



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 303 144 2

(22) 26.05.87

(44) 26.10.88

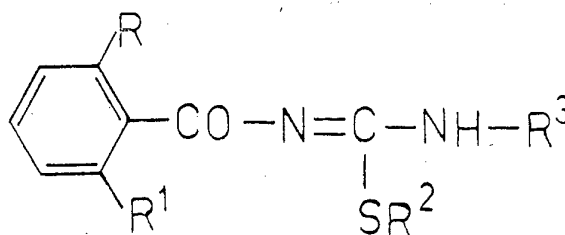
(71) Pädagogische Hochschule N. K. Krupskaja Halle, Kröllwitzer Straße 44, Halle, 4050, DD

(72) Richter, Monika, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Richter, Wolfgang, Dipl.-Päd.; Pallas, Manfred, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Weise, Brigitte, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,6-substituierten N-Benzoyl-(iso)-thioharnstoffen

(55) Isothioharnstoffe, Halogene, Pestizide, Synthese, Aniline, Arylamide, Isothiocyanate, Eisessig, Arylgruppe, Iminodithioester

(57) Die Erfindung betrifft eine Synthese zur Darstellung von 2,6-substituierten N-Benzoyl-(iso)thioharnstoffen der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ für Halogen, R² für Wasserstoff oder Alkyl-, und R³ für eine Arylgruppe, gegebenenfalls am Phenylkern durch Halogene substituiert, stehen. Ziel der Erfindung ist es, 2,6-substituierte N-Benzoyl(iso)thioharnstoffe, auf eine einfache Weise herzustellen. Erfindungsgemäß werden unter einfachen Reaktionsbedingungen substituierte N-Benzoyl- S,S'-dime-thyliminodithiokohlensäureester der allgemeinen Formel IV mit substituierten Anilinen der allgemeinen Formel V in Ethanol oder Eisessig, oder substituierte Arylamide der allgemeinen Formel II mit Isothiocyanaten der allgemeinen Formel III in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base, zu 2,6-substituierten N-Benzoyl(iso)thioharnstoffen der allgemeinen Formel I, umgesetzt. 2,6-substituierte N-Benzoyl(iso)thioharnstoffe sind als mögliche Pestizide von Bedeutung. Formel I



I

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 2,6-substituierten N-Benzoyl(iso)thioharnstoffen der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ eine Halogengruppe ist, wobei R² ein Wasserstoff oder eine Alkylgruppe und R³ eine Aryl-, gegebenenfalls am Phenylkern ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte Arylgruppe ist, bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß 2,6-substituierte Arylamide der allgemeinen Formel II, in der R und R¹ die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, mit substituierten Isothiocyanaten der allgemeinen Formel III in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base, wie z. B. Natriumhydrid bei -10°C bis +15°C oder 2,6-substituierte N-Benzoyl-S,S'-dimethyl-iminodithiokohlensäureester der allgemeinen Formel IV, in der R, R¹ und R² die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben mit Anilinen der allgemeinen Formel V, in der R³ die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, in einem Alkohol, wie z. B. Ethanol unter Erhitzen, umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiete der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,6-substituierten N-Benzoyl(iso)thioharnstoffen der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ Halogen, R² eine Alkylgruppe oder Wasserstoff und R³ eine Alkyl- oder Aryl-, gegebenenfalls am Phenylkern ein oder mehrfach durch Halogene substituierte Arylgruppe bedeuten.

