

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

2051 35
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 09 01 79
(21) (PV 6220-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 01 78
(P 28 01 316.3)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 01 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 47/34
C 07 C 127/19

(72)
Autor vynálezu

SIRRENBURG WILHELM dr., SPROCKHÖVEL, KLAUKE ERICH dr.,
ODENTHAL, MARHOLD ALBRECHT dr., LEVERKUSEN, HAMMANN
INGEBORG dr., KOELN, STENDEL WILHELM dr., WUPPERTAL a
KREHAN INGOMAR dr., KOELN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

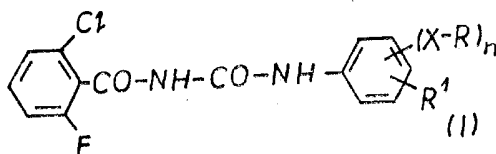
(54) Způsob výroby N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny

1

Vynález se týká způsobu výroby nových N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny vykazujících insekticidní vlastnosti.

Je již známo, že určité benzoylmočoviny, jako N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(4-chlorfenyl)močovina, mají insekticidní vlastnosti [viz J. Agr. Food Chem., sv. 21, č. (1973), str. 993—998].

Předmětem vynálezu je způsob výroby N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny obecného vzorce I,



ve kterém

R znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

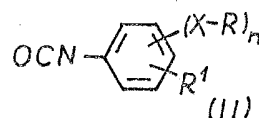
R¹ představuje atom vodíku, atom halogenu nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

X znamená kyslík nebo síru a

n je číslo o hodnotě 1 nebo 2, vyznačující

2

se tím, že se substituované fenylisokyanáty obecného vzorce II,

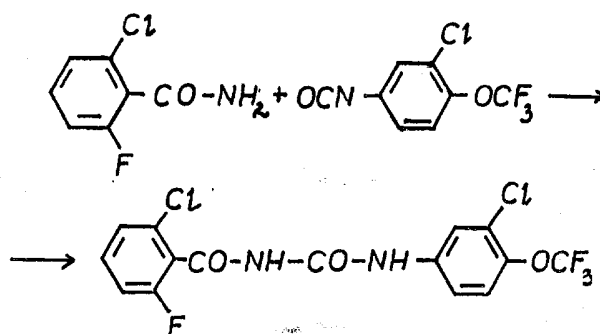


ve kterém

R, R¹, X a n mají shora uvedený význam, nechají reagovat s 2-chlor-6-fluorbenzamidem, popřípadě v přítomnosti ředidla.

Nové N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny podle vynálezu překvapivě vykazují značně lepší insekticidní účinek než nejbližší příbuzné sloučeniny analogické konstituce a stejného zaměření účinku, známé z dosavadního stavu techniky. Sloučeniny podle vynálezu představují tudíž skutečné obohacení dosavadního stavu techniky.

Použijí-li se při práci způsobem podle vynálezu jako výchozí látky 3-chlor-4-trifluor-methoxyfenylisokyanát a 2-chlor-6-fluorbenzamid, je možno průběh reakce popsat následujícím reakčním schématem:



Nové sloučeniny podle vynálezu jsou shora uvedeným vzorcem I obecně definovány. V tomto vzorci představují s výhodou

R přímou nebo rozvětvenou halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4, zejména 1 nebo 2 atomy uhlíku a 1 až 4 atomy halogenů, a

R¹ atom vodíku, atom chloru nebo trifluormethylovou skupinu.

Zvláště je třeba vyzdvihnout následující sloučeniny obecného vzorce I:

N-[2-chlor-5-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)]-fenyl-,

N-[4-chlor-3-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)]-fenyl-,

N-[3-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)]fenyl-,

N-[3-chlor-4-(chlordifluormethoxy)]fenyl-,

N-[3-chlor-4-(chlordifluormethylthio)]fenyl-,

N-[2-chlor-4-(chlordifluormethoxy)]fenyl-,

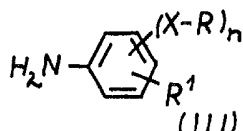
N-[2-chlor-4-(chlordifluormethylthio)]fenyl-,

N-[2-chlor-5-(chlordifluormethoxy)]fenyl-,

N-[2-chlor-5-(trifluormethylthio)]fenyl-,

N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močovinu.

Výchozí substituované fenylisokyanáty je možno připravit z odpovídajících substituovaných anilinů obecného vzorce III



běžným převedením aminoskupiny na isokyanatoskupinu, například reakcí s fosgenem. Potřebné aminoderiváty obecného vzorce III jsou buď známé, nebo je lze připravit postupy známými z literatury [viz například J. Org. Chem. **25** (1960), 965 a **29** (1964), 1; J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 5831; Bull. Soc.

