



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 000 365
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 78100290.2

⑮ Int. Cl.2: C07C157/14, A01N9/12

⑭ Anmeldetag: 30.06.78

⑯ Priorität: 07.07.77 DE 2730620

⑰ Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090
Leverkusen 1 (DE)

⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.01.79
Patentblatt 79/2

⑳ Erfinder: Enders, Edgar, Dr., René-Bohn-Strasse 16,
D-5000 Köln (DE)
Stendel, Wilhelm, Dr., In den Birken 55, D-5600
Wuppertal (DE)
Hammann, Ingeborg, Dr., Belfortstrasse 9, D-5000
Köln (DE)
Behrenz, Wolfgang, Dr., Untergruendemich 14, D-5063
Overath (DE)

㉑ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL

㉒ Neue N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Mittel zur
Bekämpfung von tierischen und pflanzlichen Schädlingen.

㉓ Die vorliegende Erfindung betrifft neue N-Aryl-N'-
alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstel-
lung sowie ihre Verwendung als Mittel zur Bekämpfung
von tierischen und pflanzlichen Schädlingen, insbesondere
als Ektoparasitizide, Insektizide und Akarizide.

EP 0 000 365 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich Er/kl
Patente, Marken und Lizenzen

Neue N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe, Verfahren
zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Mittel
zur Bekämpfung von tierischen und pflanzlichen Schäd-
lingen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Mittel zur Bekämpfung von tierischen und pflanzlichen Schädlingen, insbesondere als Ektoparasitizide, Insektizide und Akarizide.

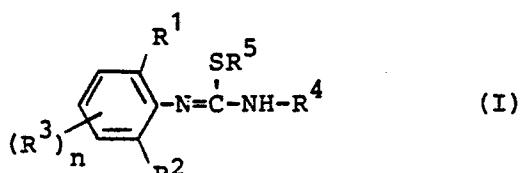
Es ist bereits bekannt geworden, daß N-Aryl-N',N'-di-alkyl-thioharnstoffe als Ektoparasitizide, insbesondere als Tickizide gegen Zecken der Gattung *Boophilus*, wirksam sind (siehe dazu Deutsche Offenlegungsschrift 2 337 122).

10 Im Vergleich mit den bekannten und chemisch verwandten Verbindungen zeigen die erfindungsgemäßen neuen N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe eine bessere Wirkung gegen Phosphorester-resistente Zecken der Gattung *Boophilus* sowie zusätzlich eine starke insektizide Wirkung

- 2 -

die den Vergleichsprodukten aus der Deutschen Offenlegungsschrift 2 337 122 fehlt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können außerdem in der Landwirtschaft vor allem gegen pflanzenschädigende Insekten und gegen Acariden eingesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß die neuen N-Aryl-N'-alkyl-S-alkylisothioharnstoffe der allgemeinen Formel

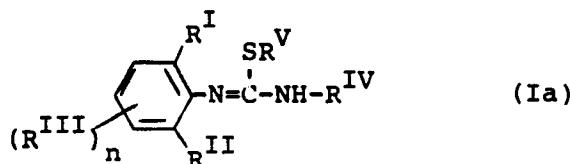


in welcher

- 10 R^1 für Alkyl oder Cycloalkyl,
 R^2 für Alkyl mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen oder
 für Cycloalkyl,
 R^3 die Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und
 R^4 für Alkyl, Cycloalkyl oder Halogen,
 n für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht
 und R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
 gegebenenfalls substituiertes Alkenyl
 oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht
 R^5 und R^5 für Alkyl, Alkenyl oder Cycloalkyl steht,
 und deren Salze, eine starke Wirkung gegenüber tierischen
 und pflanzlichen Schädlingen, insbesondere eine ektoparasitizide, insektizide und akarizide Wirkung aufweisen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel

- 3 -



in welcher

R^I für Alkyl (C₁-C₆) oder Cycloalkyl (C₄-C₇),R^{II} für Alkyl (C₁-C₆) oder Cycloalkyl (C₄-C₇)

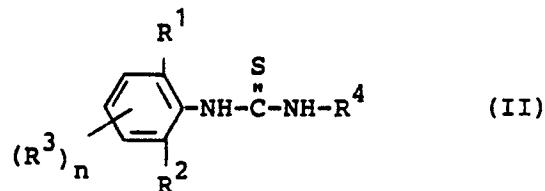
5 steht,

die Reste R^{III} gleich oder verschieden sein können undfür Alkyl (C₁-C₇), Halogen, Cycloalkyl (C₄-C₇)
stehen

und n für 0, 1 oder 2 steht,

10 R^{IV} für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl
(C₄-C₇), Cycloalkenyl (C₅-C₇) oder Trifluor-
methyl substituiertes Alkyl (C₁-C₁₄) oder für
gegebenenfalls durch Halogen und/oder CF₃ ein-
oder mehrfach substituiertes Alkenyl (C₃-C₁₂)15 steht oder für gegebenenfalls durch Alkyl (C₁-C₄),
Halogen und/oder CF₃ ein- oder mehrfach substi-
tuiertes Cycloalkyl (C₃-C₁₀) steht,und R^V für Alkyl (C₁-C₆), Alkenyl (C₃-C₆) oder Cyclo-
alkyl (C₃-C₆) steht,20 und deren Salze
eine starke Wirkung gegenüber tierischen und pflanzlichen
Schädlingen, insbesondere eine ektoparazitizide, insekti-
zide und akarizide Wirkung besitzen.Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen N-Aryl-N'-
25 alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe der Formel (I) erhält,
wenn man Thioharnstoffe der Formel

- 4 -



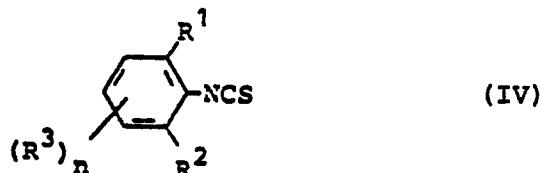
in welcher R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

5 R^5-X (III) umsetzt,

wobei R^5 die oben angegebene Bedeutung besitzt und X einen anionisch abspaltbaren Rest bedeutet.

Die als Ausgangsprodukte einzusetzenden und ebenfalls neuen Thioharnstoffe der Formel (II) können erhalten
10 werden, wenn man

a) Arylisothiocyanate der Formel



mit Alkylaminen der Formel

H_2N-R^4 (V)

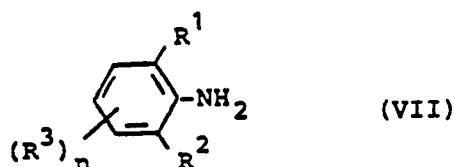
15 oder alternativ

b) Alkylisothiocyanate der Formel

- 5 -



mit Arylaminen der Formel



umgesetzt, wobei

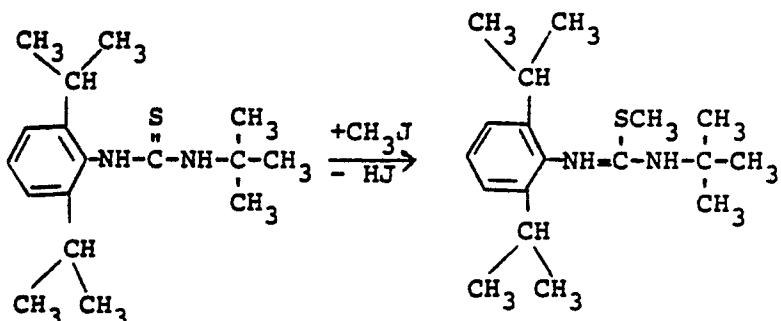
5 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und n in den Formeln (IV) bis (VII)
jeweils die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen neuen
10 N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe eine stärker
ausgeprägte ektoparasitizide Wirkung als die N-Aryl-N',N'-
dialkyl-thioharnstoffe aus der Deutschen Offenlegungsschrift 2 337 122 sowie zusätzlich eine insektizide
Wirkung sowie eine Wirkung gegen Milben, welche den Verbindungen aus der Deutschen Offenlegungsschrift 2 337 122
15 fehlt.

Die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen
stellt somit eine Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff und Methyljodid als Ausgangsverbindungen,
20 so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:

- 6 -



Wie durch Vergleich von Formel (Ia) mit der Formel (I) zu ersehen ist, steht Alkyl R^1 vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Weiterhin steht Cycloalkyl R^1 und R^2 vorzugsweise für Cycloalkyl mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen. An Alkylreste R^1 und Cycloalkylrest R^1 und R^2 seien beispielhaft genannt:

5 Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl-(2), Pentyl-(3), tert.-Pentyl,

10 Cyclopentyl, Hexyl-(2), Hexyl-(3), Cyclohexyl, Cycloheptyl.

Alkyl R^2 steht vorzugsweise für Alkyl mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, genannt seien beispielhaft: Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl.

15 Alkyl R^3 steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen.

Cycloalkyl R^3 steht vorzugsweise für Cycloalkyl mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen.

20 An individuellen Alkylresten R^3 sowie Cycloalkylresten R^3 seien beispielhaft genannt:

Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl,
Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Pentyl-(2), Pentyl-(3),
2-Methyl-butyl, 3-Methyl-butyl, 2,2-Dimethylpropyl,
tert.-Pentyl, n-Hexyl, Hexyl-(2), Hexyl-(3), 2,3-Di-
5 methyl-butyl, 2-Methyl-pentyl, 2,3-Dimethyl-butyl-(2),
n-Heptyl, 1,1-Diäthyl-propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl,
1-Methyl-cyclopentyl, Cycloheptyl, Cyclohexyl, 1-Me-
thyl-cyclohexyl. An Halogen R³ seien vorzugsweise ge-
nannt: Fluor, Chlor und Brom.

10 Der Rest R⁴ kann für gegebenenfalls substituiertes Alkyl ste-
hen und enthält vorzugsweise 1 bis 14, insbesondere 1 bis 10
Kohlenstoffatome. Beispielhaft seien folgende gegebenenfalls
substituierte Reste genannt:

15 Methyl, Äthyl, Propyl,
Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Isopropyl,
sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, 2-Methyl-butyl, 3-
Methyl-butyl, tert.-Pentyl, Pentyl-(2), 3-Methyl-butyl-(2),
2,3-Dimethyl-butyl-(2), 2,3,3-Trimethyl-butyl-(2), 2,2-
Dimethyl-propyl-(1), 2-Methyl-butyl-(2), 4,4-Dimethyl-
20 pentyl-(2), 2,4,4-Trimethyl-pentyl-(2), Hexyl-(2), Hexyl-(3).

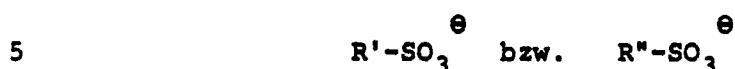
Gegebenenfalls substituiertes Alkenyl R⁴ enthält vorzugs-
weise 2 bis 12, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatome.
Beispielhaft seien die folgenden, gegebenenfalls noch wei-
ter substituierten Reste genannt:

- 8 -

Allyl, Crotyl, 1-Methyl-allyl, 1,1-Dimethyl-allyl,
3,3-Dimethylallyl, 3-Hexyl-allyl.

- Gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl ⁴ enthält vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispielhaft 5 seien die gegebenenfalls noch weiter substituierten folgenden Reste genannt:
- Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1-Methyl-cyclopropyl, Cyclopenten-(1)-yl-(3), Cyclopenten-(1)-yl-(4), Cyclohexen-(1)-yl-(3), 1-Methyl-cyclopentyl-(1), 10 1-Methyl-cyclohexyl-(1), 2-Methyl-cyclohexyl, 3-Methyl-cyclohexyl, 4-Methyl-cyclohexyl, 2,3-, 2,6-, 2,5- oder 3,5-Dimethyl-cyclohexyl, 3,5-Bis-trifluormethyl-cyclohexyl, 2-, 3- oder 4-Trifluormethyl-cyclohexyl, 4-Methyl-3-trifluormethyl-cyclohexyl, 4-Äthyl-cyclohexyl, 15 2-Äthyl-cyclohexyl, 4-Isopropyl-cyclohexyl, 2-Sec.-butyl-cyclohexyl, Norbornyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl, Bornyl, Isobornyl, Dekahydronaphthyl-(1), Adamantyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl.
- Der Rest ⁵ steht vorzugsweise für Alkyl-(C₁-C₆), 20 Alkenyl-(C₃-C₆) oder Cycloalkyl-(C₃-C₆). Beispieleweise seien genannt: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Hexyl, Allyl, Crotyl, Methallyl, Buten-(3)-yl-(1), Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl.
- 25 n steht vorzugsweise für 0, 1 oder 2.

Als anionisch abspaltbarer Rest X der allgemeinen Formel (III) steht vorzugsweise Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Jod bzw. eine Alkylsulfonyloxygruppe oder eine Arylsulfonyloxygruppe der Formeln



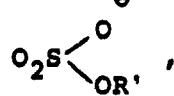
in welcher

R' für Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

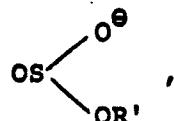
R" für Aryl mit vorzugsweise 6 oder 10 Kohlenstoffatomen steht.

• 100 •

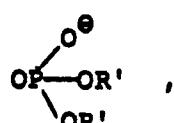
Weiterhin steht X vorzugsweise für einen Schwefelsäure-alkylester-Rest der Formel



für einen Schwefigsäurealkylester-Rest der Formel



oder für einen Phosphorsäurealkylester-Rest der Formel



- 10 -

wobei die Reste R' vorzugsweise die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Als Beispiele für N-(2,6-Dialkyl-phenyl)-N'-alkyl-thioharnstoffe der allgemeinen Formel (II), die für das erfundungsgemäße Verfahren als Ausgangsverbindungen dienen, seien die folgenden aufgeführt:

	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff; F: 103-105°C
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-äthyl-thioharnstoff; F: 72-73°C
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff; F: 58-60°C
10	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff; F: 41-43°C
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff; F: 68-70°C
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff; F: 87-89°C
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff; (F<30°C)
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff; F: 102-105°C
15	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-heptyl-thioharnstoff; (F<30°C)
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-oktyl-thioharnstoff
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-decyl-thioharnstoff
	N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-dodecyl-thioharnstoff
	N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff;
20	F: 97-100°C
	N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-äthyl-thioharnstoff
	N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff
	N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff; F: 81
	(F < 30°C)

- 11 -

- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff;
F: 60-61°C
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff;
F: 106-107°C
- 5 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,2-dimethyl-butyl)-
thioharnstoff
- 10 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,3-dimethyl-butyl)-
thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,2,3-trimethyl-butyl)-
thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,3,3-trimethyl-butyl)-
thioharnstoff
- 15 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,2,3,3-tetramethyl-butyl)-
thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3-Methyl-pentyl)-thio-
harnstoff
- 20 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2-isopropyl-butyl)-
thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,4,4-trimethyl-pentyl)-
thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,2,4,4-Tetramethyl-pentyl)-
thioharnstoff
- 25 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-allyl-thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
F: 86-88°C
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-crotyl-thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3,3-dimethyl-allyl)-
thioharnstoff
- 30 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,3-dimethyl-allyl)-
thioharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(buten-(3)-yl-(1))-
thioharnstoff

