



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① 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 **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

644 356

⑳ Gesuchsnummer: 679/80

㉔ Anmeldungsdatum: 28.01.1980

㉓ Priorität(en): 29.01.1979 US 007026

㉒ Patent erteilt: 31.07.1984

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1984

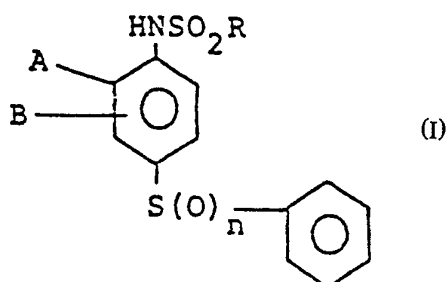
㉑ Inhaber:
Minnesota Mining and Manufacturing Company,
Saint Paul/MN (US)

㉒ Erfinder:
James Rodney Throckmorton, Saint Paul/MN
(US)
Thomas Lee Fridinger, Saint Paul/MN (US)

㉓ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **4-Phenylthioalkansulfonanilide sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums.**

⑤⑦ 4-Phenylthioalkansulfonanilide weisen die folgende Formel auf



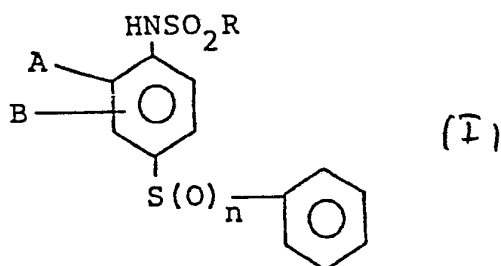
worin R eine Monohalogenmethylgruppe, A ein Halogenatom, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten. Die Verbindungen können auch als für die Landwirtschaft geeignete Salze vorliegen.

Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums höherer Pflanzen enthalten als Wirkstoffkomponente mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein Salz davon.

Bei dem Verfahren zur Regulierung des Wachstums höherer Pflanzen werden die zu behandelnden Pflanzen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I behandelt.

PATENTANSPRÜCHE

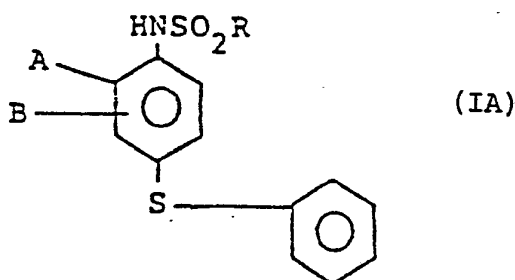
1. 4-Phenylthioalkansulfonanilide der allgemeinen Formel (I)



in der R eine Monohalogenmethylgruppe, A ein Halogenatom, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten, sowie deren für die Landwirtschaft geeignete Salze.

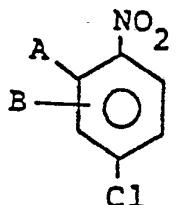
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R die Gruppe CH_2Cl bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IA)



in der R eine Monohalogenmethylgruppe, A ein Halogenatom und B ein Wasserstoff- oder Halogenatom bedeuten, sowie von deren für die Landwirtschaft geeigneten Salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) eine Verbindung der Formel

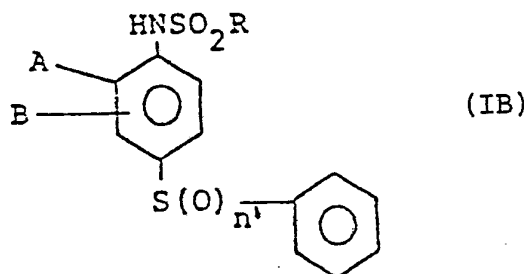


in der A und B die oben angegebene Bedeutung haben, in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base mit Thiophenol erhitzt,

(b) die Nitrogruppe des entstandenen 4-Phenylthionitrobenzol chemisch oder katalytisch reduziert,