Chim. France **4** (1957), 531; Ž. obšč. Chim. **35** (1965), 1377, anglický překlad; J. Am. Chem. Soc. **83** (1961), 4360 a americký patentový spis č. 3 387 037].

Jako příklady výchozích látek používaných při práci způsobem podle vynálezu se uvádějí:

4-difluormethoxy-,
4-difluormethylthio-,
3-difluormethoxy-,
3-difluormethylthio-,
2-difluormethoxy-,
2-difluormethylthio-,
4-trifluormethoxy-,
4-trifluormethylthio-,
3-trifluormethoxy-,
3-trifluormethylthio-,
2-trifluormethoxy-,
2-trifluormethylthio-,
4-chlordifluormethoxy-,
4-chlordifluormethylthio-,
3-chlordifluormethoxy-,
3-chlordifluormethylthio-,
2-chlordifluormethoxy-,
2-chlordifluormethylthio-,
3-trifluormethyl-4-trifluormethoxy-,
3-trifluormethyl-4-trifluormethylthio-,
3-trifluormethyl-4-difluormethoxy-,
3-trifluormethyl-4-trifluormethylthio-,
3,4-bis(difluormethoxy)-,
3,4-bis(difluormethylthio)-,
3,4-bis(trifluormethoxy)-,
3,4-bis(trifluormethylthio)-,
2-chlor-4-trifluormethoxy-,
2-chlor-4-trifluormethylthio-,
3-chlor-4-trifluormethoxy-,
3-chlor-4-trifluormethylthio-,
2-chlor-4-chlordifluormethoxy-,
2-chlor-4-chlordifluormethylthio-,
3-chlor-4-chlordifluormethoxy-,
3-chlor-4-chlordifluormethylthio-,
2-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-,
3-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-,
4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-,
2-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-,
3-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-,
4-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-,
2-chlor-4-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-,
3-chlor-4-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy) a
4-(2-chlor-1,1,2-trifluormethylthio)fenylisokyanát.

Jako další výchozí materiál používaný 2-chlor-6-fluorbenzamid lze rovněž připravit metodami známými z literatury [viz J. Org. Chem. **30** (1965), 4306, popřípadě Beilstein „Handbuch der organischen Chemie“, sv. 9, str. 336].

Způsob výroby N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny podle vynálezu se s výhodou provádí za použití vhodných ředidel. Jako tato ředidla přicházejí v úvahu prakticky všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží zejména alifatické a aromatické, popřípadě chlorované uhlovodíky, jako benzin, benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, chlorbenzen a o-dichlorbenzen, ethery, jako diethylether, dibutylether, tetrahydrofuran a dioxan, ketony, jako aceton, methylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon, jakož i nitrily, jako acetonitril a propionitril.

Reakční teploty při práci způsobem podle vynálezu se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 120 °C, s výhodou při teplotě 70 až 85 stupňů Celsia.

Reakce podle vynálezu se obecně provádí za normálního tlaku.

Při práci způsobem podle vynálezu se výchozí látky s výhodou nasazují v ekvimolárních množstvích. Nadbytek některé z reakčních složek nepřináší žádné podstatné výhody.

Obecně se postupuje tak, že se reakční složky smísí v některém z výše uvedených rozpouštědel.

Fenylisokyanáty obecného vzorce II je možno k reakci nasazovat v čisté formě nebo ve formě reakční směsi, v níž byly připraveny reakcí odpovídajícího anilinu s fosgenem, tedy bez izolace. Tato reakční směs se s výhodou podrobuje reakci s 2-chlor-6-fluorbenzamidem v některém z výše uvedených rozpouštědel.

Reakce podle vynálezu se provádí za výše zmíněných podmínek a výsledné produkty se izolují filtrací. Nové sloučeniny podle vynálezu rezultují v krystalické formě s ostrým bodem tání.

Jak již bylo uvedeno výše, N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny podle vynálezu se vyznačují vynikající insekticidní účinností. Zmíněné látky působí rovněž v oblasti veterinární medicíny proti zvířecím pa-

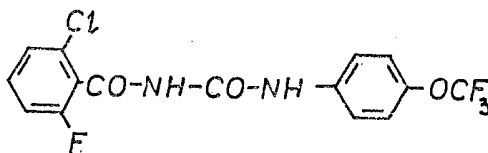
razitům (ektoparazitům), jako proti parazitujícím larvám dvoukřídlých.