- 12 -

- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2,2-dimethyl-buten-(3)-yl-
 (1)-thioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3-isopropyl-allyl)-
 thioharnstoff
- 5 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3-tert.-butyl-allyl)-
 thioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3-hexyl-allyl)-thio-
 harnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-methyl-
 10 thioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(cyclopentyl-methyl)-
 thioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(cyclopenten-(1)-yl-(1)-
 methyl)-thioharnstoff
- 15 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-thioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(cyclohexen-(3)-yl-(1)-
 methyl)-thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(2,3-dimethyl-butyl)-thioharnstoff
- 20 N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(2,2,3-trimethyl-butyl)-thioharn-
 stoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(3-methyl-pentyl)-thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(2,2,4,4-tetramethyl-pentyl)-
 thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(3,3-dimethyl-allyl)-thioharnstoff
- 25 N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(2,3-dimethyl-allyl)-thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(cyclopentyl-methyl)-thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-(cyclohexyl-methyl)-thioharnstoff
- N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff

- 13 -

- N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 F: 102-104°C
 N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff
 5 N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 F: 105-106°C
 N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3-methyl-butyl)-thio-
 harnstoff
 N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(2-äthyl-butyl)-
 10 thioharnstoff
 N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
 F: 108-110°C
 N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff
 N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 15 N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-penten-(4)-yl-(1)-
 thioharnstoff
 N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-methyl-
 thioharnstoff
 20 N-(3,4-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 N-(3,4-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 N-(3,4-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff
 N-(3,4-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff
 25 N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
 F: 108:111°C
 N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 F: 106-110°C
 N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3-methyl-pentyl)-
 30 thioharnstoff

- N-(3-Chlor-4-methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharn-
 stoff
 N-(3-Chlor-4-methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thio-
 harnstoff
 5 N-(3-Chlor-4-methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thio-
 harnstoff

 N-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 N-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff

 N-(2,3,4,6-Tetramethyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
 10 N-(2,3,4,6-Tetramethyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff

 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff F: 167-168°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-äthyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff F: 106-107°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff F: 99-103°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 15 F: 108-112°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(3-methyl-butyl)-thioharnstoff
 F: 64-68°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff F: 76-83°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 20 F: 150-155°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 F: 93-95°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-dodecyl-thioharnstoff
 25 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2-äthyl-butyl)-thioharnstoff
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(3,3-dimethyl-butyl)-thio-
 harnstoff
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2,3-dimethyl-butyl)-thio-
 harnstoff

- 15 -

- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2,2,3-trimethyl-butyl)-thio-
harnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2,4,4-trimethyl-pentyl)-thio-
harnstoff
- 5 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2,3,3-trimethyl-allyl)-thio-
harnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(cyclopentyl-methyl)-thio-
harnstoff
- N-(2-Aethyl-6-isobutyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
10 F: 105-106°C
- N-(2-Aethyl-6-isobutyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
- N-(2-Aethyl-6-isobutyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
- N-(2-Aethyl-6-isobutyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
- N-(2-Methyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
15
- N-(2-Methyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
- N-(2-Methyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
- N-(2-Methyl-6-äthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
- N-(2-Methyl-6-äthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
- N-(2-Methyl-6-äthyl-phenyl)-N'-(3,3-dimethyl-butyl)-
20 thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-äthyl-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff F: 85-87°C
- N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
- 25 N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
F: 83-85°C
- N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-allyl-thioharnstoff F: 83-86°C
- N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-methylallyl-thioharnstoff
F: 69-72°C
- 30 N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
F: 88-90°C

- 16 -

N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-octyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-decyl-thioharnstoff
 5 N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-(2-*ä*thyl-butyl)-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-(3,3-dimethyl-butyl)-thio-
 harnstoff
 N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-(2-methyl-pentyl)-thio-
 harnstoff
 10 N-(2,6-Di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-(2,3,3-trimethyl)-allyl-
 thioharnstoff

N-(2-Methyl-6-*sek*-butyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff
 N-(2-*ä*thyl-6-*sek*-butyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 N-(2-Isopropyl-6-*sek*-butyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 15 N-(4-Methyl-2,6-di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-isobutyl-thio-
 harnstoff F: 98-102°C
 N-(4.Methyl-2,6-di-*sek*-butyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
 F: 97-100°C

N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff
 20 N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-(cyclopropyl-methyl)-
 25 thioharnstoff
 N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff

 N-(2-*ä*thyl-6-cyclopentyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff

 N-(2-Methyl-6-*tert*-butyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 N-(2-Methyl-6-*tert*-butyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff

- 17 -

- N-(2-Methyl-6-tert.-butyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 N-(2-Methyl-6-tert.-butyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff
- N-(2-Methyl-4,6-di-tert.-butyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff
 N-(2-Methyl-4,6-di-tert.-butyl-phenyl)-N'-isobutyl-thio-
 5 harnstoff
 N-(2-Methyl-4,6-di-tert.-butyl-phenyl)-N'-methallyl-thio-
 harnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff
 N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff
 10 F: 125-127°C
 N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
 F: 126-129°C
 N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 F: 150-153°C
- 15 N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
 N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff
- N-(4-Ethyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
 N-(4-Ethyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
- 20 N-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff
 N-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
 N-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)-N'-allyl-thioharnstoff
 N-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
 F: 115-118°C
- 25 N-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)-N'-(3-methyl-pentyl)-thioharn-
 stoff
 N-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)-N'-(2-methyl-pentyl)-thioharnstoff
 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff

- 18 -

N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-neopentyl-thiobenzstoff

N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff

N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff

N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff

- N-(4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-n-hexyl-thioharnstoff;
81 (F<30°C)
- N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff
F: 121-122°C
- 5 N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
F: 81-83°C
- N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-n-pentyl-thioharn-
stoff, 81 (F<30°C)
- N-(2-Methyl-4,6-di-tert.-butyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharn-
stoff F: 157-160°C
- 10 N-(2-Methyl-4,6-di-tert.-butyl-phenyl)-N'-neopentyl-thio-
harnstoff F: 157-159°C
- N-(4-Methyl-2,6-di-cyclopentyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
F: 151-153°C
- 15 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 135 - 137°C
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
F: 134 - 135°C
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(1,1,2,2-tetramethyl-propyl)-
thioharnstoff F: 161 - 162°C
- 20 N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 98 - 100°C
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
F: 85 - 87°C
- 25 N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
F: 116 - 118°C
- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 115 - 117°C
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-thioharnstoff
F: 108 - 110°C
- 30

- 20 -

- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-sek.-butyl-thioharnstoff
F: 78 - 80°C
- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-isopropyl-thioharnstoff
F: 108 - 111°C
- 5 N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-sek.-butyl-thioharnstoff
F: 103 - 105°C
- N-(2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 130 - 132°C
- N-(2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
10 F: 105 - 107°C
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 121 - 123°C
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
F: 98 - 101°C
- 15 N-(2-Methyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 94 - 96°C
- N-(2-Methyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
F: 78 - 81°C
- N-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
- 20 N-(2,6-Diäthyl-3-methyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-3,5-dimethyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
- N-(2,6-Diäthyl-3,5-dimethyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-isopropyl-phenyl)-N'-[3-methyl-butyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[pentyl-(2)]-thioharnstoff
- 25 N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[hexyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[pentyl-(3)]-thioharnstoff

- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[4-methyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[2-methyl-pentyl-(3)]-thioharnstoff
- 5 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[pentyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[hexyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[3-methyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[pentyl-(3)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[2,2-dimethyl-pentyl-(3)]-thioharnstoff
- 10 N-(2-Methyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 96-99°C
- N-(2-Isopropyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 121-123°C
- 15 N-(2-Isopropyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
F: 51 - 53°C
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[1-cyclopentyl-methyl]-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[2-methyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
- 20 N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[2-methyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-[2-methyl-hexyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-[2-methyl-octyl-(2)]-thioharnstoff
- 25 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[2-methyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-[2-methyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
- N-(2,6-Diethyl-3-chlor-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
- N-(2-Methyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
F: 74 - 76°C

N-(2,6-Di-cyclopentyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
 N-(2-Äthyl-4-methyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thio-
 harnstoff
 N-(2,4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thio-
 harnstoff
 5 N-[2,6-Di-pentyl-(2)-phenyl]-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
 N-(2,4-Dimethyl-6-cyclohexyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Diisopropyl-4-chlorphenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
 N-(2,5-Dimethyl-6-Äthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
 10 N-(2,5-Dimethyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff
 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-[2-methyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-[2-Äthyl-pentyl-(2)]-thioharnstoff
 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-[2-methyl-hexyl-(2)]-thioharnstoff
 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-[decyl-(5)]-thioharnstoff
 15 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-[1,1,2,2-tetramethyl-propyl]-thioharn-
 stoff
 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-[2,4-dimethyl-pentyl-(3)]-thioharnstoff
 N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-[2,2-dimethyl-pentyl-(3)]-thioharnstoff
 N-(2-Methyl-6-Äthyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff
 20 " " -N'-cyclopentyl-thioharnstoff
 " " -N'-cyclohexyl-thioharnstoff
 " " -N'-cycloheptyl-thioharnstoff
 N-(2,4-Dimethyl-6-Äthyl-phenyl)-N'-)3-methyl-cyclohexyl)-
 25 thioharnstoff
 N-(2,6-DiÄthyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff;
 F: 111 - 113°C
 " " -N'-cyclobutyl-thioharnstoff
 " " -N'-cyclopentyl-thioharnstoff

			N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N'-(1-methyl-cyclopentyl)-thioharn-
			stoff; F: 86 - 88°C
	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-(2-methyl-cyclohexyl)-thioharn-
5			stoff; 81
	"	"	-N'-cycloheptyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-cyclooctyl-thioharnstoff
			N-(4-Methyl-2,6-diethyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharn-
			stoff; F: 113 - 115°C
10	"	"	-N'-cyclopentyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-(4-methyl-cyclohexyl)-
			thioharnstoff
	"	"	-N'-(3,3,5-trimethyl-cyclo-
			hexyl)-thioharnstoff
15	"	"	-N'-(2,6-diethyl-cyclohexyl)-
			thioharnstoff
			N-(2,4,6-Triethyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-cyclopentyl-thioharnstoff
20	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff;
			F: 97 - 99°C
	"	"	-N'-(3-trifluormethyl-cyclohexyl)-
			thioharnstoff; F: 52 - 55°C
	"	"	-N'-(4-trifluormethyl-cyclohexyl)-
			thioharnstoff
25	"	"	-N'-(3,5-bis-trifluormethyl-cyclo-
			hexyl)-thioharnstoff
	"	"	-N'-cyclopentyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-cyclooctyl-thioharnstoff
30	"	"	-N'-(2-norbornyl)-thioharnstoff
	"	"	-N'-(1-adamantyl)-thioharnstoff

N-(4-n-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff
 " " -N'-cyclohexyl-thioharnstoff
 " " -N'-(3-methyl-cyclohexyl)-
 5 " " thioharnstoff
 -N'-(4-methyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff
 " " -N'-(3-trifluormethyl-cyclo-
 hexyl)-thioharnstoff; ö1
 " " -N'-(4-trifluormethyl-cyclo-
 10 hexyl)-thioharnstoff; ö1
 -N'-(2,4-dimethyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff
 " " -N'-(4-äthyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff
 15 " " -N'-cyclopentyl-thioharnstoff
 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharn-
 stoff
 " " -N'-cyclohexyl-thioharnstoff;
 20 " " F: 120 - 123°C
 -N'-(3-trifluormethyl-cyclo-
 hexyl)-thioharnstoff;
 F: 127 - 140°C
 " " -N'-(2-norbornyl)-thioharn-
 stoff
 25 " " -N'-(dekahydronaphthyl-1)-
 thioharnstoff
 N-(4-n-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff
 " " -N'-cyclohexyl-thioharnstoff;
 30 " " ö1
 -N'-(3-methyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff; ö1

- 25 -

			N-(4-n-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(4-methyl-cyclohexyl)-thioharnstoff
	"	"	-N'-(4-äthyl-cyclohexyl)-thioharnstoff
5	"	"	-N'-(3-trifluormethyl-cyclohexyl)-thioharnstoff; Öl
	"	"	-N'-cycloheptyl-thioharnstoff
	N-(4-n-Pentyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff		
	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff
10	"	"	-N'-cycloheptyl-thioharnstoff
	N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff		
	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-(3-trifluormethyl-cyclohexyl)-thioharnstoff,
15	"	"	-N'-cycloheptyl-thioharnstoff
	N-(4-n-Hexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff		
	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff
	N-(4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff		
	"	"	-N'-cyclopropyl-thioharnstoff
20	"	"	-N'-(3-trifluormethyl-cyclohexyl)-thioharnstoff;
			F: 118 - 125°C
	N-(4-(1-Methyl-cyclohexyl)-2,6-diäthyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff		
25	N-(4-Cyclopentyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff		
	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-(cyclohexen-(2)-yl-thioharnstoff

- 26 -

N-(4-sec.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thio-
harnstoff

	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharn-
			stoff; F: 140°C
5	"	"	-N'-(2-methyl-cyclohexyl)-
	.		thioharnstoff; ö1
	"	"	-N'-(3-methyl-cyclohexyl)-
			thioharnstoff; ö1
	"	"	-N'-(4-methyl-cyclohexyl)-
10			thioharnstoff;
			F: 88 - 123°C
	"	"	-N'-(3-trifluormethyl-cyclo-
			hexyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-cycloheptyl-thioharn-
15			stoff
	"	"	-N'-(3,3,5-trimethyl-cyclo-
			hexyl-thioharnstoff;
			F: 58 - 80°C
			N-(Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff
20	"	"	-N'-cyclobutyl-thioharnstoff
	"	"	-N'-cyclopentyl-thioharnstoff;
			ö1
	"	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff;
			F: 41 - 44°C
25	"	"	-N'-(1-methyl-cyclopentyl)-
			thioharnstoff; F: 73 - 74°C
	"	"	-N'-(2-methyl-cyclohexyl)-
			thioharnstoff; Harz
	"	"	-N'-(3-methyl-cyclohexyl)-
30			thioharnstoff; F: 57 - 85°C

		N-(4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(4-methyl-cyclohexyl)-
		thioharnstoff; F: 70 - 165°C
	"	-N'-(3-trifluormethyl-cyclo-
	"	hexyl)-thioharnstoff;
5	"	F: 50 - 55°C
	"	-N'-(4-trifluormethyl-cyclo-
	"	hexyl)-thioharnstoff;
	"	F: 52 - 60°C
10	"	-N'-(2,6-Dimethyl-cyclohexyl)-
	"	thioharnstoff
	"	-N'-(2-norbornyl)-thioharn-
	"	stoff
	"	-N'-(1-adamantyl)-thioharn-
	"	stoff
15	"	-N'-cycloheptyl-thioharn-
	"	stoff
		N-(4-Cycloheptyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharn-
		stoff
		N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff;
20	"	F: 166 - 168°C
	"	-N'-cyclopentyl-thioharnstoff;
	"	F: 140 - 142°C
	"	-N'-(1-methyl-cyclopentyl)-thio-
	"	harnstoff; F: 149 - 150°C
25	"	-N'-cyclohexyl-thioharnstoff;
	"	F: 120 - 122°C
	"	-N'-(2-methyl-cyclohexyl)-thio-
	"	harnstoff; F: 128 - 145°C
	"	-N'-(3-methyl-cyclohexyl)-thio-
30	"	harnstoff; F: 62 - 76°C

