



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.²: C 07 C 143/74
C 07 C 147/12
C 07 C 147/14
A 01 N 9/16



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

615 156

⑲ Gesuchsnummer: 14730/75

⑦③ Inhaber:
Minnesota Mining and Manufacturing Company,
St. Paul/MN (US)

⑳ Anmeldungsdatum: 13.11.1975

③① Priorität(en): 14.11.1974 US 523673

⑦② Erfinder:
Thomas L. Fridinger, Saint Paul/MN (US)
George G.I. Moore, Saint Paul/MN (US)
Larry R. Lappi, Saint Paul/MN (US)

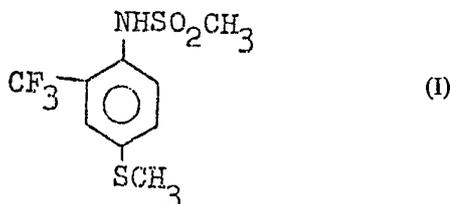
②④ Patent erteilt: 15.01.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1980

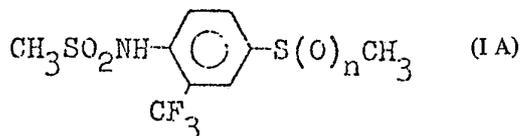
⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 2-Trifluormethylmethan-sulfonaniliden, sowie deren Verwendung in herbiziden Mitteln.

⑤⑦ Es werden neue 4-Methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilide der Formel (I)



sowie 4-Methylsulfinyl- oder 4-Methylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid der Formel (IA)

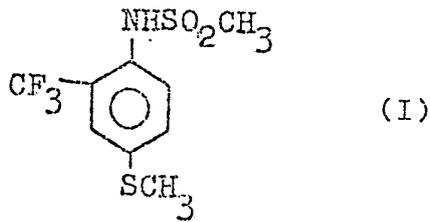


bzw. deren für die Landwirtschaft und Gartenbau geeigneten Salze, worin n 1 oder 2 ist, hergestellt. Man setzt 5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid mit Methanthiol um, reduziert im erhaltenen Produkt die Nitrogruppe zur Aminogruppe und setzt dann die Anilinverbindung mit Methansulfonylchlorid um. Es kann auch mit einem Ueberschuss am Methansulfonylchlorid umgesetzt werden, wobei N-Methylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid entsteht und dann wird die erhaltene Verbindung teilweise mit einer Base hydrolysiert. Die Verbindungen I A werden durch Oxydation einer Verbindung I erhalten.

Die hergestellten Verbindungen können in herbiziden Mitteln verwendet werden.

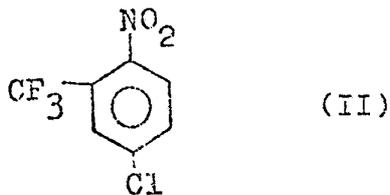
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen 4-Methylthio-2-trifluormethylmethansulfonaniliden der Formel



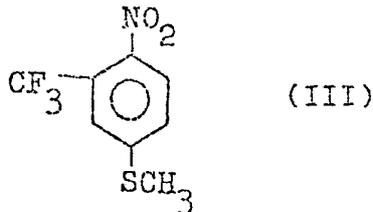
sowie von für die Landwirtschaft und den Gartenbau geeigneten Salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) 5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid der Formel



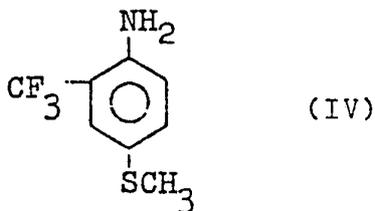
und einen leichten Überschuss von Methanthiol in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base erhitzt,

b) die Nitrogruppe des entstehenden 2-Nitro-5-methylthio-benzotrifluorids der Formel



reduziert,

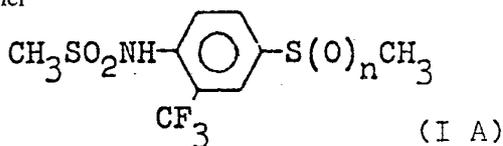
c) und das entstandene 4-Methylthio-2-trifluormethylanilin der Formel



mit einem Äquivalent Methansulfonylchlorid umgesetzt oder

d) das genannte 4-Methylthio-2-trifluormethylanilin mit einem Überschuss von Methansulfonylchlorid umgesetzt und das entstehende N-Methylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid teilweise mit einer Base hydrolysiert und gegebenenfalls erhaltene Verbindungen in ihre Salze überführt.