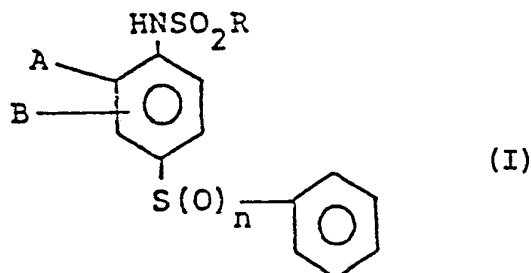
(c) das entstandene substituierte 4-Phenylthioanilin mit einem entsprechenden Sulfonylchlorid der Formel RSO_2Cl , in der R die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt oder es zunächst mit einem Überschuss des Sulfonylchlorids umsetzt und das entstandene N-Sulfonyl-4-phenylthioalkansulfonanilid mit einer Base partiell hydrolysiert und erhaltene Verbindungen gegebenenfalls in die entsprechenden Salze überführt.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IB)



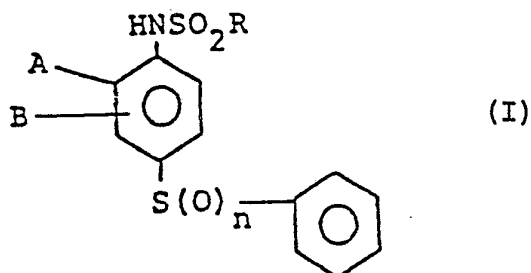
in der R eine Monohalogenmethylgruppe, A ein Halogenatom, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n' 1 oder 2 bedeuten, sowie von deren für die Landwirtschaft geeigneten Salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren gemäss Anspruch 3 eine Verbindung der Formel IA herstellt und diese zum 4-Phenylsulfinyl- oder 4-Phenylsulfonylalkansulfonanilid oxidiert und erhaltene Verbindungen gegebenenfalls in die entsprechenden Salze überführt.

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



25 worin R eine Monohalogenmethylgruppe, A ein Halogenatom, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten, oder deren für die Landwirtschaft geeignete Salze enthält.

6. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums höherer Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu behandelnden Pflanzen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



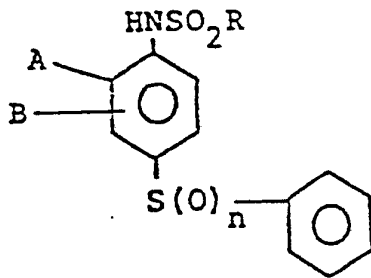
45 in der R eine Monohalogenmethylgruppe, A ein Halogenatom, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten, oder mit einem für die Landwirtschaft geeigneten Salz davon in Berührung bringt.

Die Erfindung betrifft neue 4-Phenylthioalkansulfonanilide, die auch als für die Landwirtschaft geeignete Salze vorliegen können.

60 Ebenfalls betrifft die Erfindung Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums höherer Pflanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie als Wirkstoffkomponente mindestens eine erfindungsgemässe Verbindung oder ein Salz davon enthalten.

65 Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen sowie auf ein Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums höherer Pflanzen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen weisen die folgende Formel I auf:



in der R eine Monohalogenmethylgruppe, A ein Halogenatom, B ein Wasserstoff- oder Halogenatom und n 0 bis 2 bedeuten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können auch als landwirtschaftlich verträgliche Salze vorliegen.

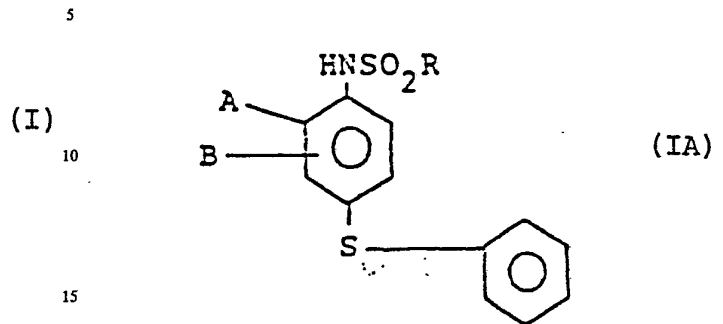
Die erfindungsgemässen Mittel enthalten als Wirkstoff mindestens eine erfindungsgemässe Verbindung, die gegebenenfalls in einem Streckmittel bzw. Träger dispergiert ist.