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(4-methyl-cyclohexyl)-thio-
 harnstoff; F: 155 - 167°C
 " " -N'-(2-trifluormethyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff; F: 187°C
 5 " " -N'-(3-trifluormethyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff; F: 67 - 75°C
 " " -N'-(4-trifluormethyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff; F: 142 - 165°C
 N-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff;
 10 F: 158 - 160°C
 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(4-ethyl-cyclohexyl)-thio-
 harnstoff
 " " -N'-(cyclohexen-(2)-yl)-thio-
 harnstoff
 15 " " -N'-(3,3,5-trimethyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff; F: 84 - 120°C
 " " -N'-(3,5-bis-trifluormethylcyclo-
 hexyl)-thioharnstoff;
 F: 180 - 181°C
 20 " " -N'-(2,4-dimethyl-cyclohexyl)-
 thioharnstoff
 " " -N'-(3-trifluormethyl-4-methyl-
 cyclohexyl)-thioharnstoff;
 F: 145 - 165°C
 25 " " -N'-(2-norbornyl)-thioharnstoff
 " " -N'-(2-bornyl)-thioharnstoff
 " " -N'-(1-adamantyl)-thioharnstoff
 " " -N'-cycloheptyl-thioharnstoff
 N-(2-Athyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-thioharnstoff

0000365

- 29 -

	N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thio-
	harnstoff
	N-(2-Isopropyl-6-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thio-
	harnstoff
5	N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff;
	F: 151 - 153°C
	" " -N'-cyclopentyl-thioharnstoff;
	F: 140 - 142°C
10	" " -N'-(1-methyl-cyclopentyl)-thio-
	harnstoff
	" " -N'-cyclohexyl-thioharnstoff
	" " -N'-(3-methyl-cyclohexyl)-thio-
	harnstoff
15	" " -N'-(3-trifluormethyl-cyclohexyl)-
	thioharnstoff; F: 58 - 67°C
	" " -N'-(3,5-bis-trifluormethyl-cyclo-
	hexyl)-thioharnstoff; ö1
	" " -N'-(2-norbornyl)-thioharnstoff
	" " -N'-cycloheptyl-thioharnstoff
20	N-(2-Athyl-6-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff;
	F: 122 - 123°C
	N-(2,6-Di-cyclopentyl)-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff;
	F: 168 - 170°C
	" " -N'-cyclohexyl-thioharnstoff
25	N-(2,6-Di-pentyl-(2)-phenyl)-N'-cyclopentyl-thioharnstoff
	" " -N'-cyclohexyl-thioharnstoff
	N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff;
	F: 130 - 131°C
	N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff;
	F: 145 - 146°C

- 30 -

N-(4-Methyl-(2,6-di-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-thioharnstoff; F: 154 - 156°C

N-(2,4,6-Diäthyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-thioharnstoff; F: 84 - 86°C

5 N-(4-n-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-thioharnstoff; Öl

N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-thioharnstoff; F: 89 - 92°C

10 N-(4-n-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-thioharnstoff; Öl

Die N-(2,6-Dialkyl-phenyl)-N'-alkyl-thioharnstoffe der allgemeinen Formel II werden erfahrungsgemäß mit Verbindungen der allgemeinen Formel III umgesetzt. An Verbindungen III seien Alkylierungs- Alkenylierungs- bzw. Cycloalkylierungsmittel beispielsweise genannt: Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Methansulfonsäuremethylester, Toluolsulfonsäuremethylester, Trimethylphosphat, Fluorsulfonsäuremethylester, Äthylchlorid, Äthylbromid, Äthyljodid, Triäthyloxonium-fluorborat, Diäthylsulfat, Propylbromid, Propyljodid, Butylbromid, Butyljodid, Hexyljodid, Allylbromid, Methallylchlorid, Methallylbromid, Crotylbromid, 3,3-Dimethylallylchlorid, Buten-(3)-yl-(1)-bromid, 3-Methyl-butylbromid, Isobutylbromid, Cyclopropylbromid, Cyclopentylbromid, Cyclohexyljodid.

25 Die Umsetzung der Thioharnstoffe II mit den Verbindungen der Formel III erfolgt im allgemeinen in Lösungsmitteln bei ca. 10°C bis ca. 120°C, vorzugsweise bei ca. 20°C bis ca. 80°C. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Kohlenwasser-

- stoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Octan, Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichloräthylen, weiterhin Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol oder polare Lösungsmittel z.B. Äther und
- 5 Carbonsäurederivate wie Dimethyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan, Acetonitril, Essigsäureäthylester, Dimethylformamid, N-Methyl-pyrrolidon, Phosphorsäure-trisdimethylamid, Dimethylsulfoxid, Aceton, Butanon, Methanol, Äthanol, Isopropanol.
- 10 Die Konzentration an Thioharnstoff II im verwendeten Lösungsmittel wird zweckmässigerweise möglichst hoch gehalten, man arbeitet z.B. mit einer Konzentration von 10 - 70 Prozent Thioharnstoff II im Lösungsmittel.
- 15 Bei leicht flüchtigen Verbindungen der Formel III wie Methylchlorid oder Äthylchlorid, kann auch im geschlossenen Gefäß unter Druck gearbeitet werden.
- 20 Man arbeitet mit mindestens Äquimolaren Mengen an Verbindung der Formel III, bezogen auf eingesetzten Thioharnstoff II, vorzugsweise jedoch mit einem Überschuß von 5 bis 50 Molprozent, vorzugsweise 5 - 30 Molprozent der Komponente III. Bei schwierig verlaufender Alkylierung, Alkenylierung oder Cycloalkylierung kann auch ein höherer Überschuß verwendet und die Verbindung der Formel III anschließend zurückgewonnen werden. Es ist aber auch möglich, ohne
- 25 Lösungsmittel in Überschüssigem Alkylierungs-, Alkenylierungs- bzw. Cycloalkylierungsmittel als Lösungs- und Verdünnungsmittel zu arbeiten.

Bei den angegebenen Verfahren fallen die erfindungsgemäßen Isothioharnstoffe der allgemeinen Formel I primär in Form ihrer Salze an und zwar in Abhängigkeit von der jeweils verwendeten Verbindung der Formel III beispielsweise als Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydrojodid, Methansulfonat, p-Toluolsulfonat, Methosulfat, Sulfat usw.

Im allgemeinen erfolgt bei der Aufarbeitung eine Neutralisation mit einer wässrigen Base, beispielsweise Sodalösung, Kaliumcarbonatlösung, verdünnte Natronlauge oder andere Basen, wobei die erfindungsgemäßen Isothioharnstoffe entweder als Lösung in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel oder lösungsmittelfrei als viskose Öle unter der wässrigen Phase anfallen. Die übrige Aufarbeitung zu den Reinsubstanzen erfolgt nach den üblichen in der präparativen organischen Chemie wohlbekannten Methoden.

An erfindungsgemäß herstellbaren Isothioharnstoffen der allgemeinen Formel I seien beispielsweise genannt:

N-(2-Methyl-6-Methyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-
S-methyl-isothioharnstoff
N-(2-Methyl-6-Methyl-phenyl)-N'-isopropyl-
S-allyl-isothioharnstoff
N-(2-Methyl-6-Methyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-
S-crotyl-isothioharnstoff
N-(2-Methyl-6-Methyl-phenyl)-N'-norbornyl-
S-methyl-isothioharnstoff

- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-isopropyl-
S-methyl-isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-butyl-S-methyl-
isothiocarbostoff
- 5 N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-ethyl-
isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-isobutyl-S-methyl
isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
10 isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-S-methyl-
isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-pentyl-(3)-S-methyl-
isothiocarbostoff
- 15 N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-heptyl-(2)-S-methyl-
isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-octyl-(2)-S-methyl-
isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-S-allyl-
20 isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-
isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
isothiocarbostoff
- 25 N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-(3-trifluormethyl-
cyclohexyl)-S-methyl-isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-(4-ethyl-cyclohexyl)-
S-methyl-isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-S-methyl-
30 isothiocarbostoff
- N-(2,6-Diethyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothiocarbostoff

- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-bornyl-S-methyl-
isothiobornstoff
- N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-methyl-S-cyclohexyl-
isothiobornstoff,
- 5 N-(2-Äthyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-
S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2-Äthyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-
S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2-Äthyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-
10 S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-äthyl-S-äthyl-
isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-isopropyl-
S-methyl-isothiobornstoff
- 15 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-butyl-S-methyl-
isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-sek.-butyl-
S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-isobutyl-S-methyl-
20 isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-
S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-pentyl-S-methyl-
isothiobornstoff
- 25 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-
S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-pentyl-(3)-
S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2-methyl-butyl)-
30 S-methyl-isothiobornstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2,2-dimethyl-propyl)-
S-methyl-isothiobornstoff

- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-
S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-hexyl-(2)-
S-methyl-isothiobarnstoff
- 5 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-heptyl-(3)-
S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(2,2,3,3-tetramethyl-
butyl)-S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-cyclopropyl-
- 10 S-crotyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-
S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-
S-methyl-isothiobarnstoff
- 15 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(3-trifluormethyl-
cyclohexyl)-S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(3,5-bis-trifluor-
methyl-cyclohexyl)-S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-
- 20 S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothiobarnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-methyl-S-cyclohexyl-
isothiobarnstoff
- 25 N-(2-Isopropyl-6-sec.-butyl-phenyl)-N'-
tert.-butyl-S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2-Isopropyl-6-sec.-butyl-phenyl)-N'-
pentyl-(2)-S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-isopropyl-
- 30 S-methyl-isothiobarnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-propyl-
S-methyl-isothiobarnstoff

- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 5 N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-heptyl-(3)-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-
10 isothioharnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 15 N-~~(2,6-Bis~~-pentyl-(2)-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-~~(2,6-Bis~~-pentyl-(2)-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-~~(2,6-Bis~~-pentyl-(2)-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
20 isothioharnstoff
- N-(2-Aethyl-6-sec.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,6-Dicyclopentyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 25 N-(2,6-Dicyclopentyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2-Aethyl-6-cyclohexyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diethyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
30 isothioharnstoff

- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methyl-S-pentyl-
isothioharnstoff
- 5 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-propyl-S-cyclopentyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-S-methyl-
10 isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-heptyl-(3)-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-octyl-(2)-S-methyl-
isothioharnstoff
- 15 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbronyl-S-methyl-
20 isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-dekahydronaphthyl-(1)-
S-methyl-isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-
methyl-isothioharnstoff
- 25 N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-S-
methyl-isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-me-
thyl-isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-
30 methyl-isothioharnstoff

- N-(4-Methyl-2,6-di-sec.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-
S-methyl-isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-methyl-S-crotyl-isothio-
harnstoff
5 N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-methyl-S-cyclopentyl-
isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
10 isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-S-methyl-
isothioharnstoff
15 N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-S-methyl-
isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-heptyl-(3)-S-methyl-
20 isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-S-methyl-
isothioharnstoff
25 N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-cyclooctyl-S-methyl-
isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-(trifluormethyl-cyclo-
hexyl)-S-methyl-isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
30 isothioharnstoff
N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-bornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

- N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-äthyl-S-buty1-
isothioharnstoff
- N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 5 N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(1,1-dimethylpropyl)-
S-methyl-isothioharnstoff
- N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-S-methyl-
10 isothioharnstoff
- N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 15 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-bornyl-S-methyl-
20 isothioharnstoff
- N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 25 N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
30 isothioharnstoff
- N-(4-sec.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-
methyl-isothioharnstoff

- 40 -

- N-(4-sec.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-sec.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-isothioharnstoff
5 N-(4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-isothioharnstoff
10 10 N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-isothioharnstoff
15 N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-heptyl-(3)-S-methyl-isothioharnstoff
20 20 N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-Pentyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-isothioharnstoff
25 N-(4-Pentyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-Pentyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-isothioharnstoff

- N-*4*-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl-*N'*-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-*4*-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl-*N'*-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 5 N-*4*-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl-*N'*-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-*4*-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl-*N'*-pentyl-(3)-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-*4*-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl-*N'*-cyclohexyl-S-methyl-
10 isothioharnstoff
- N-(4-Cyclopentyl-2,6-diäthyl-phenyl)-*N'*-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-*N'*-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 15 N-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-*N'*-pentyl-(2)-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-*N'*-cyclopentyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-*N'*-norbornyl-S-methyl-
20 isothioharnstoff
- N-(2-Athyl-4-methyl-6-sec.-butyl-phenyl)-*N'*-tert.-butyl-S-
methyl-isothioharnstoff
- N-(2,6-Dicyclohexyl-phenyl)-*N'*-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 25 N-(4-n-Hexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-*N'*-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-n-Hexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-*N'*-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-*N'*-isopropyl-S-methyl-
30 isothioharnstoff
- N-(4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-*N'*-sec.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-
isothioharnstoff

5 N-(4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Cycloheptyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-/4-(1-Methyl-cyclohexyl)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-
10 S-methyl-isothioharnstoff

N-(4-Fluor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Fluor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
isothioharnstoff

15 N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
20 isothioharnstoff

N-(3-Brom-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Fluor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

25 N-(3,4-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(2,5-Dimethyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-adamantyl-S-methyl-
30 isothioharnstoff

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütentoxizität vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie sind gegen 5 normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- 10 Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.
- Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigerella immaculata*.
- 15 Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.
- Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.
- Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.
- Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes spp.*
- Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
- Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*
- Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,

- Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Leucania corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiota hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp..
- Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocollatis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis,
- 10 Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocoptis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni,
- 15 Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuhniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum,
- 20 Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaeton cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp.,
- 25 Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp.,
- 30 Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp.,
- 35 Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,

- 45 -

- Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitidis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.*
- 5 *Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.:*
Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
- 10 *Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermaphysus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptes trutnae oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..*
- 15 *Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.*
- 20 *Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.*
- 25 *Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßter üblichen Weise.*
Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on und spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.
- 30

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 5
- 10 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
- 15 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe,
- 20 wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-
- 25 Methylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwas-
- 30

serstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

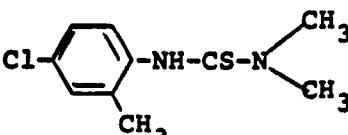
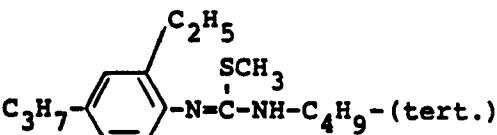
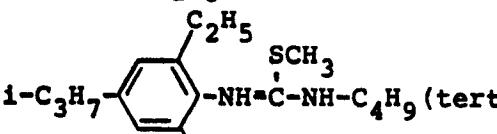
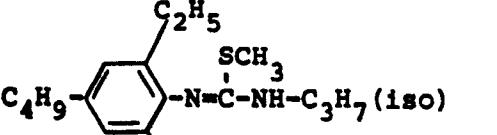
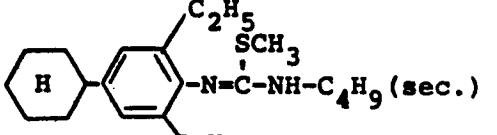
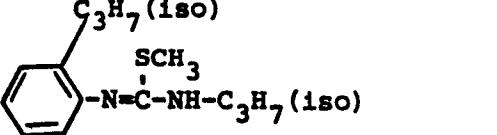
Beispiel A

Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

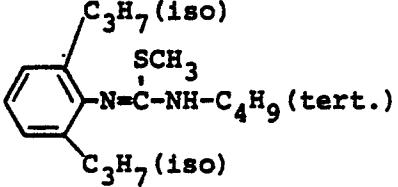
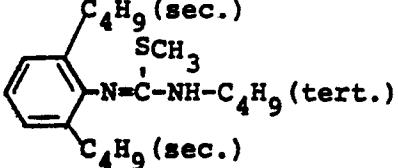
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Mit der Wirkstoffzubereitung besprüht man Kohlblätter (*Brassica oleracea*) taufeucht und besetzt sie mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*).
Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.
- 15 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e
(pflanzenschädigende Insekten)
Plutella-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in μ	Abtötungsgrad in μ nach 3 Tagen
	0,1 0,01	80 0
(bekannt)		
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

- 50 -

T a b e l l e (Fortsetzung)
 (pflanzenschädigende Insekten)
 Plutella-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100

Beispiel B

Tetranychus-Test (resistant)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

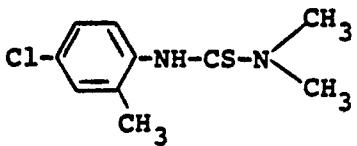
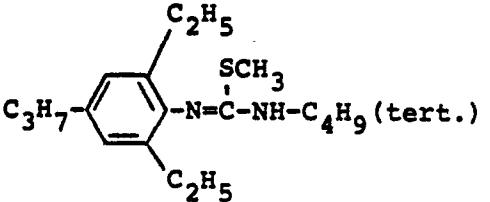
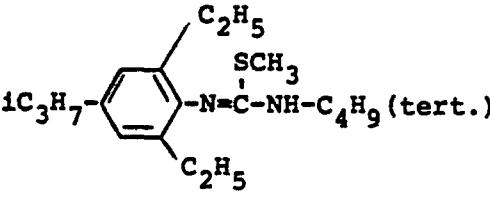
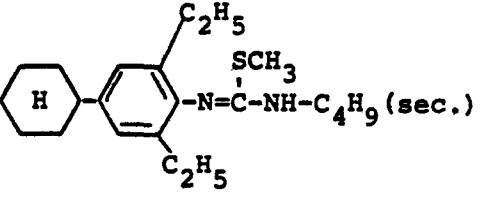
Mit der Wirkstoffzubereitung werden Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, tropfnäß besprüht.