2. Verfahren zur Herstellung von neuen 4-Methylsulfinyl- oder 4-Methylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonaniliden der Formel



sowie von für die Landwirtschaft und den Gartenbau geeigneten Salzen, worin n 1 oder 2 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 eine Verbindung der Formel I erstellt und diese oxidiert und gegebenenfalls erhaltene Verbindungen in ihre Salze überführt.

3. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Verbindungen der Formel I als mindestens eine aktive Komponente zur Herstellung von herbiziden Mitteln.

4. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 2 erhaltenen Verbindungen der Formel I A als mindestens eine aktive Komponente zur Herstellung von herbiziden Mitteln.

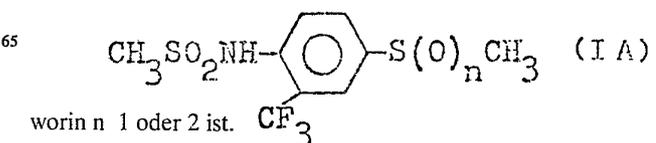
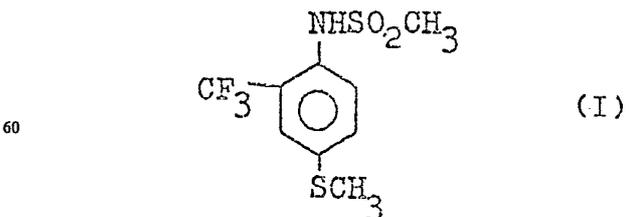
10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(Trifluormethyl)-methansulfonaniliden, die in p-Stellung durch eine Methylthio-, Methylsulfinyl- oder Methylsulfonylgruppe substituiert sind, bzw. für die Landwirtschaft und den Gartenbau geeigneten Salzen dieser Verbindungen. Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen sind wirksame herbizide Mittel und auch wirksame Pflanzenwachstumsregulatoren und sie können zur Herstellung von herbiziden Mitteln verwendet werden, die sich zur Steuerung des Pflanzenwachstums höherer Pflanzen eignen.

Es sind verschiedene Gruppen von halogenalkylsulfonamido-substituierten aromatischen Verbindungen bekannt und bestimmte Anwendungsgebiete für diese Verbindungen. So sind in der US-PS 3 639 474 Trifluormethan-sulfonanilide einschliesslich solcher Verbindungen mit Trifluormethyl-, Methylthio-, Methylsulfinyl- und Methylsulfonylsubstituenten beschrieben, die als Herbizide geeignet sein sollen. Die FR-PS 1 188 591 beschreibt zwei Gruppen von Verbindungen, d. h. Halogenalkyl-sulfonanilide und Halogenalkyl-sulfonamidodiphenyl-Verbindungen, bei denen die Ringe direkt gebunden oder über verschiedene Gruppen wie Sulfonyl-, Sulfinyl- und Thiogruppen verbunden sind. Die in der FR-PS angegebenen Anwendungsbereiche umfassen eine Aktivität gegenüber Textilparasiten sowie antibakterielle und Antischimmel-Aktivität. Eine herbizide Aktivität ist in dieser Patentschrift jedoch nicht erwähnt. Die GB-PS 971 219 beschreibt Alkylsulfonanilide, die an dem Ring sowohl Chlor- als auch Nitrosubstituenten besitzen und herbizide Wirksamkeit zeigen sollen.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen sind besonders wirksam zur Bekämpfung von sich über Wurzeln ausbreitender Wilder Mohrenhirse (Johnson Grass) (Sorghum halepense [L. Pers.]). Das ist von Bedeutung, da sich über Wurzeln ausbreitende Wilde Mohrenhirse nicht wirksam durch Aufbringen von solchen Mengen herbizider Mittel bekämpft werden kann, die von den Nutzpflanzen vertragen werden, während aussamende Wilde Mohrenhirse gegenüber verschiedenen im Handel erhältlichen Herbiziden empfindlich ist. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäss erhältlichen Verbindungen wirksam sind zur Bekämpfung von schon längere Zeit wachsender sich über Wurzeln ausbreitender Wilder Mohrenhirse. Es hat sich auch gezeigt, dass die aktiven Verbindungen besonders geeignet sind zur Bekämpfung von Cyperngras-Arten (z. B. Cyperus esculentus).

