenden weiteren Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

N-Methylsulfonyl-2,5-dichlor-4-äthylthiomethansulfonanilid, Fp 145 bis 148 °C

N-Äthylsulfonyl-4-methylthio-2-fluoräthansulfonanilid, Fp 94 bis 96 °C

N-Methylsulfonyl-4-methylthio-2-fluormethansulfonanilid, Fp 151 bis 153 °C

N-Chlormethylsulfonyl-4-methylthio-2-fluorchlormethansulfonanilid, Fp 142 bis 143 °C

N-Methylsulfonyl-4-isopropylthio-2-brommethansulfonanilid, Fp 81 bis 83 °C

N-Äthylsulfonyl-4-isopropylthio-2-bromäthansulfonanilid, Fp 64 bis 67 °C und

N-Äthylsulfonyl-4-äthylthio-2-bromäthansulfonanilid, Fp 95 bis 97 °C

Beispiel 15

N-Carbäthoxy-4-methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid

Zu einer kalten (0 bis 5 °C) Lösung von 5,7 g (0,02 Mol) 4-Methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid in 20 ml Pyridin wurde 2,3 g (0,024 Mol) Äthylchloroformiat zuge tropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann in kalte (0 bis 5 °C) verdünnte Salzsäure gegossen. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Hexan-Methylenchlorid erhielt man lohfarbene Kristalle, Fp 93 bis 95 °C.

Analyse:

15 Ber. für C₁₂H₁₄F₃NO₄S₂: C 40,4 H 3,9 N 3,9%

Gef.: C 40,3 H 4,0 N 3,9%

Weitere Verbindungen, die nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt wurden, sind:

20 N-Carbäthoxy-4-äthylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid, Fp 76 bis 78 °C

N-Chlormethylsulfonyl-4-äthylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid, Fp 90 bis 93 °C.

N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid

25 N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-fluormethansulfonanilid

N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-chlormethansulfonanilid

N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-brommethansulfonanilid

N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-fluorchlormethansulfonanilid

30 N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-chlorchlormethansulfonanilid

N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-bromchlormethansulfonanilid

35 N-Carbäthoxy-4-phenylthio-2-trifluormethyläthansulfonanilid

Die folgenden Verbindungen wurden hergestellt durch Umsetzung von Verbindungen der Formel VI, solange sie nicht in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen (d. h. n = 1 oder 2) entsprechend Stufe (6) des Verfahrens 1.

40 N-Carbäthoxy-4-methylsulfinyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid (Öl)

N-Carbäthoxy-4-methylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid, Fp 148 bis 150 °C

45 N-Carbäthoxy-4-äthylsulfinyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid (Öl)

N-Carbäthoxy-4-äthylsulfonyl-3-trifluormethylmethansulfonanilid (Öl)

50 N-Carbäthoxy-4-phenylsulfinyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfinyl-2-trifluormethyläthansulfonanilid (Feststoff)

55 N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-trifluormethyläthansulfonanilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfinyl-2-fluormethansulfonanilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-fluorchlormethansulfonanilid (Feststoff)

60 N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-fluorchlormethansulfonanilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfinyl-2-chlormethansulfonanilid (Feststoff)

65 N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-chlormethansulfonanilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfinyl-2-chlorchlormethansulfonanilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-chlorchloromethansulfon-
anilid (Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-brommethansulfonanilid
(Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-brommethansulfonanilid 5
(Feststoff)

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-bromchloromethansulfon-
anilid (Feststoff) und

N-Carbäthoxy-4-phenylsulfonyl-2-bromchloromethansulfon-
anilid (Feststoff).