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

- 52 -

T a b e l l e
 (pflanzenschädigende Insekten)
 Tetranychus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
	0,1 0,01	60 0
(bekannt)		
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

- 53 -

Beispiel C

Mückenlarven-Test

Testtiere: *Aedes aegypti*

Lösungsmittel: 99 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Benzylhydroxydiphenyl-
polyglykoläther

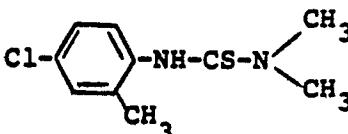
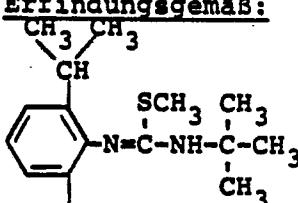
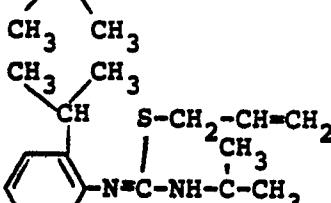
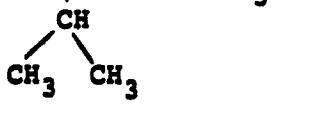
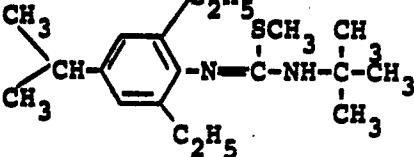
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 2 Gewichtsteile Wirkstoff in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel, das Emulgator in der oben angegebenen Menge enthält. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

Man füllt die wässrigen Wirkstoffzubereitungen in Gläser und setzt anschließend etwa 25 Mückenlarven in jedes Glas ein.

Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Larven getötet worden sind, 0 % bedeutet, daß überhaupt keine Larven getötet worden sind.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Testtiere und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e
Mückenlarven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration der Lösung in ppm	Abtötungs- grad in %
<u>Bekannt:</u>		
	10	0
<u>Erfundungsgemäß:</u>		
	1	100
	10	100
	1	90
	10	100
	1	90

- 55 -

T a b e l l e (Fortsetzung)
Mückenlarven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration der Lösung in ppm	Abtötungsgrad in %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{SC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	1	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{SCH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	10 1	100 90

Beispiel DLD₁₀₀-Test

Testtiere: *Sitophilus granarius* und *Blatta orientalis*

Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

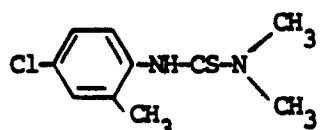
2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man etwa 10 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Testtiere und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e
LD₁₀₀-Test

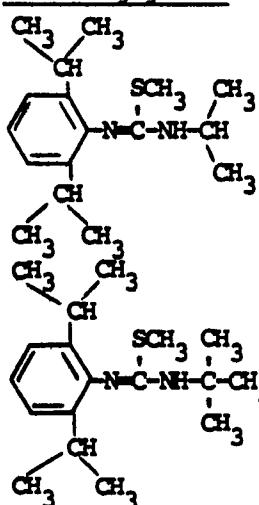
Wirkstoffe	Testtiere	Wirkstoffkon- zentrationen µg je Lösung	Abtötung in %
------------	-----------	---	---------------

Bekannt:

Sitophilus granarius
Blatta orientalis

0,2
0,2

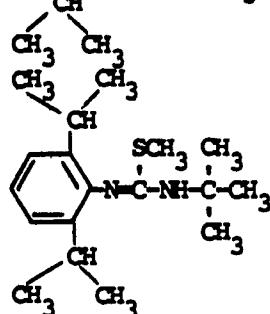
0
0

Erfindungsgenüß:

Sitophilus granarius

0,2
0,02

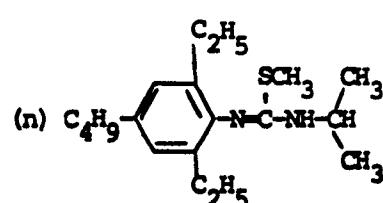
100
90



Sitophilus granarius
Blatta orientalis

0,02
0,02

100
100



Sitophilus
granarius

0,2
0,02

100
90

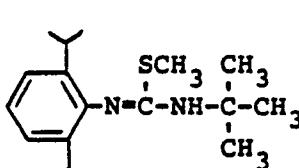
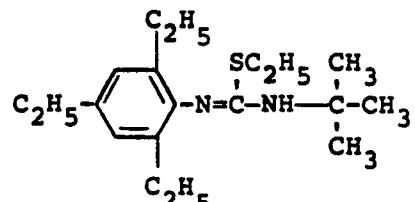
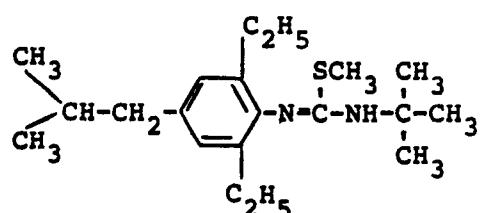
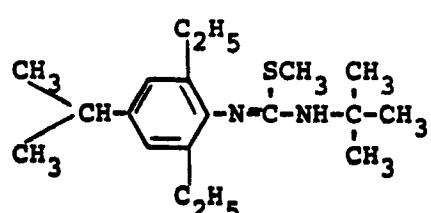
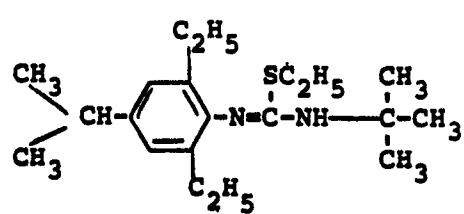
Beispiel E

Test mit parasitierenden adulten Rinderzecken (Boophilus microplus res.)

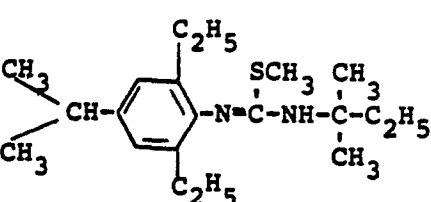
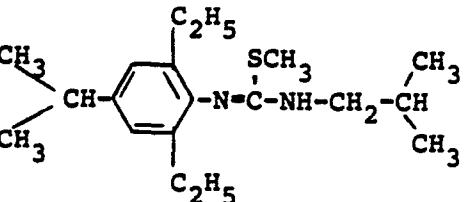
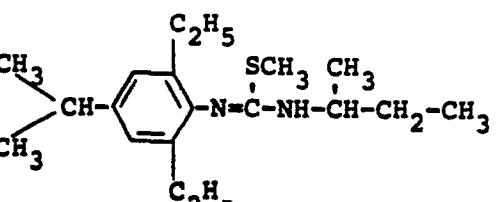
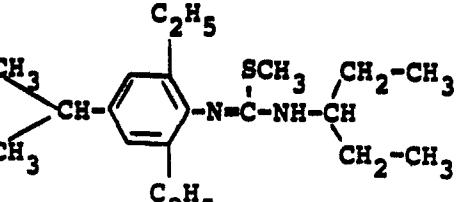
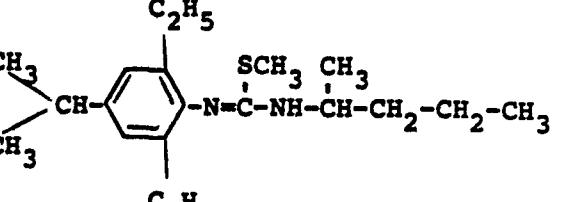
Lösungsmittel: Cremophor

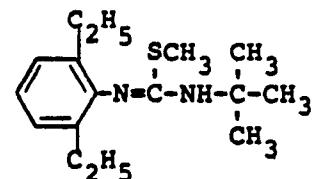
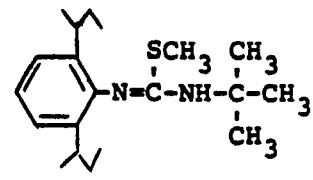
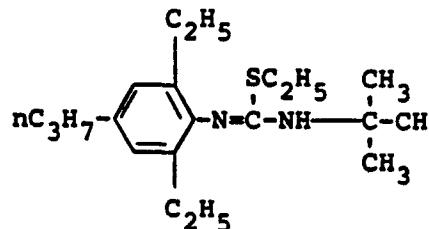
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 adulte Rinderzecken (B. microplus res.) werden in der zu testenden Wirkstoffzubereitung 1 Min. getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100 % bedeuten, daß alle und 0 %, daß keine Zecken abgetötet worden sind.

Wirkstoffe	Wirkstoffkonz. ppm	Abtötende Wirkung in % Boophilus microplus res.
	300 100 30	100 50 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0

- 60 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonz. ppm	Abtötende Wir- kung in % Boo- philus microplus res.
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0

Wirkstoffe	Wirkstoffkonz. Abtötende Wirkung in ppm	Boophilus micro- plus res.
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100.	100 0

- 62 -

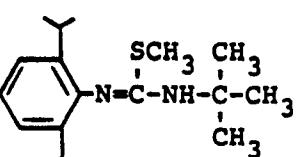
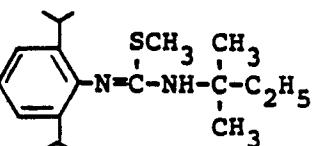
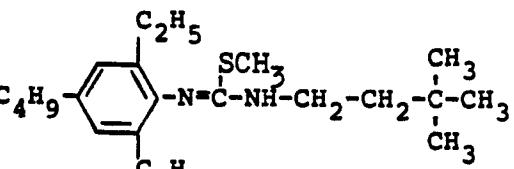
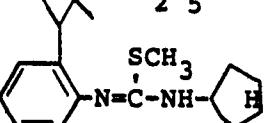
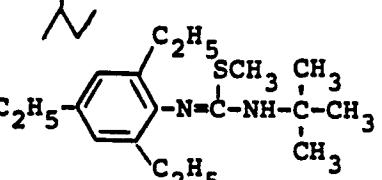
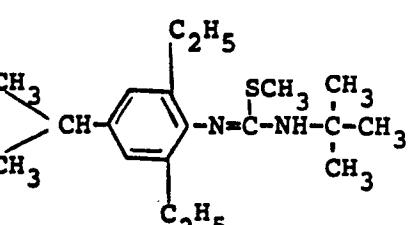
Beispiel F

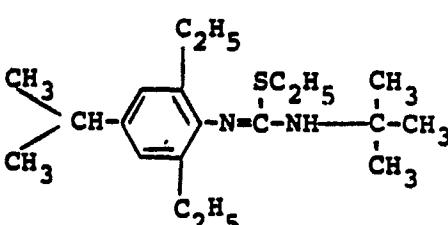
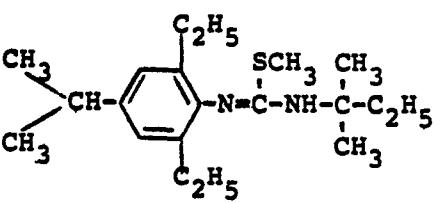
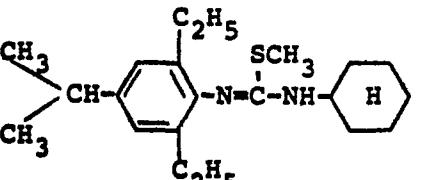
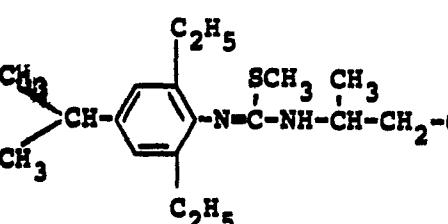
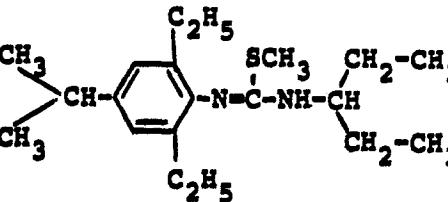
Test mit parasitierenden Fliegenlarven

Emulgator: 80 Gewichtsteile Cremophor EL

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 20 Gewichtsteile der betreffenden aktiven Substanz mit der angegebenen Menge des Emulgators und verdünnt das so erhaltene Gemisch mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

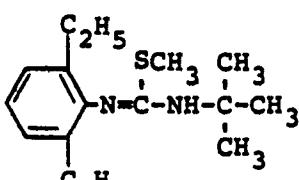
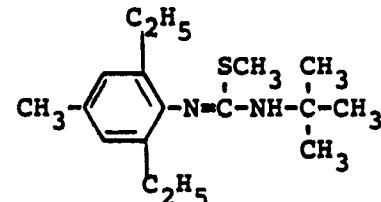
Etwa 20 Fliegenlarven (*Lucilia cuprina*) werden in ein mit Wattestopfen entsprechender Größe beschicktes Teströhrchen gebracht, welches ca. 3 ml einer 20 %igen Eigelbpulver-Suspension in Wasser enthält. Auf diese Eigelbpulver-Suspension werden 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung gebracht. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei bedeuten 100 %, daß alle und 0 %, daß keine Larven abgetötet worden sind.