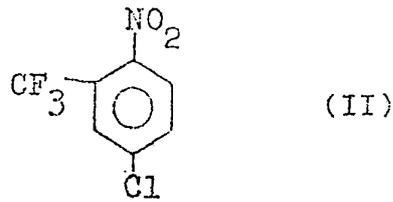
Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen weisen die folgenden Formeln auf



worin n 1 oder 2 ist.

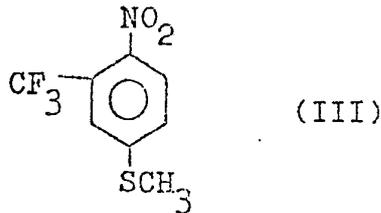
Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man

a) 5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid der Formel



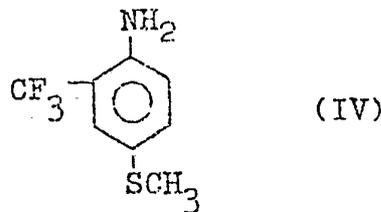
und einen leichten Überschuss von Methanthiol in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base erhitzt,

b) die Nitrogruppe des entstehenden 2-Nitro-5-methylthio-
benzotrifluorids der Formel



reduziert

c) und das entstandene 4-Methylthio-2-trifluormethylanilin der Formel



mit einem Äquivalent Methansulfonylchlorid umgesetzt oder

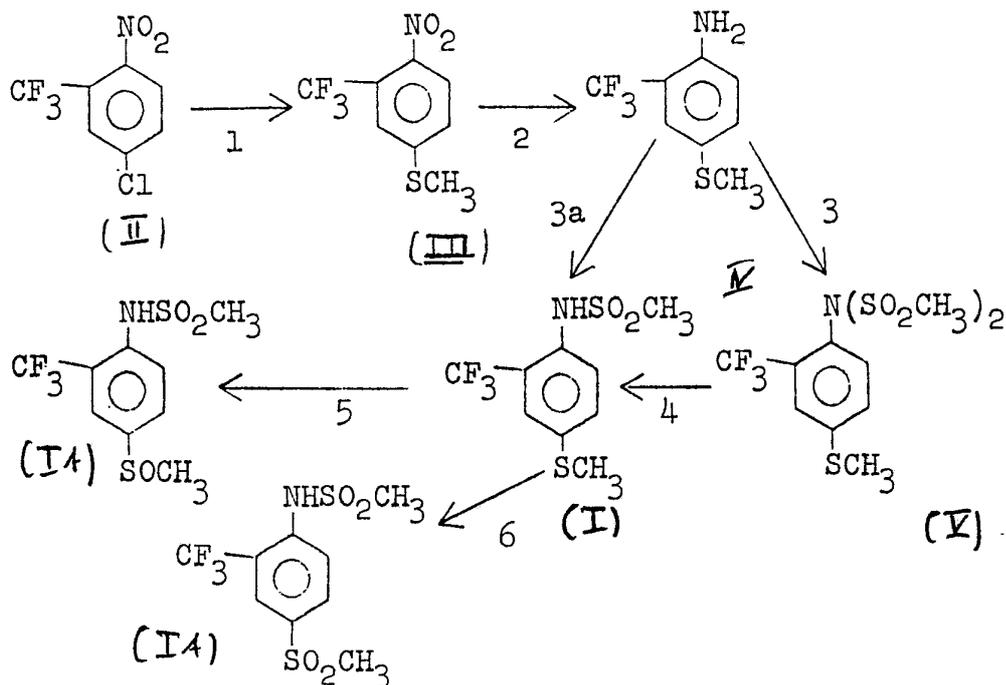
d) das genannte 4-Methylthio-2-trifluormethylanilin mit einem Überschuss von Methansulfonylchlorid umgesetzt und das entstehende N-Methylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid teilweise mit einer Base hydrolysiert und gegebenenfalls erhaltene Verbindungen in ihre Salze überführt.