Die Verbindungen der Formel I können Salze bilden, das heisst Verbindungen der oben angegebenen Formel, bei denen H durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt ist. Diese Salze sind im allgemeinen Metall-, Ammonium- und organische Aminsalze und können hergestellt werden durch Behandlung einer Verbindung in der Säureform mit einer entsprechenden Base unter milden Bedingungen. Zu den erfindungsgemässen Metallsalzen gehören insbesondere die Alkalisalze (z.B. Lithium-, Natrium- und Kaliumsalz) und Erdalkalisalze (z.B. Barium-, Calcium-, und Magnesiumsalze) sowie die Schwermetallsalze (z.B. Zink und Eisensalze) und andere Metallsalze wie Aluminiumsalze. Geeignete Basen zur Herstellung der erfindungsgemässen Metallsalze sind vor allem die Metalloxide, -hydroxide, -carbonate, -bicarbonate und -aloxide (Alkoholate). Einige Salze können auch durch Ionenaustausch (durch Umsetzung eines erfindungsgemässen Salzes mit einem organischen oder anorganischen Salz in einer Kationenaustauscherreaktion) hergestellt werden. Die organischen Aminsalze umfassen gewöhnlich die Salze von aliphatischen (z.B. Alkyl), aromatischen und heterocyclischen Aminen sowie solche mit gemischten derartigen Strukturen. Die bevorzugten zur Herstellung der erfindungsgemässen Salze angewandten Amine können primär, sekundär oder tertiär sein und enthalten vorzugsweise nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome. Derartige Amine sind z.B. Morpholin, Methylcyclohexylamin, Glucosamin, Amine, die abgeleitet sind von Fettsäuren usw. Die Amin- und Ammoniumsalze können durch Umsetzung der sauren Form mit einer entsprechenden organischen Base oder Ammoniumhydroxid hergestellt werden. Die oben angegebenen Salze sind für Landwirtschaft verträglich, und das speziell ausgewählte Salz hängt von der spezifischen vorgesehenen Anwendung und wirtschaftlichen Überlegungen ab. Besonders geeignet sind die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Aminsalze.

Die erfindungsgemässen Salze werden häufig gebildet durch Umsetzung der Vorstufen bzw. Zwischenprodukte in wässriger Lösung. Diese Lösung kann eingedampft werden, um das Salz der entsprechenden Verbindung zu erhalten, üblicherweise zu einem trocknen Pulver. In einigen Fällen kann es günstiger sein, ein nichtwässriges Lösungsmittel, wie Al-

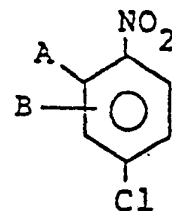
kohole, Aceton usw., zu verwenden. Die entstehende Lösung kann dann zur Entfernung des Lösungsmittels behandelt werden, z.B. wird unter vermindertem Druck eingedampft.

Verbindungen der Formel IA



worin A, B und R weiter oben definiert sind, werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man

(a) eine Verbindung der Formel

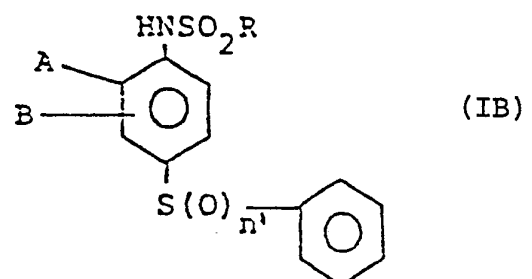


in der A und B die oben angegebene Bedeutung haben, in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base mit Thiophenol erhitzt,

