

Umsetzungsprodukte von chlorierten Benzyl-chloriden und ihre Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel¹⁾

VON ZAKI EL-HEWEHI²⁾

Inhaltsübersicht

Neue Thiuronium- bzw. Pyridinium-Salze wurden durch die Umsetzung von chlorierten Benzyl-chloriden mit Thioharnstoff bzw. Pyridin hergestellt und auf ihre biologische Wirksamkeit geprüft.

Bekanntlich besitzen Thioharnstoff und seine N-Derivate mannigfaltige biocide Eigenschaften³⁾. So wirkt Thioharnstoff toxisch gegen Fliegenlarven (*Lucilia sericata*)⁴⁾, während N,N'-Diphenyl-thioharnstoff gegen Kartoffelkäfer, Küchenschaben, Ameisen und Bettwanzen wirksam ist⁵⁾. Ferner zeichnet sich α -Naphthyl-thioharnstoff (ANTU) durch eine hervorragende rodenticide Wirkung aus. Einige N-Thioharnstoff-Derivate bewirken eine pflanzenhormonähnliche Wachstumssteigerung und werden daher für Unkrautbekämpfung empfohlen⁶⁾. In der Literatur wurde ferner die Anwendung von Thioharnstoff als Entblätterer bei Baumwollkulturen⁷⁾ und als Fungicid bei Orangen⁸⁾ erwähnt.

Durch die Umsetzung von Thioharnstoff mit halogenierten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen und araliphatischen Reihen entstehen S-Thioharnstoff-Derivate, die sogenannten Thiuronium-Salze. Viele Thiuronium-Salze üben eine starke baktericide und fungicide Wirkung

¹⁾ Vgl. Z. EL-HEWEHI u. F. RUNGE, *Wiss. Z. Univ. Halle* **1959**, 1013—1024; dort auch frühere Literatur.

²⁾ Jetzige Adresse: Biologisches Institut der VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Krs. Bitterfeld).

³⁾ D. C. SCHROEDER, *Chem. Rev.* **55**, 181—228 (1955).

⁴⁾ W. M. HOSKINS u. a., *J. econ. Entomol.* **33**, 875—881 (1940).

⁵⁾ U.S.A. Pat. 1734519.

⁶⁾ Farbenfabriken Bayer, DAS 1064284 (1959).

⁷⁾ I. P. TSUKERVANIK u. a., *C. A.* **52**, 18 993 c (1958).

⁸⁾ L. VIGNOLI u. a., *Chem. Zbl.* **1948**, 9039.

aus⁹⁾. Einige wurden als Insekticide¹⁰⁾, Rodenticide¹¹⁾, Mottenschutzmittel¹²⁾ und Herbicide vorgeschlagen.

Die Chlormethylierung von *o*-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol erfolgte durch die Einwirkung von überschüssigem Chlormethyläther in Gegenwart von Oleum. Bei der Anwendung der berechneten Mengen an Chlormethyläther entstanden hauptsächlich die entsprechenden Diphenylmethan-Derivate.

In den orientierenden Versuchen zeigte 2,4,5-Trichlorbenzyl-thiuronium-chlorid ausgezeichnete fungicide Eigenschaften.

Beschreibung der Versuche

Benzyl-thiuronium-2,4,5-trichlorbenzolsulfonat

10,13 g (0,05 Mol) Benzyl-thiuronium-chlorid wurden in 50 cm³ warmem Wasser gelöst und mit einer schwach angesäuerten warmen Lösung von 14,2 g (0,05 Mol) 2,4,5-trichlorbenzolsulfonsaurem Natrium in 100 cm³ Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 15,7 g (73% d. Th.). Farblose Prismen aus Äthanol; Schmp. 188°.