Wirkstoffe	Wirkstoffkonz. ppm	Abtötende Wirkung in % <i>Lucilia cup- rina</i>
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0

Wirkstoff	Wirkstoffkonz. ppm	Abtötende Wir- kung in % <u>Lucilia cuprina</u>
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0
	1000 100	100 50
	100 10	100 0

0000365

- 65 -

Wirkstoff	Wirkstoffkonz. in ppm	Abtötende Wirkung in % Lucilia cuprina
	1000 100	100 0
	1000 100	100 0

- 66 -

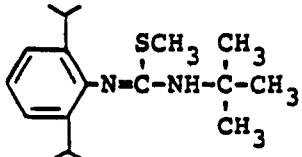
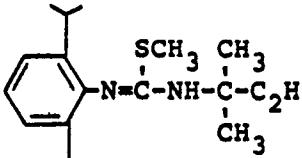
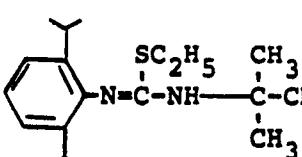
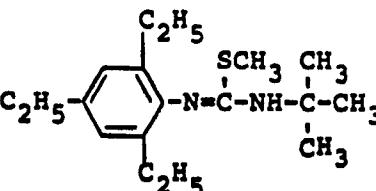
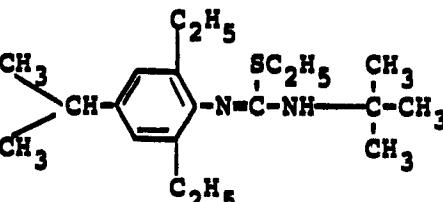
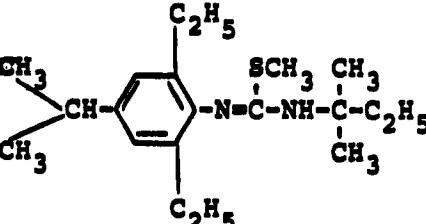
Beispiel G

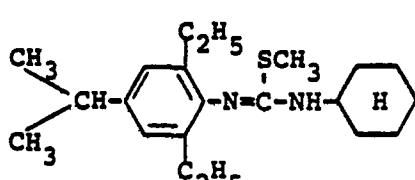
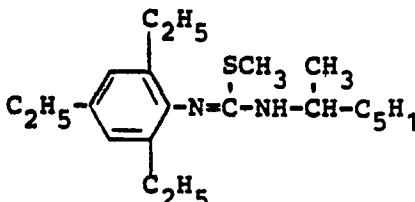
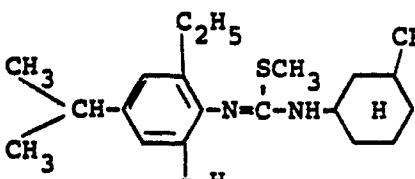
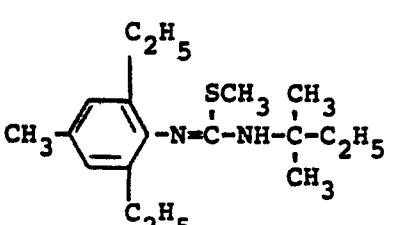
Test mit parasitierenden Räudemilben (*Psoroptes cuniculi*)

Lösungsmittel: Cremophor

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Etwa 10-25 Räudemilben (*Psoroptes cuniculi*) werden in 1 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung gebracht, die in Tablettennester einer Tiefziehverpackung pipettiert wurden. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt. Dabei bedeuten 100 %, daß alle und 0 %, daß keine Milben abgetötet worden sind.

Wirkstoffe	Wirkstoffkonz. in ppm	Abtötende Wirkung in ♀ Psorptes cuniculi
	1 0,3	100 0
	1 0,3	100 0
	1	100
	1 0,3	100 0
	1	100
	1	100

Wirkstoffe	Wirkstoffkonz. in ppm	Abtötende Wirkung in % <i>Psoroptes</i> <i>cuniculi</i>
	1	100
	1	100
	1	100
	1	100

HerstellungsbeispieleBeispiel 1N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff:

5 15,0 g N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thio-
harnstoff werden in 30 ml Dimethylformamid gelöst und
bei 50°C 10 g Methyljodid zugegeben. Die Reaktion ver-
läuft exotherm unter Temperaturanstieg auf ca. 70°C.
Danach lässt man noch 16 Stunden stehen und verröhrt mit
10 500 ml Wasser und 100 ml 15 %iger Sodalösung. Der ölig
abgeschiedene Isothioharnstoff wird mit Methylenechlorid
aufgenommen, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über
Kaliumcarbonat getrocknet, eingeengt und bei 60°C/1,0
Torr völlig vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute 14 g
15 Öl. Die Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektrum stehen
mit der angenommenen Konstitution in Übereinstimmung.

Verwendet man statt Methyljodid die äquivalente Menge
Dimethylsulfat oder statt Dimethylformamid Aceton als
Lösungsmittel, so erhält man die gleiche Verbindung.

20 Aus den entsprechenden Thioharnstoffen erhält man wie in
vorstehendem Beispiel angegeben die folgenden Isothio-
harnstoffe:

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-methyl-
isothioharnstoff

- 70 -

- N-(3-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 5 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
10 isothioharnstoff
- N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-propyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 15 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
20 isothioharnstoff
- N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 25 Die aufgeführten Verbindungen stellen alle nichtdestillierbare
bei 20°C viskose Flüssigkeiten dar, deren Konstitu-
tion durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektren gesichert
wurde.

Beispiel 2N-(2,6-Diäthyl-4-n-butyl-phenyl)-N'-(3,3-dimethyl-butyl)-S-methyl-isothioharnstoff

5 21,0 g N-(2,6-Diäthyl-4-n-butyl-phenyl)-N'-(3,3-dimethyl-butyl)-thioharnstoff werden bei 50°C in 40 ml Dimethylformamid gelöst und 10,0 g Methyljodid zugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 24 Stunden bei 20°C aufbewahrt. Danach wird der Ansatz mit 10 500 ml Wasser und 100 ml 15 %iger Sodalösung verrührt, das ölige Reaktionsprodukt mit Methylenechlorid extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet eingeengt und bei 60°C/1,0 Torr von Resten Lösungsmittel befreit. Ausbeute 18,0 g Öl.

15 Die Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Übereinstimmung.

Aus den entsprechenden Thioharnstoffen können analog die folgenden Isothioharnstoffe hergestellt werden:

- 20 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-isothioharnstoff
N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-(3)-S-methyl-isothioharnstoff
25 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-S-methyl-isothioharnstoff

- N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-heptyl-(2)-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-heptyl(2)-S-methyl-
 isothioharnstoff
 5 N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N-heptyl-(2)-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-heptyl-(2)-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
 10 isothioharnstoff
 N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-butyl-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-S-methyl-
 isothioharnstoff
 15 N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-(2)-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-methyl-
 20 isothioharnstoff

Sämtliche vorstehenden Verbindungen stellen bei 20°C nicht-destillierbare, viskose Flüssigkeiten dar, deren Konstitution durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektren gesichert wurde.

25 Beispiel 3

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-
 isothioharnstoff

19,0 g N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-thio-

harnstoff werden bei 50°C in 40 ml Dimethylformamid gelöst und 10,0 g Methyljodid zugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion lässt man noch 24 Stunden bei 20°C stehen. Danach wird der Ansatz mit 500 ml Wasser und 100 ml 15 %iger Sodalösung verrührt und das abgeschiedene ölige Reaktionsprodukt mit Methylenechlorid aufgenommen. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, eingeengt und bei 60°C/1,0 Torr vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute 16,0 g Öl. Die Elementaranalyse sowie NMR- und IR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Übereinstimmung.

Ersetzt man das Methyljodid durch die äquivalente Menge Methylbromid und arbeitet wie angegeben, so erhält man, die gleiche Verbindung.

Analog können aus den entsprechenden Thioharnstoffen die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diethyl-phenyl)-N'-cyclopentyl-S-methyl-
isothioharnstoff

Die aufgeführten Isothioharnstoffe stellen viskose Flüssigkeiten dar, deren Konstitution durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektren gesichert wurde.

Beispiel 4N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-äthyl-
isothioharnstoff

15.0 g N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thio-
5 harnstoff werden in 30 ml Dimethylformamid bei 50°C
gelöst und 7,7 g Äthylbromid langsam zugesetzt. Danach
wird der Ansatz noch 6 Stunden bei 50°C gehalten. An-
schließend verröhrt man mit 500 ml Wasser und 100 ml
10 15 tiger Sodalösung und nimmt das ölig abgeschiedene
Reaktionsprodukt mit Methylenchlorid auf. Die erhaltene
Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat ge-
trocknet, eingeengt und bei 60°C/1,0 Torr von Resten
Lösungsmittel befreit. Ausbeute 12,0 g Öl.

15 Verwendet man in vorstehendem Beispiel statt Äthylbromid
die äquivalente Menge Propylbromid, so erhält man N-(
2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-propyl-isothio-
harnstoff. Analog erhält man mit Allylbromid den N-(
2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-allyl-isothio-
harnstoff; mit Crotylbromid die N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-
20 N'-tert.-butyl-S-crotyl-isothioharnstoff; mit Methallyl-
bromid den N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-
methallyl-isothioharnstoff. Die S-Alkyl-isothioharnstoffe
bilden in allen Fällen viskose Öle. Die Konstitutionen
wurden durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektren be-
25 stätigt.

Analog können aus den entsprechenden Thioharnstoffen die
folgenden Isothioharnstoffe hergestellt werden:

- N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-äthyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-äthyl-
isothioharnstoff
- 5 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-äthyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-äthyl-
isothioharnstoff
- 10 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-allyl-
isothioharnstoff
- N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-allyl-
isothioharnstoff
- N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
isothioharnstoff
- 15 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-propyl-S-äthyl-
isothioharnstoff

Beispiel 5N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-isothio-
harnstoff

- 20 26,0 g N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff
werden bei 50°C in 25 ml Dimethylformamid gelöst und in
Anteilen 17,0 g Methyljodid zugesetzt. Wenn die exotherme
Reaktion beendet ist, läßt man noch 16 Stunden bei 20°C
stehen. Danach wird der Ansatz mit 500 ml Wasser und 100
ml 15 %iger Sodalösung verrührt, das ölige Reaktionspro-
dukt mit Methylenchlorid aufgenommen und der Extrakt mit
Wasser gewaschen. Man trocknet über Kaliumcarbonat, engt
ein und entfernt das Lösungsmittel bei 60°C/1,0 Torr.

- 76 -

Ausbeute 26 g Öl. Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Einklang.

Analog erhält man aus den entsprechenden Thioharnstoffen die folgenden Isothioharnstoffe:

- 5 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-S-methyl-
 isothioharnstoff

10 Die Verbindungen sind viskose Flüssigkeiten, deren Konstitution durch Elementaranalyse und NMR- sowie IR-Spektrum gesichert wurde.

Beispiel 6

N-(2,6-Diäthyl-4-pentyl-(3)-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
 isothioharnstoff

- 15 18,0 g N-(2,6-Diäthyl-4-pentyl-(3)-phenyl)-N'-cyclohexyl-thioharnstoff werden bei 50°C in 20 ml Dimethylformamid gelöst und 8,5 g Methyljodid zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 20 Stunden bei 20°C aufbewahrt. Danach wird der Ansatz mit 500 ml Wasser und 100 ml 15 %iger Sodalösung verrührt, das ölige Reaktionsprodukt mit Methylenechlorid aufgenommen und der Extrakt mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Kaliumcarbonat, engt ein und entfernt das Lösungsmittel vollständig bei 60°C/1,0 Torr. Ausbeute 16 g Öl.

Die Elementaranalyse sowie NMR- und IR-Spektrum entsprechen der angenommenen Konstitution.

5 In analoger Weise können aus den entsprechenden Thioharnstoffen die folgenden Isothioharnstoffe hergestellt werden:

10 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-(3-trifluormethyl-
 cyclohexyl)-S-methyl-isothioharnstoff
 N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cyclohexyl-S-methyl-
 isothioharnstoff
 N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-cycloheptyl-S-methyl-
 isothioharnstoff

15 Die Verbindungen sind viskose Flüssigkeiten, deren Konstitution durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektrum gesichert wurde.

Beispiel 7

20 N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-isothioharnstoff
 21,0 g N-(2,4,6-Triäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-thioharnstoff werden bei 60°C in 25 ml Dimethylformamid gelöst und 11 g Methyljodid zugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 16 Stunden bei 20°C aufbewahrt. Danach

gießt man den Ansatz in 500 ml Wasser und 100 ml 15 %ige Sodalösung und nimmt das ölige Reaktionsprodukt in Methylenchlorid auf. Die Extraktphase wird mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, eingeengt und bei 5 $60^{\circ}\text{C}/1,0$ Torr von Resten Lösungsmittel befreit. Ausbeute 20,0 g Öl.

Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Übereinstimmung.

10 In analoger Weise können aus den entsprechenden Thioharnstoffen die folgenden Isothioharnstoffe hergestellt werden:

N-(4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Propyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

15 20 N-(4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

N-(4-Pentyl-(3)-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-norbornyl-S-methyl-
isothioharnstoff

25 Da das für die Synthese der Thioharnstoffe verwendete Norbornylamin ein Gemisch aus endo- und exo-Form darstellte, sind die als Endprodukte erhaltenen Isothioharnstoffe ebenfalls Gemische. Die Verbindungen stellen viskose Öle dar, deren Konstitution durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektrum gesichert wurde.

Herstellung von Ausgangsverbindungen:Beispiel 8N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff

15,0 g 2,6-Diäthyl-phenylisothiocyanat werden bei 20°C in
5 20 g Isobutylamin eingetragen und 12 Stunden stehen gelassen. Danach verröhrt man mit überschüssiger verdünnter Salzsäure bis das zunächst ölig ausfallende Reaktionsprodukt kristallisiert. Man filtriert und wäscht mit Wasser neutral. Danach wird der Nutschkuchen mit Methanol gleichmäßig verrieben, Wasser zugesetzt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 19,0 g; F: 68-70°C.

Elementaranalyse und NMR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Übereinstimmung.

Analog können aus dem entsprechenden 2,6-Diäthyl-phenyl-isothiocyanat und den entsprechenden aliphatischen Aminen die folgenden

N-Aryl-N'-alkyl-thioharnstoffe hergestellt werden:

N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-äthyl-thioharnstoff F: 72-73°C
N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff F: 58-60°C
20 N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff F: 41-43°C
N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff
N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff F: 87-89°C
N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff
N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-heptyl-thioharnstoff
25 N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-dodecyl-thioharnstoff F: 120-123°C
N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff F: 65-68°C

- 80 -

Das Ausgangsprodukt 2,6-Dimethyl-phenylisothiocyanat

kann folgendermaßen hergestellt werden:

100 g 2,6-Dimethylanilin in 200 ml Methylenchlorid werden
5 bei 0 - 5°C unter Rühren zu einem Gemisch von 500 ml Methylen-
chlorid, 300 ml Wasser, 120 g Calciumcarbonat und 92 g
Thiophosgen zugetropft. Danach erhitzt man zum Rückfluß, bis
die CO₂-Entwicklung beendet ist. Der abgekühlte Ansatz wird
filtriert, die Methylenchloridschicht abgetrennt, mit Cal-
ciumchlorid getrocknet und fraktioniert.
10 Ausbeute 112 g; Kp. 101 - 103°C/ 1,4 Torr.