Die Verbindungen der Formel I A werden erfindungsgemäss erhalten, indem man die Verbindungen der Formel I oxidiert.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen in Säureform sind sauer, d. h. der Amidostickstoff ist sauer. Folglich bilden sie Salze, d. h. Verbindungen der oben angegebenen Formel, in der H ersetzt ist durch ein für landwirtschaftliche Zwecke geeignetes Kation. Diese Salze sind im allgemeinen Metall-, Ammonium oder organische Aminalsalze. Zu den genannten Metallsalzen gehören z. B. die Alkali- (z. B. Lithium-, Natrium- und Kalium-), Erdalkali- (z. B. Barium-, Calcium- und Magnesium-) und Schwermetall- (z. B. Zink- und Eisen-)Salze sowie andere Metallsalze wie Aluminiumsalze. Geeignete Basen zur Herstellung der Metallsalze umfassen Metalloxide-, -hydroxide-, -carbonate-, -bicarbonate und -alkoxide. Einige Salze können auch hergestellt werden durch Kationaustauschreaktion (durch Umsetzung eines Salzes mit einem organischen oder anorganischen Salz in einer Kationaustauschreaktion). Die organischen Aminalsalze umfassen Salze von aliphatischen (z. B. Alkyl-), aromatischen und heterocyclischen Aminen sowie solche, die eine gemischte Struktur besitzen. Die Amine, die zur Herstellung der genannten Salze geeignet sind, können primäre, sekundäre oder tertiäre Amine sein und enthalten vorzugsweise nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome. Solche Amine umfassen z. B. Morpholin, Methylcyclohexylamin, Glukosamin, Amine, die abgeleitet sind von Fettsäuren, usw. Die Amin- und Ammoniumsalze können hergestellt werden durch Umsetzung der Verbindungen in der Säureform mit der entsprechenden organischen Base oder Ammoniumhydroxid. Die oben angegebenen Salze sind alle für landwirtschaftliche Zwecke geeignet und die Auswahl des betreffenden Salzes hängt von der speziellen Anwendung und den wirtschaftlichen Bedingungen ab. Besonders sind die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Aminalsalze geeignet.

Die Salze werden im allgemeinen hergestellt durch Umsetzung der Vorstufen in wässriger Lösung. Diese Lösung kann eingedampft werden, um das Salz der Verbindung üblicherweise in Form eines trockenen Pulvers zu erhalten. In einigen Fällen kann es günstiger sein, ein nichtwässriges Lösungsmittel wie Alkohole, Aceton usw. anzuwenden. Die entstehende Lösung wird dann gewöhnlich behandelt, um das Lösungsmittel zu entfernen, z. B. durch Endampfen unter vermindertem Druck. Da viele der Salze wasserlöslich sind, werden sie häufig in Form von wässrigen Lösungen angewandt.

Die erfindungsgemässen Verfahren können entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden.



Die Reaktionsstufe 1 wird durchgeführt, indem man 5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid und einen geringen Überfluss von Methanthiol in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart der entsprechenden Menge Base erhitzt. Das inerte Lösungsmittel ist eines, in dem die Reaktionsteilnehmer löslich sind, wie ein niederes Alkanol, z. B. Äthanol. Die Base ist eine starke organische oder anorganische Base. Geeignete organische Basen sind tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylanilin, Triäthylamin, Pyridin, Alkoxide wie Natriumäthoxid und ähnliche. Geeignete anorganische Basen sind Alkalihydroxide, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Calciumhydrid und ähnliche. Das Produkt wird nach üblichen Verfahren isoliert.

Die zweite Stufe ist eine Reduktion der Nitrogruppe des neuen Zwischenproduktes 2-Nitro-5-methylthiobenzotrifluorid (III). Hierfür sind bekannte chemische oder katalytische Verfahren geeignet. Raney-Nickel ist ein geeigneter Katalysator für die Reduktion. Das Produkt kann nach üblichen Verfahren isoliert werden.