Es ist bekannt, daß einige substituierte (Iso)thioharnstoffe, z. B. der N-(2,6-Dichlorbenzoyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)-thioharnstoff und andere, die insektizid und fungizid wirksam sind, als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bisher sind nur substituierte N-Phenyl-N'-benzoyl(iso)-thioharnstoffe der Formel I bekannt (vergleiche USA-Patent 3393908; BRD-Patente 2901091; 2837086, 2608488 und 2837096; Brit.-Patent 1324293 und DDR-Patent. 74262), die nach bekannten Methoden dadurch erhalten werden, daß man substituierte Aniline mit einem Halid, Phenyliso-thiocyanat in Gegenwart einer Base mit Cyanamid oder mit Chlormethansulfonamid oder Iminodithiokohlensäureester mit Sulfonyl-Chlorid (vergl. Chem. Ber. **99**, 2885 [1966]; Angew. Chemie **77**, 549 [1965] und Chem. Ber. **99**, 1252 [1966]) in Imid-dichloride (vergl. Angew. Chemie **77**, 430, 549 [1965]; Tetrahedron Lett. **1965**, 1753 und Chem. Ber. **99**, 1252 [1966]) überführt und anschließend mit substituierten Anilinen umsetzt.

Es sind nur 2,3,4-substituierte N-Benzoyl-N'-phenyl(iso)thioharnstoffe (vgl. DDR-Patent 200618/6) bekannt, die durch Umsetzung von Iminodithio-Kohlensäureestern und substituierten Anilinen in Eisessig erhalten werden.

Nachteile dieser Verfahren sind, daß die (Iso)Thioharnstoffe erst nach längeren Reaktionszeiten bei Temperaturen von 60 bis 100°C und teilweise unter erhöhtem Druck gebildet werden.

Es sind ausschließlich mehrstufige Verfahren, wobei in Gegenwart säurebindender Mittel und in hochsiedenden Lösungsmitteln wie z. B. Toluol, Dimethylformamid, Benzen und Basen wie z. B. Aminen, Hydroxiden oder Alkalimetallen gearbeitet wird.

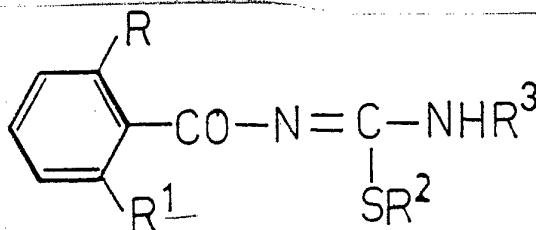
Außerdem sind die 2,6-substituierten N-Benzoyl(iso)-thioharnstoffe bisher nicht beschrieben und die vorgeschlagenen Verfahren für die von uns eingesetzten Iminodithiokohlensäureester als Ausgangsstoffe der Aminolyse zu (Iso)Thioharnstoffen der Formel I nicht anwendbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind 2,6-substituierte N-Benzoyl(iso)-thioharnstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 2,6-substituierte N-Benzoyl(iso)-thioharnstoffe nach einem einfachen Verfahren herzustellen. Erfindungsgemäß werden 2,6-substituierte N-Benzoyl(iso)thioharnstoffe der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R/R¹ für Halogen

R² für Wasserstoff oder Alkyl-, und

R³ für Aryl-, gegebenenfalls eine Phenylkern ein- oder mehrfach durch Halogene substituierte Arylgruppe ist, steht hergestellt durch Umsetzung von 2,6-substituierten Arylamiden der allgemeinen Formel II, in der R und R¹ die gleiche Bedeutung wie die Formel I haben, mit substituierten Isothiocyanaten, der allgemeinen Formel III, in der R³ die gleiche Bedeutung wie die Formel I hat, oder aus 2,6-substituierten N-Benzoyl-S,S-dimethyl-iminodithiokohlensäurediestern der allgemeinen Formel IV, nicht R/R¹ und R² die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, mit substituierten Anilinen, der allgemeinen Formel V, in der R³ die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, zu Verbindungen der Formel I, in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Dimethylformamid in Gegenwart einer Base, wie z. B. Natriumhydrid, bei +10 bis -10°C bzw. in einem protischen Lösungsmittel oder Alkohol unter Erhitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die Gleichung 1 veranschaulicht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind beispielsweise die Verbindungen der Tabelle 1, Seite 5 herstellbar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