Beispiel 2

N-(4-Methyl-2,6-diethyl-phenyl)-N'-neopentyl-thicharnstoff

15,0 g 4-Methyl-2,6-diethyl-phenylisothiocyanat werden bei
20°C in 9,0 g 2,2-Dimethyl-propylamin eingetragen, wobei
15 exotherme Reaktion eintritt. Nach 12 Stunden verröhrt man
mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, filtriert, wäscht
mit Wasser und verdünntem Methanol und trocknet.
Ausbeute 21 g; F: 106-107°C.
Elementaranalyse und NMR-Spektrum stehen mit der angenommenen
20 Konstitution in Übereinstimmung.

Analog können aus 4-Methyl-2,6-diethyl-phenylisothiocyanat
und den entsprechenden aliphatischen Aminen die folgenden
Thicharnstoffe hergestellt werden:

25 N-(4-Methyl-2,6-diethyl-phenyl)-N'-butyl-thicharnstoff
N-(4-Methyl-2,6-diethyl-phenyl)-N'-isobutyl-thicharnstoff
F: 60-61°C
N-(4-Methyl-2,6-diethyl-phenyl)-N'-methallyl-thicharnstoff
f: 86-88°C

4-Methyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat kann nach folgender Vorschrift hergestellt werden:

100 g 4-Methyl-2,6-diäthyl-anilin in 200 ml Methylenchlorid werden bei 0 - 5°C zu einem Gemisch von 500 ml Methylenchlorid, 300 ml Wasser, 120 g Calciumcarbonat und 92 g Thiophosgen unter Rühren zugetropft. Danach wird unter Rückfluß erwärmt, bis die CO_2 -Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz von Feststoffen abfiltriert, die Methylenchloridschicht abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert.

Ausbeute 110 g; Kp: 113-116°C/1,2 Torr.

Beispiel 10

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N-isobutyl-thioharnstoff

15 15,0 g 2,6-Diisopropyl-phenylisothiocyanat werden bei 20°C in 20,0 g Isobutylamin eingetragen. Die Reaktion verläuft exotherm; man lässt 12 Stunden stehen und verröhrt dann mit überschüssiger verdünnter Salzsäure. Das kristallin ausgefallene Reaktionsgemisch wird abgesaugt, mit Wasser und verdünntem Methanol gewaschen und getrocknet.

20 Ausbeute 19,0 g; F: 108-112°C.
Elementaranalyse und NMR-Spektrum entsprechen der angenommenen Konstitution.

25 Analog können aus 2,6-Diisopropyl-phenylisothiocyanat und den entsprechenden aliphatischen Aminen die folgenden Thioharnstoffe hergestellt werden:

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff F: 106-107°C
N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-(3-methyl-butyl)-thioharnstoff
F: 64-68°C
30 N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff F: 76-83°C

- 82 -

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff
F: 150-155°C

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-hexyl-thioharnstoff

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-dodecyl-thioharnstoff

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff

F: 93-95°C

Das Ausgangsprodukt 2,6-Diisopropyl-phenylisothiocyanat kann folgendermaßen hergestellt werden:

100 g 2,6-Diisopropyl-anilin in 200 ml Methylenchlorid

werden bei 0 - 5°C unter Rühren zu einem Gemisch aus 300 ml Wasser, 500 ml Methylenchlorid, 120 g Calciumcarbonat und 78 g Thiophosgen zugetropft. Danach erwärmt man unter Rückfluß, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist.

Nach dem Abkühlen wird filtriert, die Methylenchloridschicht abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert.

Ausbeute 110 g; Kp: 144-148°C/11 Torr.

Beispiel 11

N-(2,6-Di-sek-butyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff

15,0 g 2,6-Di-sek-butyl-phenylisothiocyanat werden bei

20 -10°C in 12,0 g Methallylamin eingetragen. Man läßt langsam auf +20°C kommen und bewahrt 12 Stunden bei 20°C auf. Danach wird der Ansatz mit überschüssiger verdünnter Salzsäure verrührt, das kristalline Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser und verdünntem Methanol gewaschen und getrocknet.

25 Ausbeute 20,0 g; F: 69-72°C.

Analog können aus 2,6-Di-sek-butyl-phenylisothiocyanat und den entsprechenden aliphatischen Aminen die folgenden Thioharnstoffe hergestellt werden:

- 83 -

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff

F: 85-87°C

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-allyl-thioharnstoff

F: 83-86°C

5 N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff

F: Wachs

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff

F: 83-85°C

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-pentyl-thioharnstoff (ölig)

10 N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-neopentyl-thioharnstoff

F: 88-90°C

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-dodecyl-thioharnstoff (ölig)

Das Ausgangsprodukt 2,6-Di-sec.-butyl-phenylisothiocyanat

kann folgendermaßen hergestellt werden:

15 100 g 2,6-Di-sec.-butyl-anilin in 200 ml Methylenchlorid werden bei 0 - 5°C unter Rühren zu einem Gemisch aus 300 ml Wasser, 500 ml Methylenchlorid, 100 g Calciumcarbonat und 68 g Thiophosgen zugetropft. Danach erwärmt man unter Rückfluß bis die CO₂-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird von den Feststoffen abfiltriert, die Methylenchloridschicht abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert: Ausbeute 112 g, Kp: 117-120°C/1,0 Torr.

Beispiel 12N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-isobutyl-thioharnstoff

25 15,0 g 4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenylisothiocyanat werden bei 20°C in 20 g Isobutylamin eingetragen und die exotherme Reaktion durch Kühlung gemäßigt. Man lässt 12 Stunden stehen

und verröhrt dann mit überschüssiger verdünnter Salzsäure. Das auskristallisierte Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser und verdünntem Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 18,0 g; F: 150-153°C.

5 Analog können aus 4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenylisothiocyanat und den entsprechenden aliphatischen Aminen die folgenden Thioharnstoffe hergestellt werden:

N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
F: 126-129°C

N-(4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenyl)-N'-propyl-thioharnstoff
10 F: 125-127°C

Aus 4-Methyl-2,6-di-sek.-butyl-phenylisothiocyanat und Isobutylamin erhält man analog
N-(4-Methyl-2,6-di-sek.-butyl-phenyl-N'-isobutyl-thioharnstoff
F: 98-102°C

15 mit n-Butylamin
N-(4-Methyl-2,6-di-sek.-butyl-phenyl)-N'-butyl-thioharnstoff
F: 97-100°C

4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenylisothiocyanat kann folgendermaßen hergestellt werden:

20 150 g 4-Methyl-2,6-diisopropyl-anilin in 200 ml Methylenchlorid werden bei 20°C zu einem gerührten Gemisch aus 500 ml Methylenchlorid, 300 ml Wasser, 120 g Calciumcarbonat und 110 g Thiophosgen zugetropft. Danach erwärmt man unter Rückfluß bis die CO₂-Entwicklung beendet ist. Der Ansatz wird von Feststoffen abfiltriert, die Methylenchloridschicht abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 159 g erstarrendes Öl; Kp: 124-126°C/1,2 Torr.

Analog wird aus 4-Methyl-2,6-di-*sek*.-butyl-anilin und Thiophosgen das 4-Methyl-2,6-di-*sek*.-butyl-phenylisothiocyanat vom Kp: 130-132°C/1,2 Torr erhalten.

Beispiel 13

5 N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thicharnstoff

15,0 g 3-Methyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat werden bei 20°C in 9,0 g 2,2-Dimethyl-propylamin eingetragen. Man lässt 12 Stunden stehen und verröhrt dann mit überschüssiger verdünnter Salzsäure. Das auskristallisierte Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser und verdünntem Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 20,0 g; F: 102-104°C. Elementaranalyse und NMR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Übereinstimmung.

15 Analog kann aus 3-Methyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat und Methallylamin der

N-(3-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-methallyl-thicharnstoff
F: 105-106°C;

erhalten werden; aus 3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat und n-Butylamin der

20 N-(3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thicharnstoff
F: 108-110°C;

aus 3-Chlor-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat und n-Butylamin

der N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-butyl-thicharnstoff
F: 108-110°C;

25 mit 2,2-Dimethyl-propylamin der

N-(3-Chlor-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-neopentyl-thicharnstoff
F: 106-110°C;

aus 2-Äthyl-6-isopropyl-phenylisothiocyanat und Methallylamin der N-(2-Äthyl-6-isopropyl-phenyl)-N'-methallyl-thicharnstoff

30 F: 50-55°C

aus 2,4,6-Triisopropyl-phenylisothiocyanat und Methallylamin
der N-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-N'-methallyl-thioharnstoff
F: 115-118°C.

5 Die Arylisothiocyanate können aus den Arylaminen und
Thiophosgen wie in den vorhergehenden Beispielen angegeben
hergestellt werden:

3-Methyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat; Kp: 110-113°C/
1,5 Torr

3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat:

10 Kp: 119-127°C/
1,2 Torr

3-Chlor-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat; Kp: 118-121°C/
1,2 Torr

2-Athyl-6-isopropyl-phenylisothiocyanat; Kp: 104-106°C/
1,2-Torr

15 2,4,6-Triisopropyl-phenylisothiocyanat; Kp: 130-132°C/
1,2 Torr.

Beispiel 14

N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-methyl-thioharnstoff

20 120 g 2,6-Diisopropyl-anilin werden in 100 ml Triäthyl-
amin gelöst und 53 g Methylisothiocyanat zugegeben. Die
Thioharnstoffbildung verläuft schwach exotherm. Man röhrt
12 Stunden, versetzt mit überschüssiger verdünnter
Salzsäure, filtriert, wäscht mit Wasser und verdünntem
25 Methanol und trocknet.
Ausbeute 142 g; F: 167-168°C.

Analog erhält man aus Methylisothiocyanat und den ent-
sprechenden Anilin-derivaten die folgenden Thioharnstoffe:

Beispiel 15

N-(2,6-Di-*sek.*-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff

10 20,0 g 2,6-Di-sek.-butyl-phenylisothiocyanat werden in 20,0 g
tert.-Butylamin gelöst und der Ansatz 12 Stdn. bei 20°C auf-
bewahrt. Dann gießt man in verdünnte Salzsäure, filtriert das
Reaktionsprodukt ab, wäscht neutral und trocknet.

Ausbeute 25,0 g; 96 % d. Th. F: 115 - 117°C

15 Analog erhält man aus 2,6-Di-sek.-butyl-phenylisothiocyanat und tert.-Pentylamin den N-(2,6-Di-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff vom F: 116 - 118°C.

Aus 2-Äthyl-6-sek.-butylphenylisothiocyanat und tert.-Butylamin die Verbindung

N-(2-Äthyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thicharnstoff vom Schmelzpunkt 96 - 99°C;

5 aus 2-Äthyl-6-sek.-butyl-phenylisothiocyanat und tert. Pentylamin die Verbindung

N-(2-Äthyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thicharnstoff vom Schmelzpunkt 74 - 76°C;

10 aus 2-Isopropyl-6-sek.-butyl-phenylisothiocyanat und tert.-Butylamin die Verbindung

N-(2-Isopropyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thicharnstoff vom Schmelzpunkt 121 - 123°C;

15 aus 2-Isopropyl-6-sek.-butyl-phenyl)-isothiocyanat und tert. Pentylamin die Verbindung

N-(2-Isopropyl-6-sek.-butyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thicharnstoff vom Schmelzpunkt 51 - 53°C.

Beispiel 16N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff

15 g 2,6-Diisopropyl-phenylisothiocyanat werden in 25 g
tert.-Butylamin eingetragen und 12 Stunden bei 20°C
5 aufbewahrt. Danach gießt man in verd. Salzsäure, fil-
triert, wäscht und trocknet.
Ausbeute 17 g, F: 135 - 137°C.

Beispiel 17N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff

10 11,0 g 2,6-Diisopropyl-phenylisothiocyanat und 10 g tert.-
Pentylamin werden mit 5 ml Triäthylamin 10 Minuten auf
100°C erwärmt. Nach 12-stündigem Stehen wird das teil-
weise auskristallisierte Gemisch mit Petroläther verrührt,
auf -10°C gekühlt, abfiltriert und getrocknet.
15 Ausbeute 14,0 g; F: 134 - 135°C.

Durch Umsetzen von 15,0 g 2,6-Diisopropyl-phenylisothio-
cyanat mit 9,0 g 1,1,2,2-Tetramethyl-propylamin in 10 ml
Triäthylamin, wie vorstehend beschrieben, wird der N-(2,6-
Diisopropyl-phenyl)-N'-(1,1,2,2-tetramethyl-propyl)-thio-
20 harnstoff, F: 161 - 162°C, erhalten.

Beispiel 18N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff

- 90 -

20 g 2,6-Diäthyl-phenylisothiocyanat werden in 20 g tert.-
Butylamin eingetragen. Man kühlt derart, daß 40°C nicht
Überschritten werden. Nach 3 Stunden wird mit verdünnter
Salzsäure verrührt, das kristalline Reaktionsprodukt ab-
gesaugt, neutral gewaschen und getrocknet.
5 Ausbeute 28,0 g; F: 98 - 100°C.

Ersetzt man in vorstehendem Beispiel das tert.-Butylamin
durch die gleiche Menge tert.-Pentylamin und arbeitet wie
angegeben, so erhält man den N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-
10 tert.-pentyl-thioharnstoff; F: 85 - 87°C.

Beispiel 19

N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-isopropyl-thioharnstoff

15,0 g 2,6-Di-sec.-butyl-phenylisothiocyanat werden unter
Kühlung in 20 g einer 65 %igen wässrigen Lösung von Iso-
propylamin eingetragen. Nach 3-stündigem Rühren bei 20°C
wird der Ansatz in verdünnte Salzsäure eingerührt, das
kristallin ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, neutral
gewaschen, die Paste mit 50 %igem Methanol verrieben, noch-
mals abgesaugt und getrocknet.
20 Ausbeute 17,0 g; F: 108 - 111°C.

Ersetzt man in obigem Beispiel das Isopropylamin durch
15,0 g sec.-Butylamin und arbeitet wie angegeben, so er-
hält man den N-(2,6-Di-sec.-butyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-
25 thioharnstoff;
F: 103 - 105°C

Durch Umsetzung von 2,6-Diäthyl-phenylisothiocyanat mit Isopropylamin nach dem vorstehend angegebenen Verfahren erhält man N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-isopropyl-thioharnstoff vom F: 108 bis 110°C; mit sec.-Butylamin den N-(2,6-Diäthyl-phenyl)-N'-sec.-butyl-thioharnstoff vom F: 98 - 80°C

5

Beispiel 20

N-(2-Methyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoffe

15,0 g 2-Methyl-6-äthyl-phenylisothiocyanat werden unter Kühlung in 20,0 g tert.-Pentylamin eingetragen. Nach 2 Stunden wird 10 der Ansatz in verd. Salzsäure eingerührt, das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit 50 %igem Methanol verrieben, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute 19,0 g; F: 78 - 81°C.

Wird in vorstehendem Beispiel das tert.-Pentylamin durch die 15 gleiche Menge tert.-Butylamin ersetzt, so erhält man den N-(2-Methyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff; F: 94 - 96°C.

2-Methyl-6-äthyl-phenylisothiocyanat kann folgendermaßen hergestellt werden:

20 100 g 2-Methyl-6-äthyl-anilin in 200 ml Methylenchlorid werden bei 0 - 5° zu einem Gemisch von 500 ml Methylenchlorid, 300 ml Wasser, 120 g Calciumcarbonat und 103 g Thiophosgen zugetropft. Danach wird unter Rückfluß erhitzt, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist. Danach filtriert man von Feststoffen, trennt die 25 Methylenchloridschicht ab, trocknet über Calciumchlorid und fraktioniert.