$C_{14}H_{13}Cl_3N_2O_3S_2$ (427,8) ber.: N 6,56; S 14,9;
gef.: N 6,60; S 13,5.

p-Chlorbenzyl-thiuronium-2,4,5-trichlorbenzolsulfonat

Wurde aus *p*-Chlorbenzyl-thiuronium-chlorid¹³⁾ wie vorher beschrieben hergestellt. Feine Nadeln aus Äthanol + Äther; Schmp. 203°.

$C_{14}H_{12}Cl_4N_2O_3S_2$ (462,1) ber.: C 36,37; H 2,61; N 6,05; S 13,87;
gef.: C 37,17; H 2,85; N 6,18; S 13,90.

Blei-p-chlorbenzyl-mercaptid

32,3 g (0,085 Mol) Bleiacetat wurden in 300 cm³ Äthanol in der Wärme gelöst, mit einer Lösung von 26,8 g (0,169 Mol) *p*-Chlorbenzylmercaptan in 100 cm³ Äthanol langsam versetzt und 2 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit heißem Äthanol und anschließend mit Äther gewaschen. Schmutziggelbes Pulver vom Schmp. 174–175°, das in Aceton, Äther und Benzol unlöslich ist. Ausbeute 40 g (91% d. Th.).

3,4-Dichlorbenzyl-chlorid

280 g (3,47 Mol) Chlormethyläther wurden bei 0° unter kräftigem Rühren zu 890 g rauchender Schwefelsäure (D:1,865) zutropft. Danach wurden langsam 200 g (1,36 Mol) *o*-Dichlorbenzol zugesetzt, wobei die Lösung eine dunkelrote Färbung annahm. Nach beendeter Zugabe des Dichlorbenzols wurde 1 Stunde bei 0° und anschließend 12 Stunden

⁹⁾ Shell Development Co. U.S.A. Pat. 2768110 (1956); Chemische Werke Albert, Wiesbaden DAS 1075372 (1960).

¹⁰⁾ Farbenfabriken Bayer D.B.P. 955055 (1956); Armour u. Co. E. P. 768067 (1957).

¹¹⁾ E. BELLACK u. J. B. DE WILT, C. A. **49**, 3463 b (1955).

¹²⁾ J. G. Farbenindustrie D.R.P. 522824 (1931).

¹³⁾ Z. EL-HEWEHI, Chem. Ber. **91**, 2043 (1958).

bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroform-Schicht mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Farbloses Öl vom Sdp.₁₆ 138–150°; D_{20} : 1,4176; n_D^{24} : 1,577. Ausbeute 30 g (11,2% d. Th.).

3,4-Dichlorbenzyl-thiuronium-chlorid

19,5 g (0,1 Mol) 3,4-Dichlorbenzyl-chlorid wurden in 100 cm³ Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 7,6 g (0,1 Mol) Thioharnstoff in 150 cm³ Äthanol versetzt und die Lösung 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Äther versetzt, wobei das Thiuronium-Salz kristallin ausschied. Ausbeute 78% d. Th. Farblose Prismen aus Wasser + konz. Salzsäure. Schmp. 210° (u. Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$ (271,6) ber.: Cl 39,1; N 10,30; S 11,8;
gef.: Cl 39,1; N 10,96; S 11,6.

3,4-Dichlorbenzyl-thiuronium-pikrat

Durch das Zusammenbringen der berechneten Mengen 3,4-Dichlorbenzyl-thiuronium-chlorid und Pikrinsäure in äthanolischer Lösung. Gelbe Prismen aus Aceton + Leichtbenzin; Schmp. 180° (u. Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_7\text{S}$ (464,3) ber.: N 15,09; S 6,9;
gef.: N 15,98; S 7,0.

2,4,5-Trichlorbenzyl-chlorid¹⁴⁾

Wurde aus techn. 1,2,4-Trichlorbenzol (250 g) nach der gleichen Vorschrift für 3,4-Dichlorbenzyl-chlorid hergestellt. Da bei 0° 1,2,4-Trichlorbenzol auskristallisiert, war eine intensivere Rührung erforderlich, damit sich keine größeren Klumpen bilden.