(b) die Nitrogruppe des entstandenen 4-Phenylthionitrobenzols chemisch oder katalytisch reduziert,

(c) das entstandene substituierte 4-Phenylthioanilin mit einem entsprechenden Sulfonylchlorid der Formel RSO_2Cl , in der R die oben angegebene Bedeutung hat, umgesetzt oder es zunächst mit einem Überschuss des Sulfonylchlorids umgesetzt und das entstandene N-Sulfonyl-4-phenylthioalkansulfonanilid mit einer Base partiell hydrolysiert und erhaltene Verbindungen gegebenenfalls in die entsprechenden Salze überführt.

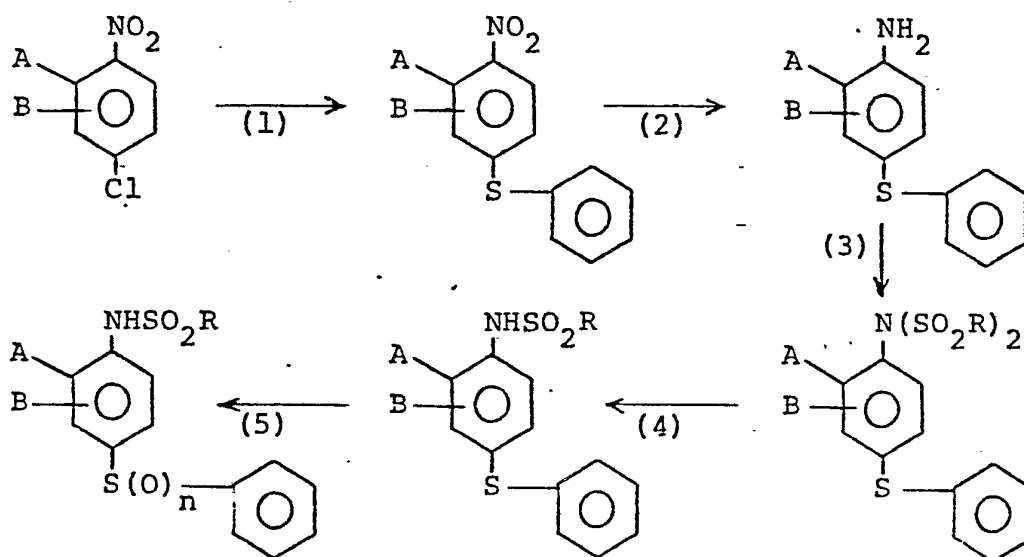
Weitere erfindungsgemässe Verbindungen der Formel IB



worin A, B und R weiter oben definiert sind und n' 1 oder 2 bedeutet, werden aus Verbindungen der Formel IA durch Oxydation der Thiophenylgruppe erhalten.

Bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung erfindungsgemässer Verbindungen sind nachfolgend dargestellt und beschrieben:

Verfahren 1



Die Stufe 1 des Verfahrens 1 wird durchgeführt durch Erhitzen äquimolarer Mengen eines substituierten 4-Chlornitrobenzols und Thiophenols in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer äquimolaren Menge einer Base. Das Lösungsmittel ist ein solches, in dem die Reaktionspartner löslich sind, wie ein niederes Alkanol (z. B. Äthanol oder Methanol), Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid. Die Base ist eine organische oder anorganische Base. Geeignete organische Basen sind tertiäre Amine wie N,N-Dimethylanilin, Triäthylamin, Pyridin, Alkoxide bzw. Alkoholate, wie Natriumäthylat und ähnliche. Geeignete anorganische Basen sind Alkalihydroxide, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid und ähnliche. Das Produkt wird durch übliche Verfahren isoliert.

Die Reaktionsstufe 2 ist eine Reduktion der Nitrogruppe des als Zwischenprodukt auftretenden substituierten 4-Phenylthionitrobenzols. Bekannte chemische oder katalytische Verfahren können angewandt werden. Raney-Nickel ist ein geeigneter Katalysator für die Reduktion. Das Produkt wird durch übliche Verfahren isoliert.