Die Stufe 3 ist die Bis-(methylsulfonylierung) des neuen Zwischenproduktes 4-Methylthio-2-trifluormethylanilin (IV) mit z. B. 2 oder mehr Mol Methansulfonylchlorid in Gegenwart von überschüssiger Base. Das erhaltene Produkt ist das neue Zwischenprodukt (V). Wahlweise ist die Stufe 3a die Mono-(methylsulfonylierung) von IV mit einem Äquivalent Methansulfonylchlorid, bevorzugt in Gegenwart von einem Äquivalent Base in einem inerten Lösungsmittel. Geeignete Basen für die Reaktionen der Stufen 3 und 3a sind organische und anorganische Basen wie Pyridin, Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin und substituierte Pyridine und ähnliche.

Stufe 4 ist eine teilweise Hydrolyse des neuen Zwischenproduktes (V). Hierbei handelt es sich um eine basische Hydrolyse, bevorzugt unter Anwendung einer starken Base, wie Kaliumhydroxid in Methanol.

Die Stufen 5 und 6 können beide unter Anwendung üblicher Oxidationsverfahren, wie mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure, Natriummetaperjodat und ähnlichem durchgeführt werden.

Die Stufe 5 erfordert gewöhnlich äquimolare Mengen von Peroxid und Reaktionsteilnehmer, während die Stufe 6 insbesondere zwei Mol (oder einen geringen Überschuss) Oxidationsmittel pro Mol Reaktionsteilnehmer erfordert.

Die herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen wurde bestimmt durch Reihenuntersuchungen gegenüber Pflanzen im Gewächshaus. Sowohl die Aktivität vor dem Auflaufen als auch nach dem Auflaufen wurden in direkten Reihenuntersuchungen gegenüber ausgewählten Unkrautarten bestimmt.

Zum Aufbringen auf die Pflanzen können die aktiven Verbindungen fein zerteilt und in irgendeine der üblichen wässrigen Medien suspendiert werden. Ausserdem können Mittel zur Erleichterung der Ausbreitung, Netzmittel, Klebrigmacher und andere Zusätze je nach Wunsch verwendet werden. Trockene Pulver können als solche oder verdünnt mit inerten Substanzen wie Diatomeenerde als Stäubemittel für diese Zwecke angewandt werden. Aufbringmengen von 0,56 bis 22,44 kg/ha sind günstig, aber die Mengen können je nach den einzelnen Umständen erhöht oder verringert werden.

Da die erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen besonders wirksam sind gegenüber Wilder Mohrenhirse, ist es besonders günstig, sie zusammen mit anderen bekannten Herbiziden zu verwenden, um das Unkrautpektrum, das durch die erfindungsgemäss herstellbaren herbiziden Mittel bekämpft wird, zu verbreitern oder um auch Unkräuter besser bekämpfen zu können, die durch spezielle Verbindungen nicht so gut bekämpft werden. Zu diesen anderen bekannten herbiziden Mitteln gehören Phenoxyherbizide, z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T), 2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)-propionsäure-(Silvex) und ähnli-

che, Carbamatherbizide, Thiocarbamat- und Dithiocarbamat-herbizide, substituierte Harnstoffherbizide z. B. 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1'-dimethylharnstoff-(Diuron), 3-(p-Chlorphenyl)-1,1'-dimethylharnstoff-(Monuron) und ähnliche, Triazinherbizide z. B. 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin-(Simazin) und 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin-(Atrazin), Chloracetamid und chlorierte aliphatische Säureherbizide, chlorierte Benzoesäure- und Phenyllessigsäureherbizide wie Chloramben und andere Herbizide wie α,α,α -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluiden-(Trifluralin), 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumsalze-(Paraquat), Nitralin und ähnliche. Ausserdem können herbizide Mittel, die erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen enthalten, zusätzlich Nematizide, Fungizide, Insektizide, Düngemittel, Spurenmetalle, Mittel zur Konditionierung des Bodens, andere Pflanzenwachstumsregulatoren und ähnliches enthalten. Solche Kombinationen fallen ebenfalls unter die Erfindung.