Účinné látky podle vynálezu mají dobrou snášitelnost pro rostliny a příznivou toxicitu pro teplokrevné a hodí se k hubení škůdců, zejména hmyzu, svluškovitých a nematodů v zemědělství, lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálů, jakož i v oblasti hygieny. Zmíněné látky jsou účinné proti normálně citlivým a resistantním druhům, jakož i proti všem nebo jen jednotlivým vývojovým stádiím škůdců.

Insekticidní prostředky obsahující jako účinné látky N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny podle vynálezu jsou předmětem našeho souvisejícího československého patentového spisu č. 205 134 kde jsou rovněž uvedeny výsledky testů jejich insekticidní účinnosti, oblasti aplikace, způsoby aplikace apod.

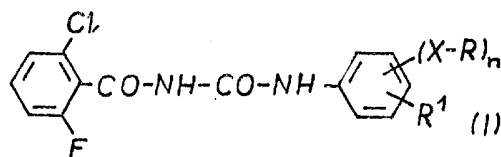
Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1



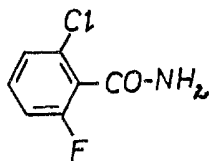
5,02 g (0,03 mol) 2-chlor-6-fluorbenzamidu se suspenduje v 50 ml suchého toluenu, k suspenzi se přidá roztok 6,1 g (0,03 mol) 4-trifluormethoxyfenylisokyanátu v 10 ml toluenu, reakční směs se 5 hodin vaří pod zpětným chladičem, načež se ochladí na teplotu místnosti. Vyloučený produkt se odsaje a překrystaluje se z toluenu. Takto získaný produkt taje při 178 °C a jeho čistota a identita potvrzují elementární analýza a NMR-spektrum. NMR-spektrum produktu identické se spektrem odpovídající sloučeniny připravené jiným postupem.

Analogickým způsobem se připraví rovněž produkty v dalších příkladech. V těchto příkladech nebyla prováděna optimalizace výtěžků, i když je v zásadě možná. Čistota a identifikace produktů byla zjišťována, resp. potvrzována elementární analýzou a NMR-spektroskopii. Získané produkty jsou shrnuty do následujícího přehledu:

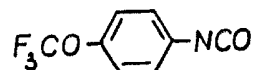


příklad číslo	R	R ¹	n	X	teplota tání [°C]
2	3-CF ₃	H	1	O	162
3	2-CF ₃	H	1	O	154
4	4-CF ₃	3-Cl	1	O	189
5	4-CF ₃	2-Cl	1	O	221
6	4-CHF ₂	H	1	O	173—174
7	3-CHF ₂	H	1	O	132
8	3,4-CHF ₂	H	1	O	195
9	4-CHF ₂	3-CF ₃	1	O	221
10	4-CF ₂ Cl	H	1	O	203
11	4-CF ₂ CHFCl	H	1	O	199
12	4-CF ₂ CHFCl	3-Cl	1	O	178
13	4-CF ₂ CHF ₂	3-Cl	1	O	176
14	3-CF ₂ CHF ₂	H	1	O	185
15	3-CF ₃	H	1	S	172
16	4-CF ₃	3-Cl	1	S	187
17	4-CF ₂ Cl	3-Cl	1	S	176
18	4-CF ₂ CHFCl	H	1	S	189
19	4-CF ₃	H	1	S	202

Příprava výchozích látek



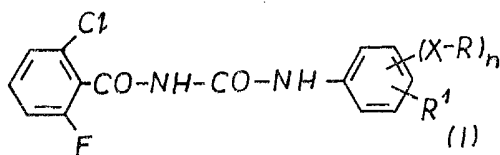
2-Chlor-6-fluorbenzamid se připraví postupem známým z literatury reakcí příslušného chloridu kyseliny s amoniakem. Produkt taje při 138 °C.



4-Trifluormethoxyfenylisokyanát se připraví postupem známým z literatury reakcí odpovídajícího anilinu s fosgenem. Produkt vře při 37 °C/133 Pa a má index lomu $n_D^{20} = 1,4600$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby N-fenyl-N'-(2-chlor-6-fluorbenzoyl)močoviny obecného vzorce I,



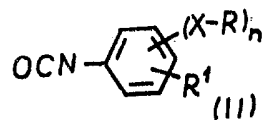
ve kterém

R znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R¹ představuje atom vodíku, atom halogenu nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

X znamená kyslík nebo síru a

n je číslo o hodnotě 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se substituované fenylisokyanáty obecného vzorce II,



ve kterém

R, R¹, X a n mají shora uvedený význam, nechají reagovat s 2-chlor-6-fluorbenzamidem, popřípadě v přítomnosti ředidla.