Die Reaktion der Stufe 3 ist eine Sulfonylierung des als Zwischenprodukt auftretenden substituierten 4-Phenylthioanilins mit einem Sulfonylchlorid in Gegenwart einer Base. Wenn 1 bis 2 Äquivalent Sulfonylchlorid angewandt werden, kann ein Gemisch des mono- und bi-(sulfonylierten) Produktes erhalten werden, das in Stufe 4 verwendet werden kann. Ein grösserer Anteil des bi-(sulfonylierten) Produktes kann erhalten werden, wenn 2 oder mehr Äquivalent Sul-

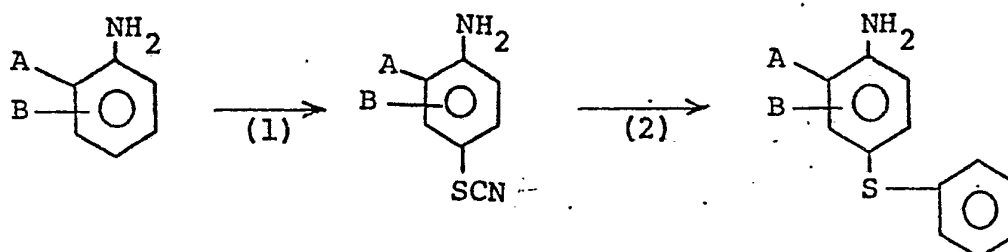
fonylchlorid in Gegenwart einer starken Base umgesetzt werden.

Geeignete Basen für die Reaktion in Stufe 3 sind organische und anorganische Basen, wie Pyridin, Triäthylamin, Dimethylcyclohexylamin und substituierte Pyridine und ähnliche. Es können flüssige Basen im Überschuss angewandt werden, um die Verwendung eines Lösungsmittels zu vermeiden. Stärkere Basen begünstigen die Bildung des bi-(sulfonylierten) Produktes gegenüber dem mono-(sulfonylierten).

Die Stufe 4 ist eine teilweise Hydrolyse der als Zwischenprodukt auftretenden bi-(sulfonylierten) Verbindungen. Diese Reaktion führt zu hohen Ausbeuten. Es wird eine basische Hydrolyse unter Verwendung einer starken Base, wie Kaliumhydroxid in Äthanol angewandt. Wahlweise kann das Ausgangsmaterial für die Stufe 3 direkt in das Produkt der Stufe 4 umgewandelt werden, mit Hilfe einer Mono-(sulfonylierungs-) Reaktion unter Verwendung von ein oder mehreren Äquivalent Sulfonylchlorid und ein oder mehreren Äquivalent einer Base. Diese Reaktion wird durch eine schwächere Base als Pyridin wie 3-Brompyridin begünstigt.

Die Stufe 5 wird unter Anwendung üblicher Oxidationsverfahren wie z. B. mit Hilfe von Wasserstoffperoxid in Essigsäure, Natriummetaperjodat und ähnlichem durchgeführt. Das Sulfoxid ($n = 1$) wird gebildet, wenn äquimolare Mengen des Oxidationsmittels und der Ausgangsverbindung angewandt werden, während das Sulfon ($n = 2$) gebildet wird, wenn direkt 2 Mol (oder ein geringer Überschuss) Oxidationsmittel pro Mol Ausgangssubstanz angewandt werden.

Verfahren 2



Die Reaktion der Stufe 1 des Verfahrens 2 umfasst die Bildung des substituierten 4-Thiocyanoanilins aus dem entsprechenden Anilin im allgemeinen durch übliche Arbeitsweise.