Farbloses Öl vom Sdp.₁₃ 143–154°; D_{20} : 1,5241; n_D^{23} : 1,5915. Die Ausbeute betrug 60 g (18,9% d. Th.).

Bei der Anwendung der theoretischen Mengen an Chlormethyläther, entstand statt des Trichlorbenzyl-chlorids, Bis-[2,4,5-trichlorphenyl]-methan; Sdp.₁₃ 180°; farblose Prismen aus Aceton, die bei 128–130° schmolzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_6$ (375,0) ber.: Cl 56,7; gef.: Cl 56,3.

2,4,5-Trichlorbenzyl-pyridinium-chlorid

23 g (0,1 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzyl-chlorid wurden in 100 cm³ abs. Äther gelöst und die auf 0° gekühlte Lösung mit einer Lösung von 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin in 100 cm³ abs. Äther versetzt. Nach über Nacht Stehen wurde der Äther im Vakuum entfernt und der gallertartige Niederschlag aus Äthanol + Äther umkristallisiert. Weißes Pulver vom Schmp. 206–208° (u. Zers.). Ausbeute 2,1 g (6,8% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}$ (309,1) ber.: N 4,52; gef.: N 4,50.

2,4,5-Trichlorbenzyl-5-(3-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-thion)sulfid

9,2 g (0,04 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzylchlorid wurden in 100 cm³ Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 10,6 g (0,04 Mol) des Kalium-Salzes von 5-Mercapto-3-phenyl-1,3,4-

¹⁴⁾ Vgl. H.-G. KREY, Diplomarbeit, Rostock (1952).

thiadiazol-2-thion¹⁵⁾ versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 10,9 g (65% d. Th.). Citronengelbe Prismen vom Schmp. 182°.

$C_{13}H_9Cl_3N_2S_3$ (419,8) ber.: N 6,66; gef.: N 7,11.

2,4,5-Trichlorbenzyl-thiuronium-chlorid

57,5 g (0,25 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzylchlorid wurden in 100 cm³ Äthanol gelöst, mit 19 g (0,25 Mol) Thioharnstoff versetzt und die Mischung 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 76 g (99,3% d. Th.). Farblose Prismen aus Äthanol, Schmp. 243° (u. Zers.).

$C_8H_8Cl_4N_2S$ (306,1) ber.: C 31,39; H 2,64; N 9,14; S 10,45;
gef.: C 31,95; H 2,50; N 9,07; S 10,10.

2,4,5-Trichlorbenzyl-thiuronium-pikrat

Durch Umsetzung des Thiuronium-chlorids mit Pikrinsäure in äthanolischer Lösung Kanariengelbe Nadelchen aus Äthanol vom Schmp. 214° (u. Zers.).

$C_{14}H_{10}Cl_3N_5O_7S$ (498,7) ber.: N 14,05; S 6,4;
gef.: N 13,67; S 7,9.

2,4,5-Trichlorbenzyl-thiuronium-2,4,5-trichlorbenzolsulfonat

Wurde wie vorher beschrieben hergestellt. Farblose Prismen aus wäßrigem Äthanol, die bei 212—213° schmolzen.

$C_{14}H_{10}Cl_6N_2O_3S_2$ (531,2) ber.: C 31,64; H 1,90; N 5,27; S 12,06;
gef.: C 32,20; H 1,82; N 5,17; S 11,70.

2,4,5-Trichlorbenzylsulfonsaures Natrium

50 g 2,4,5-Trichlorbenzylchlorid wurden mit einer Lösung von 90 g Natriumsulfit in 200 cm³ Wasser 70 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das kristalline 2,4,5-trichlorbenzylsulfonsaure Natrium abgesaugt, mit wenig Wasser anschließend mit Aceton gewaschen und getrocknet. Schmp. 330—335°. Ausbeute 37 g (57% d. Th.).

a) Benzyl-thiuronium-2,4,5-trichlorbenzylsulfonat

Durch Zusammenbringen der äquivalenten Mengen Benzyl-thiuronium-chlorid und 2,4,5-trichlorbenzylsulfonsaures Natrium in warmen äthanolischen Lösungen. Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 180°.