Die Erfindung wird durch die folgenden nichteinschränken- den Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

a) 2-Nitro-5-methylthiobenzotrifluorid

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

Analyse für $C_8H_6F_3NO_2S$:

berechnet:	C 40,5	H 2,5	N 5,9%
gefunden:	C 40,4	H 2,5	N 5,6%

b) 4-Methylthio-2-trifluormethylanilin

2-Nitro-5-methylthiobenzotrifluorid (190 g, 0,85 Mol) in Äthanol (1 l) wurde bei einem Wasserstoffdruck von ungefähr 3,16 kg/cm² über Raney-Nickel reduziert. Nach vollständiger Wasserstoffaufnahme wurde der Katalysator mit elementarem Schwefel deaktiviert, das Gemisch filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhielt das gewünschte Produkt als Öl. IR 2,9 μ m (starke NH-Bande).

c) N-Methylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid

Methansulfonylchlorid (21,8 g, 0,19 Mol) wurde zu einer kalten (0–10°C) Lösung von 4-Methylthio-2-trifluormethylanilin, das entsprechend b) hergestellt worden war, (15,8 g, 0,076 Mol) in Pyridin (48 g, 0,61 Mol) unter Rühren zuge- tropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Eiswasser (80 ml) und konzentrierte Salzsäure (20 ml) gegossen und der entstehende Feststoff in Methylenchlorid gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft. Das Produkt wurde aus Hexan-Methylenchlorid umkristallisiert. Man erhielt einen weissen Feststoff, Fp. 147–154°C.

Analyse für $C_{10}H_{12}F_3NO_4S_3$:

berechnet:	C 33,1	H 3,3	N 3,9%
gefunden:	C 32,9	H 3,3	N 3,8%

d) 4-Methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid

Ein Gemisch von N-Methylsulfonyl-4-methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid (545 g, 1,5 Mol), 85% Kaliumhydroxid (297 g, 4,5 Mol) und Methanol (2 l) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der entstehende Feststoff in heissem Wasser gelöst. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Produkt wurde durch Extraktion mit Methylenchlorid, Trocknen über Magnesiumsulfat und anschliessendes Eindampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck isoliert. Man erhielt einen beige-farbenen Feststoff, Fp 82–85 °C.

Analyse für $C_9H_{10}F_3NO_2S_2$:

berechnet: C 37,9 H 3,5 N 4,9%

gefunden: C 38,0 H 3,7 N 4,9%

Beispiel 2

4-Methylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid

Zu einem kalten (0–5 °C) Gemisch von 4-Methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid (118,5 g, 0,42 Mol) in Eisessig (470 ml) wurde 30% Wasserstoffperoxid (47,3 g, 0,42 Mol) unter Rühren zugegeben. Die Lösung wurde 6 Stunden bei 0 bis 5 °C gerührt, über Nacht auf Raumtemperatur er-

wärmt, mit Wasser (1000 ml) verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Der Auszug wurde weiter mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Produkt mit Hexan als weisser Feststoff ausgefällt, Fp. 123–125 °C.

5 Analyse für $C_9H_{10}F_3NO_3S_2$:

berechnet: C 35,9 H 3,3 N 4,7%

gefunden: C 35,9 H 3,4 N 4,6%

Beispiel 3

10 4-Methylsulfonyl-2-trifluormethylmethansulfonanilid

Zu einer warmen (60 °C) Lösung von 4-Methylthio-2-trifluormethylmethansulfonanilid (105,6 g, 0,37 Mol) in Eisessig (350 ml) wurde 30% Wasserstoffperoxid (170 g, 1,49 Mol) unter Rühren mit einer solchen Geschwindigkeit zugetropft, dass ohne äusseres Erwärmen ein leichtes Sieden unter Rückfluss eintrat. Die Lösung wurde weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, Wasser (250 ml) zugegeben und das Gemisch abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt einen weissen Feststoff, Fp. 177–181 °C.

20 Analyse für $C_9H_{10}F_3NO_4S_2$:

berechnet: C 34,1 H 3,2 N 4,4%

gefunden: C 34,1 H 3,2 N 4,4%