Die Reaktionen der Stufe 2 umfassen die Bildung des substituierten 4-Phenylthioanilins direkt aus dem entsprechenden 4-Thiocyanoanilin. Diese Reaktion umfasst die Bildung eines Natriummercaptids (Natriumsulfids) aus der

Thiocyanogruppe durch Umsetzung dieser Gruppe mit Natriumsulfid in wässrigem Dimethylformamid und anschließende Arylierung (d.h. durch Erhitzen der wässrigen Dimethylformamidlösung mit Kupfer-I-oxid und einem Arylhalogenid, vorzugsweise Jodbenzol. Dieses Produkt ist mit der Ausgangssubstanz der Stufe 3 nach Verfahren 1 identisch und kann auf gleiche Weise in die erfindungsgemässen Verbindungen umgewandelt werden.

Die herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemässen Verbindungen wurde bestimmt durch Tests an Gewächshauspflanzen. 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 werden.

Gräser:

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

breitblättrige Pflanzen:

zurückgekrümmter Fuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*)
Portulak (*Portulaca oleracea*)
wilder Senf (*Brassica kaber*)
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, aufgegeben, 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 betreffenden 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 10s. 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 gewöhnlich 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-, Silvex und ähnliche, Carbamatherbicide, Thiocarbamat- und Dithiocarbamat-Herbicide, substituierte Harnstoffe, z. B. Diuron, Monuron und ähnliche, Triazine, z. B. Simazin und Atrazin, Chloracetamid und chlorierte aliphatische Säuren, chlorierte Benzoesäure und Phenylessigsäure, Paraquat, Nitratin 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 Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, in welchen ebenfalls die Herstellung von Ausgangs- sowie Zwischenprodukten beschrieben ist.

Beispiel 1

2-Nitro-5-phenylthiobenzotrifluorid

Eine Lösung von 28,8 g (0,15 mol) 2-Nitro-5-chlorbenzotrifluorid, 16,6 g (0,15 mol) Thiophenol und 150 ml Äthanol wurde unter Stickstoff auf Rückflusstemperatur erhitzt. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung von 6 g, (0,15 mol) Natriumhydroxid und 7 ml Wasser mit einer solchen Geschwindigkeit gegeben, dass das Gemisch ohne äusseres Erwärmen unter Rückfluss siedete. Die Lösung wurde dann weitere zwei Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt, heiss filtriert und das Filtrat gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt einen gelben Feststoff, Fp. 65–67 °C.

Analyse:

Berechnet für $C_{13}H_8F_3NO_2S$:

C 52,2 H 2,7 N 4,7%

Gefunden:

C 52,2 H 2,6 N 4,7%

Die folgende Verbindung wurde nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

2-Chlor-4-phenylthionitrobenzol (Feststoff).

Beispiel 2

4-Phenylthio-2-trifluormethylanilin

25,6 g (0,86 mol) 2-Nitro-5-phenylthiobenzotrifluorid wurden in 500 ml Äthanol 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 unter vermindertem Druck zu einem Öl eingedampft. Das IR-Spektrum zeigte eine Absorption bei 2,9 µm (starke NH-Bande). Das Produkt kristallisierte beim Stehen zu einem Feststoff Fp. 63–66,5 °C.

Die folgende Verbindung wurde nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:
2-Chlor-4-phenylthioanilin (Feststoff).

Beispiel 3

3-Chlor-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 Stickstoff zuge tropft und die entstehende Lösung 1 Stunde 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 Stunden bei einer Badtemperatur von 150 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser abgebrochen, Methylenchlorid zugegeben und das entstehende Gemisch durch ein Filterhilfsmittel zur Entfernung suspendierter Feststoffe filtriert. Die wässrigen und organischen Schichten wurden getrennt und die wässrige Schicht 3mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridauszüge wurden zusammengegeben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Trocken-Mittels und des Methylenchlorids erhielt man das gewünschte Produkt, von dem eine gereinigte Probe bei 61 bis 63 °C schmolz.