$C_{15}H_{15}Cl_3N_2O_3S_2$ (441,8) ber.: C 40,78; H 3,44; N 6,33; S 14,5;
gef.: C 40,95; H 3,39; N 7,39; S 14,5.

b) p-Chlorbenzyl-thiuronium-2,4,5-trichlorbenzylsulfonat

Aus p-Chlorbenzyl-thiuronium-chlorid und 2,4,5-trichlorbenzylsulfonsaurem Natrium. Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 207—209°.

$C_{15}H_{14}Cl_4N_2O_3S_2$ (475,3) ber.: C 37,91; H 2,96; N 5,89; S 13,2;
gef.: C 37,92; H 3,03; N 6,69; S 13,2.

¹⁵⁾ M. BUSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2510 (1894).

c) 2,4,5-Trichlorbenzyl-thiuronium-2,4,5-trichlorbenzylsulfonat

Aus 2,4,5-Trichlorbenzyl-thiuronium-chlorid und 2,4,5-trichlorbenzylsulfonsaurem Natrium. Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 206—207°.

$C_{15}H_{12}Cl_6N_2O_3S_2$ (545,2) ber.: C 33,05; H 2,21; S 11,7;
gef.: C 33,30; H 2,62; S 11,8.

Biozide Eigenschaften

A = Akarizid, B = Bakterizid, F = Fungizid, H = Herbizid, I = Insektizid, M = gegen Motten, (—) keine Wirkung, (+) wirksam

	A	B	F	H	I	M
						+
	—	—	—	—		—
		+	+	—		+
		+	+	—		
	—					
				—	+	
				—		+

2,4,5-Trichlorbenzylmercaptan

17,6 g (0,057 Mol) Trichlorbenzyl-thiuronium-chlorid wurden in einer Lösung von 4,55 g (0,114 Mol) NaOH in 40 cm³ Wasser versetzt und 3 Stunden in einer N₂-Atmosphäre unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. HCl angesäuert, dabei schied sich ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Der ätherische Extrakt wurde neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende Mercaptan wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Sdp. 178°, D₂₀ = 1,473. Die Ausbeute betrug 9 g (69% d. Th.).

D-Glucose-bis-(2,4,5-trichlorbenzylmercaptan)

3,5 g D-Glucose und 5 g 2,4,5-Trichlorbenzylmercaptan wurden in 100 cm³ Dioxan gelöst und die Lösung mit HCl-Gas gesättigt. Nach 10stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde Dioxan im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde die zähe Masse aus Essigester + Leichtbenzin umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 102°.

C₂₀H₂₀Cl₆O₅S₂ (617,3) ber.: C 38,91; H 3,27;
gef.: C 38,57; H 2,08.

Bis-(2,4,5-Trichlorbenzyl)-trithiocarbonat

17,6 g (0,057 Mol) Trichlorbenzylmercaptan wurden in einer Lösung von 4,55 g (0,114 Mol) NaOH in 40 cm³ Eis-Wasser gelöst und portionsweise 4,25 g (0,038 Mol) Thiophosgen unter kräftigem Schütteln zugegeben. Nach 2 Stunden Schütteln wurde das schmierige gelbe Produkt abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 12 g (60% d. Th.). Zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 121°.

C₁₅H₈Cl₆S₃ (497,2) ber.: C 36,24; H 1,61; Cl 42,8; S 19,3;
gef.: C 36,21; H 2,03; Cl 42,5; S 19,7.

Der Autor möchte an dieser Stelle Herrn Professor Dr. F. RUNGE, Direktor des Instituts für Technische Chemie, für die Unterstützung dieser Arbeit seinen herzlichen Dank aussprechen.

Halle/Saale, Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juni 1961.