Ausbeute 121 g; Kp: 88 - 91°C/1,0 Torr.

Beispiel 21N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff

15,0 g 4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl-isothiocyanat werden unter Kühlung in 20,0 g tert.-Butylamin eingetragen. Man röhrt 2
5 Stunden, gießt in verdünnte Salzsäure, filtriert, wäscht und trocknet.

Ausbeute 18,0 g; F: 121 - 123°C.

10 Ersetzt man in obigem Beispiel das tert.-Butylamin durch die gleiche Menge tert.-Pentylamin und arbeitet wie angegeben, so erhält man den N-(4-Methyl-2,6-diäthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff, F: 98 - 101°C

15 Analog erhält man aus 2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenylisothiocyanat und tert.-Butylamin den N-(2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff, F: 130 - 132°C, und aus dem gleichen subst. Phenylisothiocyanat und tert.-Pentylamin den N-(2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenyl)-N'-tert.-pentyl-thioharnstoff, F: 105 - 107°C.

Das vorstehend als Ausgangsverbindung verwendete 2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenylisothiocyanat kann nach folgender Vorschrift hergestellt werden:

20 100 g 2,4-Dimethyl-6-äthylanilin in 200 ml Methylenchlorid werden bei 0 - 5°C zu einem Gemisch aus 500 ml Methylenchlorid, 300 ml Wasser, 120 g Calciumcarbonat und 92 g Thiophosgen unter Röhren zugetropft. Anschließend wird zum Rückfluß erhitzt, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz von Feststoffen abfiltriert, die Methylenchloridschicht abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert; Ausbeute 118 g, Kp 101 - 104°C/1,5 Torr.

Beispiel 224-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat

231 g 4-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-anilin in 300 ml Methylenchlorid werden bei 10 - 15°C zu einer Suspension aus 600 ml Methylenchlorid, 500 ml Wasser, 200 g Calciumcarbonat und 140 g Thiophosgen zugetropft. Danach heizt man zum Sieden, bis die Gasentwicklung beendet ist. Der erkaltete Ansatz wird von Feststoffen abfiltriert, die Methylenchloridschicht über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert; 10 Kp 175 - 179°C/1,5 Torr; Ausbeute 251 g.

Analog können aus den entsprechenden Anilinderivaten die folgenden Arylisothiocyanate hergestellt werden:

2,4,6-Triäthyl-phenylisothiocyanat; Kp 128 - 130°C/1,3 Torr

4-n-Propyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat;

15 4-Isopropyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat; Kp 132 - 137°C/1,5 Torr

4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat;

Kp 130 - 132°C/1,3 Torr

4-n-Butyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat;

Kp 150 - 155°C/2,0 Torr

20 4-Isobutyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat;

Kp 133 - 136°C/1,4 Torr

4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-phenylisothiocyanat;

Kp 130 - 133°C/1,8 Torr

2,6-Di-cyclopentyl-phenylisothiocyanat;

Kp 165 - 158°C/1,3 Torr

4-Methyl-2,6-dicyclopentyl-phenylisothiocyanat;

Kp 188 - 195°C/2,0 Torr

0000365

- 94 -

2,6-Di-pentyl-(2)-phenylisothiocyanat; Kp 148 - 152°C/1,4 Torr

4-Methyl-2,6-di-sec.-butyl-phenylisothiocyanat;
Kp 130 - 132°C/1,2 Torr

5 Kp 135 - 139°C/1,5 Torr

3-Methyl-2,6-diethyl-phenylisothiocyanat;
Kp 110 - 113°C/1,0 Torr

10 3,4-Dimethyl-2,6-diethyl-phenylisothiocyanat;
Kp 125 - 130°C/1-2 Torr

3,5-Dimethyl-2,6-diethyl-phenylisothiocyanat; Kp 110 $127^{\circ}\text{C}/1\text{ atm}$

4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenylisothiocyanat; Kp 124 - 126°C/1,2 Torr

20 Kp 115 - 117 C/1,0 Torr
2,4,6-Tri-isopropyl-phenylisothiocyanat;

Kp 130 - 132°C/1,2 Torr

25 4-*l*-Pentyl-(3)-2,6-diethyl-phenylisothiocyanat; $\eta_{D}^{20} = 1.17$ $\text{m.p.} = 100^\circ\text{C.}$

Die für die Synthese der Arylisothiocyanate als Ausgangsmaterial erforderlichen 2,6-disubstituierten Anilinderivate können nach den in Angew. Chemie Bd. 69, S. 124 ff (1957) beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Beispiel 234-Cyclohexyl-2,6-diäthyl-anilin

300 g 4-Amino-cyclohexylbenzol, 5,0 g Aluminiumgranulat und 17 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in einem Stahlautoklaven auf 250°C erhitzt und Äthylen bis zu einem Innendruck von 200 atü aufgepreßt. Nach Druckabfall wird weiter Äthylen zugepumpt, bis die Aufnahme beendet ist; Dauer ca. 7 Stunden. Nach dem Erkalten wird der Ansatz mit 500 ml Benzol, 300 ml 40 %iger Natronlauge und 500 ml Wasser 15 Minuten bei 40 - 50°C verrührt, die Benzolphase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert.
Kp 148 - 150°C/0,8 Torr; Ausbeute 318 g.

In analoger Weise können die folgenden Anilinderivate hergestellt werden:

2,4,6-Triäthyl-anilin; Kp 89 - 91°C/0,6 Torr
4-n-Propyl-2,6-diäthyl-anilin; Kp 102°C/1,4 Torr
4-Isopropyl-2,6-diäthyl-anilin; Kp 103 - 105°C/2,0 Torr
4-n-Butyl-2,6-diäthyl-anilin; Kp 117 - 118°C/2,0 Torr
20 4-Isobutyl-2,6-diäthyl-anilin; Kp 97 - 99°C/0,7 Torr
4-tert.-Butyl-2,6-diäthyl-anilin; Kp 89 - 91°C/0,6 Torr

2-Äthyl-6-isopropyl-anilin; Kp 127 - 128°C/16 Torr
2-Isopropyl-6-sec.-butyl-anilin; 136 - 143°C/13 Torr
3-Methyl-2,6-diäthyl-anilin; Kp 132 - 133°C/20 Torr
25 3-Chlor-2,6-diäthyl-anilin; Kp 145 - 148°C/15 Torr
3,4-Dimethyl-2,6-diäthyl-anilin; Kp 147 - 148°C/15 Torr

3,5-Dimethyl-2,6-diethyl-anilin; Kp 146 - 154°C/15 Torr,
F: 47 - 50°C

4-Methyl-2,6-diisopropyl-anilin; Kp 141 - 143°C/16 Torr

4-/Pentyl-(3)/-2,6-diethyl-anilin; Kp 106 - 107°C/1,2 Torr

5 Beispiel 24

2,6-Bis-(pentyl-(2))-anilin

170 g Anilin, 5 g Aluminiumgranulat und 15 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in einem Stahlautoklaven auf 300°C erhitzt und 300 g Penten-(1) innerhalb von etwa 5 Stunden bis zu einem Innendruck von 300 atü eingepumpt. Anschließend wird der Ansatz noch 6 Stunden bei 300°C gehalten, wobei der Innendruck auf 107 atü fällt. Nach dem Erkalten wird der Autoklaveninhalt mit 500 g Benzol, 250 ml 40 %iger Natronlauge und 300 ml Wasser 15 Minuten bei 30 - 40°C verrührt, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Man erhält 113 g 2-Mono-pentyl-(2)-anilin. Kp 78 - 82°C/0,6 Torr und 131 g 2,6-Bis-pentyl-(2)-anilin, Kp 168 - 174°C/1,5 Torr.

Analog erhält man aus Anilin und Cyclopenten
2-Cyclopentylanilin; Kp 102 - 109°C/1,7 Torr und
2,6-Di-cyclopentyl-anilin; Kp 159 - 165°C/1,5 Torr;
aus p-Toluidin und Cyclopenten
4-Methyl-2-cyclopentyl-anilin; Kp 104 - 106°C/0,7 Torr und
25 4-Methyl-2,6-dicyclopentyl-anilin; Kp 157 - 158°C/0,8 Torr;
aus p-Toluidin und Buten-(1)
4-Methyl-2-sec.-butyl-anilin; Kp 72°C/1,0 Torr und

- 97 -

4-Methyl-2,6-di-sec.-butyl-anilin; Kp 121 - 128°C/3,0 Torr.

Aus Anilin und Buten-(1) erhält man analog

2-sec.-Butyl-anilin; Kp 109 - 111°C/13 Torr und

2,6-Di-sec.-butyl-anilin; Kp 145 - 147°C/13 Torr.

5 Aus o-Toluidin und Isobuten erhält man mit Tonsil K 10
als Katalysator bei 200°C und 200 atü das

6-Methyl-2,4-di-tert.-butyl-anilin; Kp 101 - 103°C/1,1 Torr.

10 Die erfindungsgemäß dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (I), welche sämtlich als ölige Substanzen anfallen, können durch die folgenden NMR- und IR-Daten charakterisiert werden:

Die einzelnen Abkürzungen in den Tabellen der NMR-Werte bedeuten

S = Singulett

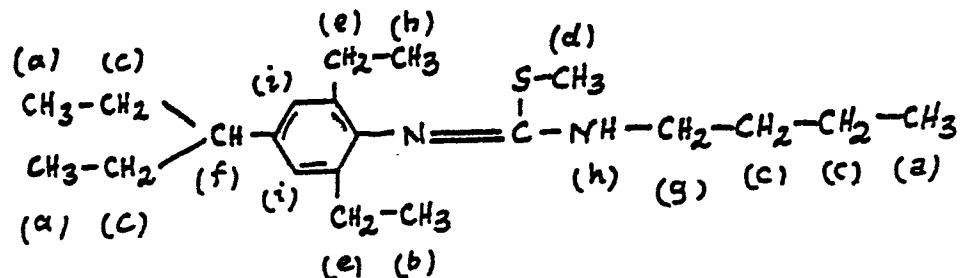
15 D = Dublett

T = Triplet

Q = Quaternett

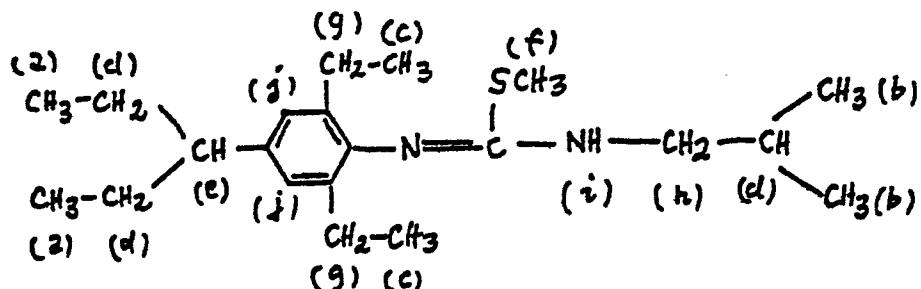
M = Multiplett

- 98 -



Shift ppm	NMR in CDCl_3	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
--------------	------------------------	---------------	-----------	------------

0,75		T	a)	
0,15		T	b)	überlagert 23
0,9 - 1,9		M	c)	
2,3		S	d)	
2,35		Q	e)	überlagert 8
1,9 - 2,7		M	f)	
3,0 - 3,5		M	g)	2
4,15		S	h)	1
6,75		S	i)	2

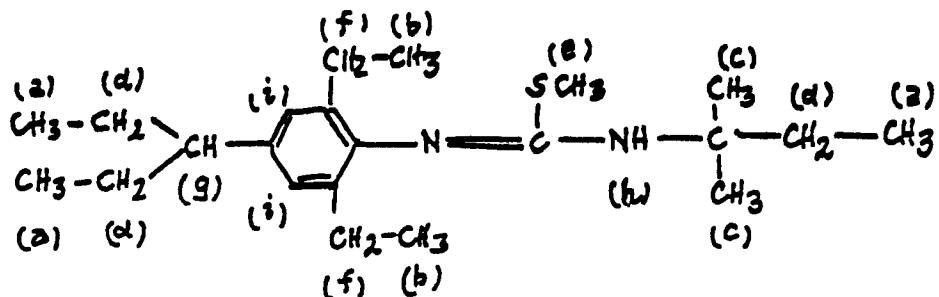
IR: 2955, 1615, 1456, 868 cm^{-1} 

Shift ppm	NMR in CDCl_3	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
--------------	------------------------	---------------	-----------	------------

0,8		T	a)	
0,85		D	b)	
1,15		T	c)	überlagert 23
0,9 - 1,9		M	d)	
1,9 - 2,7		M	e)	
2,4		S	f)	überlagert 8
2,45		Q	g)	
3,08		T	h)	2
4,25		M	i)	1
6,78		S	j)	2

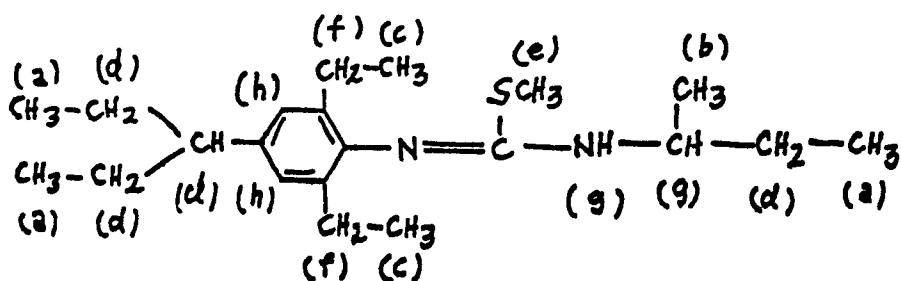
IR: 2955, 1615, 1455, 868 cm^{-1}

- 99 -



Shift ppm	NMR in CDCl_3	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
--------------	------------------------	---------------	-----------	------------

0,75		T's	a)	
1,15		T	b)	
1,4		S	c)	überlagert 27
0,9 - 2,2		M	d)	
2,15		S	e)	
2,45		M	f)	überlagert 8
2,3 - 2,9		M	g)	
4,0		S	h	1
6,73		S	i	2

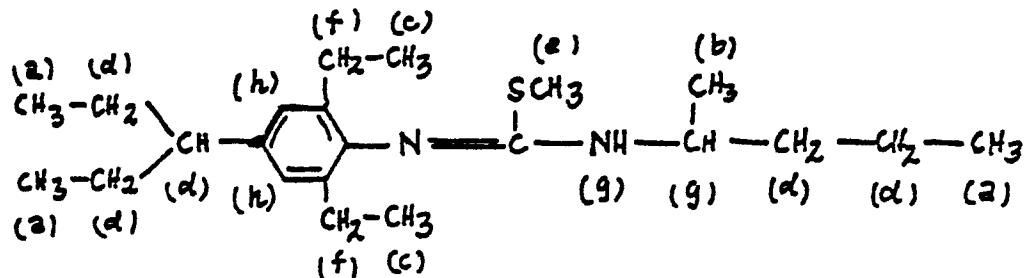
IR: 2959, 1625, 1455, 1122, 868 cm^{-1} 

Shift ppm	NMR in CDCl_3	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
--------------	------------------------	---------------	-----------	------------

0,75		T	a	
0,8		D	b	
1,15		T	c	ca. 25
0,6 - 2,8		M	d	
2,38		S	e	
2,42		Q	f	ca. 7
3,5 - 4,0		M	g	2
6,73		S	h	2

IR: 3370, 1616, 1595, 1456, 1279, 689 cm^{-1} .