N-(2,6-Dichlorbenzoyl)-N'-(4-Chlorphenyl)-S-methylisothioharnstoff

1,9 g (0,01 mol) 2,6-Dichlorbenzoylamid, werden in 50 ml absolutem Dimethylformamid vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung mit 1 g Natriumhydrid portionsweise versetzt. Ohne weitere Kühlung werden 1,3 g (0,01 mol) 4-Chlorphenylisothiocyanat zugetropft und mehrere Stunden bei +10°C bis 25°C gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 1,5 g (0,015 mol) Methyljodid zugetropft. Die Lösung wird nach weiteren 2 Std. rühren bei Raumtemperatur auf Eiswasser gegossen, gegebenenfalls mit verdünnter Salzsäure angesäuert, Festprodukt abgesaugt und mit Alkohol/Aktivkohle gereinigt.

Beispiel 2

N-(2-Fluor-6-Chlor-benzoyl)-N'-phenyl-S-methylisothioharnstoff.

(0,01 mol) N-(2-Fluor-6-Chlorbenzoyl)-S,S'-dimethyliminodithiokohlensäureester werden in 40 ml Eisessig oder Ethanol vorgelegt und mit (0,015 mol) Anilin erhitzt (ca. 2-4 Std.). Die Lösung wird eingeeengt und auf Eiswasser gegeben und gegebenenfalls mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt. Festprodukt wird mit Ethanol/Aktivkohle gereinigt.

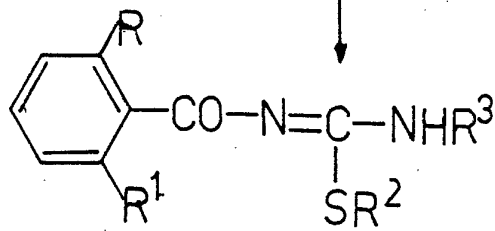
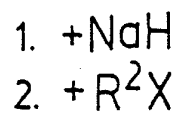
Beispiel 3

N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-phenylthioharnstoff

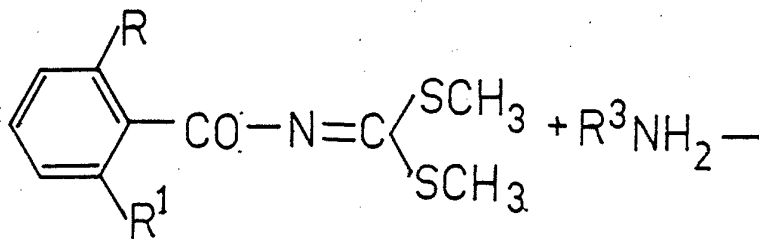
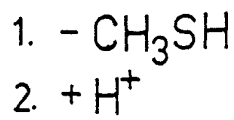
2,6 g (0,01 mol) 2,6-Difluorbenzamid werden in 30 ml absolutem Dimethylsulfoxid unter Rühren bei Raumtemperatur (15-20°C) mit 0,025 mol (1 g) gepulverter Natronlauge (bzw. bei 0 bis -10°C in Dimethylformamid mit Natriumhydrid) versetzt. Nach 30 min. Rühren werden 1,4 g (0,01 mol) Phenylisothiocyanat zugetropft und nach 2 Std. rühren gießt man die Lösung in Eiswasser. Der Feststoff wird abgesaugt und umkristallisiert bzw. anfallendes Öl mit Ether extrahiert und gereinigt.

Tabelle 1:

R	R ¹	R ²	R ³	F _p °C
Cl	Cl	H	C ₆ H ₅	178-80
Cl	F	H	C ₆ H ₅	215-17
F	F	H	C ₆ H ₅	263-65
Cl	Cl	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	156-58
Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	149-50
Cl	F	CH ₃	C ₆ H ₅	210-11
F	F	CH ₃	C ₆ H ₅	260-62

$$\text{II} \quad \text{III}$$


I



IV

V