Analyse:

Berechnet für C₁₂H₁₀BrNS:

C 51,44 H 3,6 N 5,0%

Gefunden:

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)

2,3-Dichlor-4-phenylthioanilin (Feststoff)

2,5-Dichlor-4-phenylthioanilin (Feststoff)

Beispiel 4

N-Chlormethylsulfonyl-4-phenylthio-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid

18,6 g (0,125 mol) Chlormethansulfonylchlorid wurden zu einer kalten (0–5 °C) Lösung von 13,5 g (0,05 mol) 4-Phenylthio-2-trifluormethylanilin in 20 g (0,25 mol) Pyridin unter Rühren zuge tropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Eiswasser und 12n Salzsäure unter Rühren gegossen, wobei man N-Chlormethylsulfonyl-4-phenylthio-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid als Öl erhielt.

Die folgende Verbindung wurde nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

N-Methylsulfonyl-2-chlor-4-phenylthiomethansulfonanilid (Feststoff).

Beispiel 5

4-Phenylthio-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid

Eine Lösung von N-Chlormethylsulfonyl-4-phenylthio-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid und 85% Kaliumhydroxid (0,15 mol) in 200 ml Äthanol wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde un-

ter vermindertem Druck abfiltriert und der Feststoff in heissem Wasser aufgenommen, filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Produkt wurde in Methylenchlorid aufgenommen und getrocknet. Nach Entfernung des Trennmittels und des Lösungsmittels erhielt man ein Öl, das beim Stehen auskristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan erhielt man einen beigen Feststoff Fp. 97–99 °C.

Analyse:

Berechnet für C₁₄H₁₁ClF₃NO₂S₂:

C 44,0 H 2,9 N 3,7%

Gefunden:

C 44,0 H 2,9 N 3,7%

Die folgende Verbindung wurde nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

2-Chlor-4-phenylthiomethansulfonanilid (Feststoff).

Beispiel 6

2-Brom-4-thiocyanoanilin

Zu einer kalten (0,5 °C) Lösung von 20,6 g (0,12 mol) o-Bromanilin und 29,2 g (0,36 mol) Natriumthiocyanat in 300 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 19,5 g (0,122 mol) Brom in 75 ml Methanol, die mit Natriumbromid gesättigt war, zuge tropft. Die Lösung wurde nach Zugabe des Broms eine Stunde gerührt und dann in 2 Liter Wasser gegossen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Der entstehende Feststoff wurde gewonnen, mit Wasser gewaschen und getrocknet, Fp. 74–79 °C.

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

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

2-Fluor-4-thiocyanoanilin, Fp. 34 bis 35 °C

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

2,3-Dichlor-4-thiocyanoanilin, Fp. 132 bis 137 °C

Beispiel 7

2-Brom-4-phenylthiomethansulfonanilid

26,9 g (0,23 mol) Methansulfonylchlorid wurden zu einer kalten (0–5 °C) Lösung von 52,5 g (0,187 mol) 2-Brom-4-phenylthioanilin in 163 g 3-Chlorpyridin getropft und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Es wurden weitere 7 g Methansulfonylchlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 50 °C erwärmt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure vermischt und 3mal mit Methylenchlorid extrahiert. Das Methylenchlorid wurde 3mal mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Trocknungsmittels und des Methylenchlorids blieb das gewünschte Produkt in roher Form übrig. Es wurde mit Hexan extrahiert und der Rückstand mit Methylenchlorid als Eluens über Silicagel chromatographiert. Nach Abdampfen des Methylenchlorids erhielt man ein festes Produkt, das aus Hexan/Methylenchlorid umkristallisiert wurde, Fp. 74,5 bis 75 °C.

Analyse:

Berechnet für C₁₃H₁₂BrNO₂S₂:

C 43,58 H 3,38 N 3,91%

Gefunden:

C 43,7 H 3,4 N 3,9 %

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

2-Chlor-4-phenylthiomethansulfonanilid, Fp. 79,5 bis 81 °C

2-Fluor-4-phenylthiomethansulfonanilid, Fp. 125 bis 125,5 °C

Die folgenden Verbindungen wurden ebenfalls nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt, wobei jedoch je

nach dem Chlormethansulfonylchlorid oder -äthansulfonylchlorid verwendet wurden:

- 2-Brom-4-phenylthiochlormethansulfonanilid,
Fp. 71–72,5 °C
- 2-Chlor-4-phenylthiochlormethansulfonanilid,
Fp. 73–74 °C
- 2-Fluor-4-phenylthiochlormethansulfonanilid,
Fp. 83–83,5 °C
- 2,3-Dichlor-4-phenylthiochlormethansulfonanilid,
Fp. 122–123,5 °C
- 2,5-Dichlor-4-phenylthiochlormethansulfonanilid,
Fp. 144–144,5 °C
- 4-Phenylthio-2-trifluormethyläthansulfonanilid,
(Feststoff).

Beispiel 8

4-Phenylsulfinyl-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid
Zu einer Lösung von 2,6 g (0,0068 mol) 4-Phenylthio-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid in 15 ml Eisessig wurden 0,77 g (0,0068 mol) 30%iges Wasserstoffperoxid gegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bis gerade zur Rückflusstemperatur erhitzt und mit Wasser behandelt. Das wässrige Gemisch wurde filtriert und der lohfarbene Feststoff mit Wasser gewaschen und getrocknet, Fp. 146–150 °C.

Analyse:

Berechnet für $C_{14}H_{11}ClF_3NO_3S_2$:

C 42,2 H 2,8 N 3,5%

Gefunden:

C 42,3 H 3,0 N 3,6%

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

- 2-Chlor-4-phenylsulfonylmethansulfonanilid,
Fp. 129–129,5 °C
- 2-Fluor-4-phenylsulfonylmethansulfonanilid,
Fp. 121–122,5 °C
- 2-Brom-4-phenylsulfonylmethansulfonanilid,
Fp. 138–138,5 °C
- 2-Fluor-4-phenylsulfinylchlormethansulfonanilid,
Fp. 185–185,5 °C

- 2-Brom-4-phenylsulfinylchlormethansulfonanilid,
Fp. 123,5–124 °C
- 2-Chlor-4-phenylsulfinylchlormethansulfonanilid,
Fp. 142–143 °C
- 4-Phenylsulfinyl-2-trifluormethyläthansulfonanilid,
(Feststoff).

Beispiel 9

- 4-Phenylsulfonyl-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid
10 Zu einer Lösung von 2,6 g (0,0068 mol) 4-Phenylthio-2-trifluormethylchlormethansulfonanilid in 15 ml Eisessig wurden unter Rühren 3 g (0,0272 mol) 30%iges Wasserstoffperoxid zugegeben. Die Lösung wurde 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt, Wasser zugegeben und das Gemisch ge-
15 kühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zu einem weissen Feststoff getrocknet, Fp. 93–97 °C.

Analyse:

Berechnet für $C_{14}H_{11}ClF_3NO_4S_2$:

20 C 40,6 H 2,7 N 3,4%

Gefunden:

C 40,6 H 2,8 N 3,5%

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem gleichen allgemeinen Verfahren hergestellt:

- 25 2-Chlor-4-phenylsulfonylmethansulfonanilid,
(Feststoff)
- 2-Brom-4-phenylsulfonylmethansulfonanilid,
Fp. 159–160 °C
- 2-Brom-4-phenylsulfonylchlormethansulfonanilid,
30 Fp. 136–136,5 °C
- 2-Fluor-4-phenylsulfonylmethansulfonanilid,
Fp. 127,5–128 °C
- 2-Chlor-4-phenylsulfonylmethansulfonanilid,
Fp. 152–156 °C
- 35 2-Chlor-4-phenylsulfonylchlormethansulfonanilid,
Fp. 142–142,5 °C
- 2-Fluor-4-phenylsulfonylchlormethansulfonanilid,
Fp. 142–142,5 °C
- 4-Phenylsulfonyl-2-trifluormethyläthansulfonanilid,
40 (Feststoff).