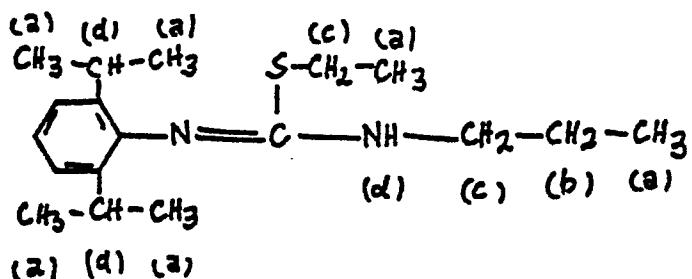
- 100 -



Shift ppm	NMR in CDCl_3	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
--------------	------------------------	---------------	-----------	------------

0,77		T	a	
0,80		D	b	ca. 27
1,15		T	c	
0,7 - 2,9		M	d	
2,38		S	e	ca. 7
2,42		Q	f	
3,5 - 4,1		S	g	2
6,75		S	h	2

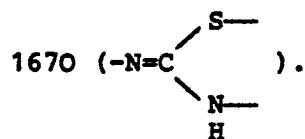
IR: 3370, 1610, 1590, 1452, 1280, 1150, 871 cm^{-1}



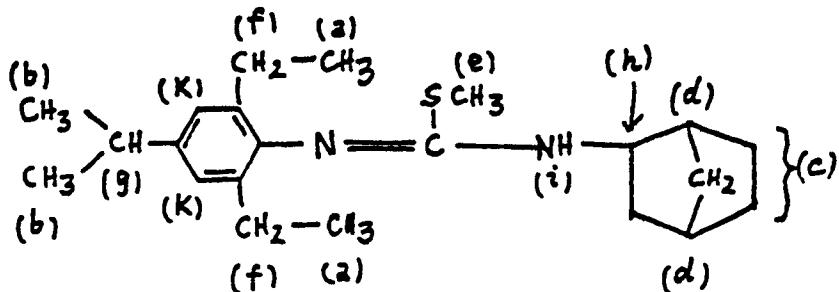
Shift ppm	NMR in CDCl_3	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
--------------	------------------------	---------------	-----------	------------

0,9 - 1,2		T+D	I a	~ 18
2,6		M	b	~ 4
2,9 - 3,5		M+DMF	c	~ 6+DMF
4,2		breit	d	1
7,0 + 7,2		M	e	3

IR: 3380 (NH, 780, 730 (Aromat. 1,2,3-Trisubst. möglich)).



- 101 -

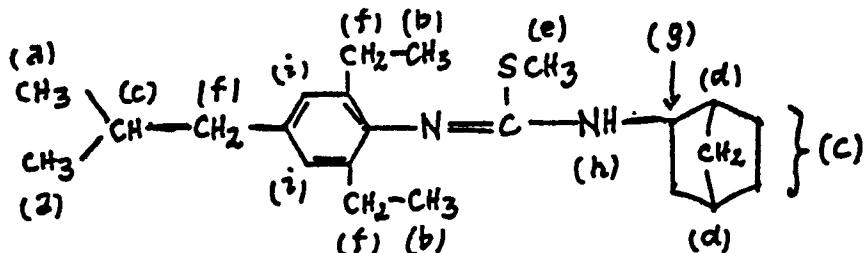


Shift ppm	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
--------------	---------------	-----------	------------

NMR: (in CDCl_3)

1,17	T	I a	6
2,23	D	b	6
1,0 - 2,0	M	c	8
2,0 - 2,4	M	d	2
2,38	S	e	3
2,46	Q	f	4
2,6 - 3,1	M	g	1
3,3 - 3,8	M	h	1
4,0	D	i	1
6,88	S	k	2

IR: 1615 cm^{-1} = C=N-Bande
 876 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.



Shift ppm	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
--------------	---------------	-----------	------------

NMR: (in CDCl_3)

0,89	D	I a	6
1,16	T	b	6
1,0 - 2,0	M	c	8+1
2,1 - 2,4	M	d	2
2,38	S	e	3
2,43	Q	f	6
3,3 - 3,9	M	g	1
4,0	D	h	1
6,81	S	i	2

IR: 879 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1615 cm^{-1} = C=N-Bande

- 102 -

Shift ppm	Multipizität	Zuordnung	Intensität
--------------	--------------	-----------	------------

NMR: (CDCl₃)

0,78	T	I a	
1,18	T	b	
1,0-2,2	M	c	
2,38	S	d	
2,0-2,7	M	e	
ca. 2,4-3,1	M	f	34
3,1-4,0	M	g	1
4,1	M	h	1
6,78	S	i	2

IR:

871 cm⁻¹ = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1610 cm⁻¹ = C=N-Bande

Shift ppm	Multipizität	Zuordnung	Intensität
--------------	--------------	-----------	------------

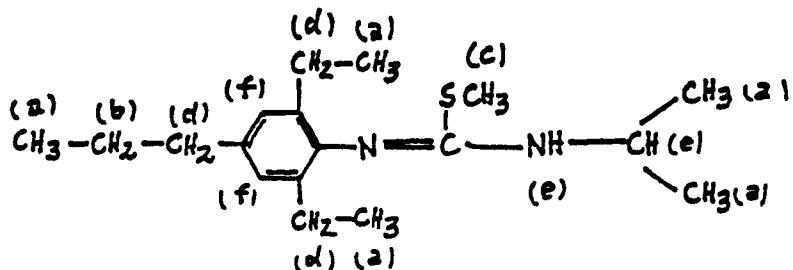
NMR: (in CDCl₃)

0,78	T	I a	6
1,18	T	b	6
1,2-2,0	M	c	12
2,40	S	d	3
2,1-2,8	Q	e	4
2,4-3,0	M	f	1
3,7-4,3	MS	g	2
6,77	S	h	2

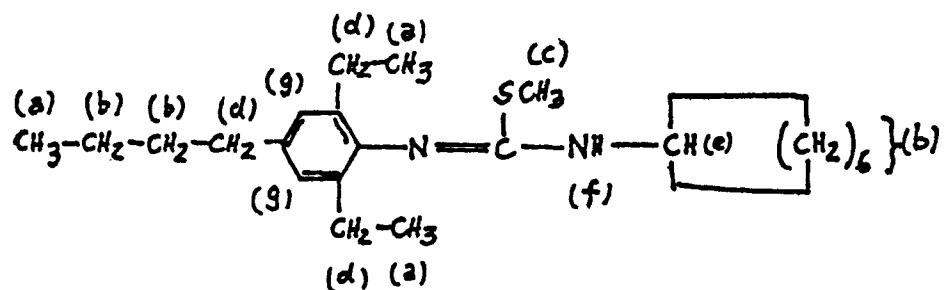
IR:

871 cm⁻¹ = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1610 cm⁻¹ = C=N-Bande

- 103 -



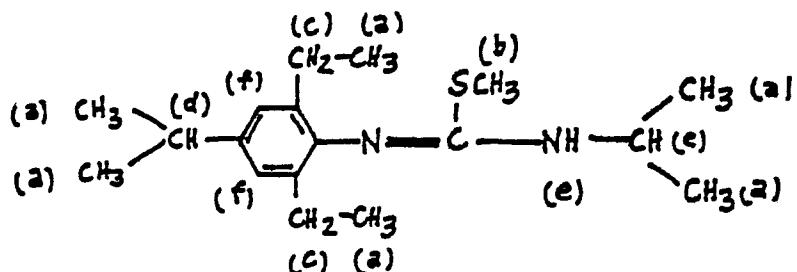
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
0,7-1,3	M	I a	15
1,2-2,0	M	b	2
2,37	S	c	3
2,45	Q	d	6
3,5-4,2	M	e	2
6,86	S	f	2

IR: 1615 cm^{-1} = C=N-Bande

Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
0,8-1,3	M	I a }	25
1,3-2,0	M	b }	
2,37	S	c }	9
2,1-2,8	M	d }	
3,5-4,1	M	e	1
4,15	D	f	1
6,84	S	g	2

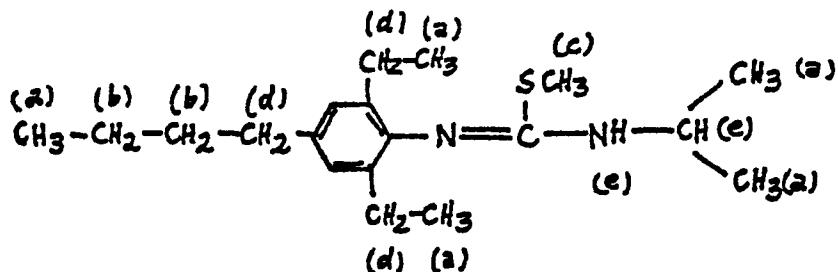
IR: 868 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1595 cm^{-1} od. 1615 cm^{-1} = C=N-Bande

- 104 -



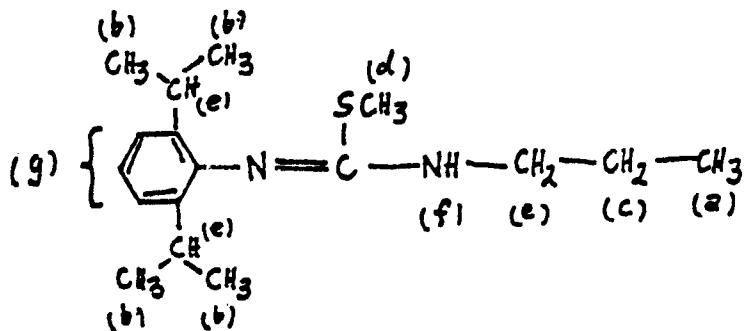
Shift ppm NMR in CDCl_3	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
0,95-1,4	M	I a	18
2,33	S	b	3
2,45	Q	c	4
2,5-3,1	M	d	1
3,8-4,2	M	e	1
6,69	S	f	2

IR: 874 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1610 cm^{-1} = C=N-Bande



Shift ppm NMR in CDCl_3	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
0,7-1,4	M	I a	2
1,0-2,0	M	b	19
2,37	S	c	3
2,44	Q	d	6
3,7-4,2	M	e	2
6,86	S	f	2

IR: 1615 cm^{-1} = C=N-Bande
 864 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.

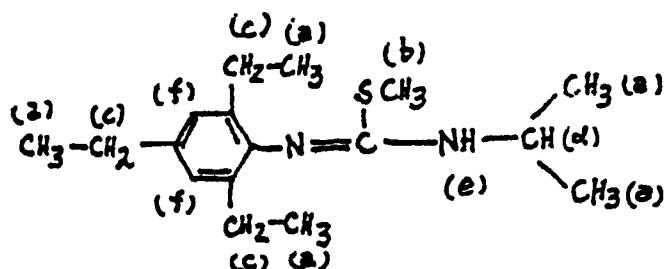


Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
--------------	---------------	-----------	------------

NMR: (in CDCl_3)

0,88	T	I a	3
1,17/1,18	D/D	b	12
1,3-1,8	M	c	2
2,42	S	d	3
2,7-3,4	M	e	4
4,0-4,3	M	f	1
6,9-7,2	M	g	3

IR: 755 cm^{-1} u. 772 cm^{-1} = 1,2,3-Trisubst.
 1612 cm^{-1} = C=N-Bande



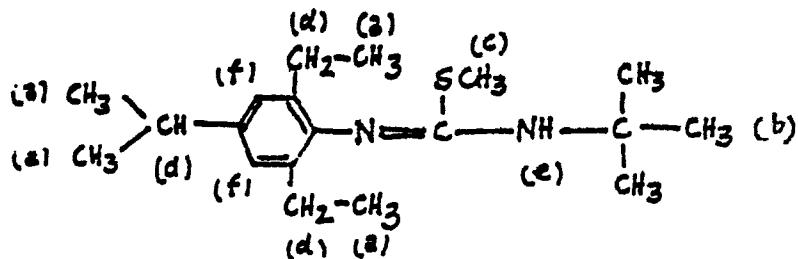
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
--------------	---------------	-----------	------------

NMR: (in CDCl_3)

0,9-1,4	M	I a	15
2,38	S	b	3
2,43	Q	c	6
3,7-4,3	M	d	1
3,9-4,5	M	e	1
6,88	S	f	2

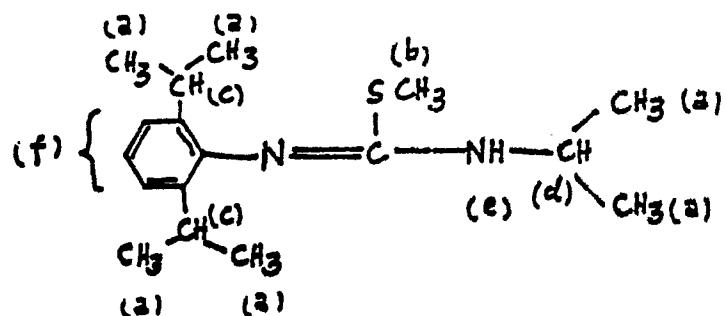
IR: 874 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1615 cm^{-1} = C=N-Bande

- 106 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
1,2	Q + D	I a	12
1,4	S	b	9
2,2	S	c	3
2,2-2,9	M	d	> 5
4,1	S	e	1
6,8	S	f	2

IR: 3450 (NH), 875, 895 (Aromat. 1,2,3,5-Tetrasubst.).

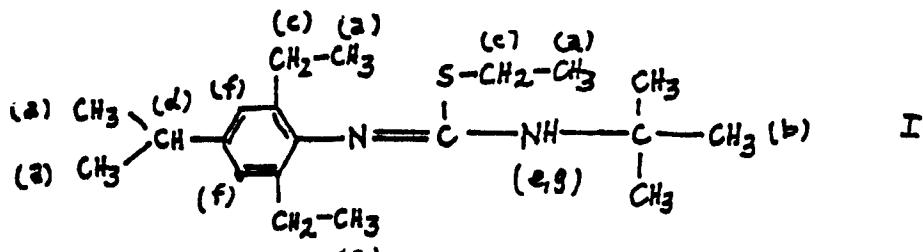


Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
1,17/1,18	D/D	I a	18
2,38	S	b	3
2,6-3,2	M	c	2
3,6-4,1	M	d	1
3,9	D	e	1
6,9-7,2	M	f	3

IR: 697 cm^{-1} od. 755 cm^{-1} u. 767 cm^{-1} = 1,2,3-Trisubst.
 1580 cm^{-1} od. 1610 cm^{-1} = C=N-Bande

Die Verbindung enthält ca. 5 % Dimethylformamid.

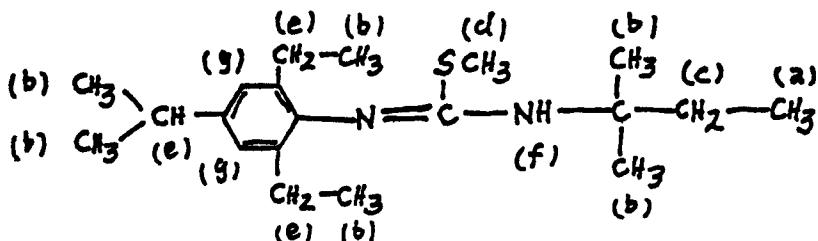
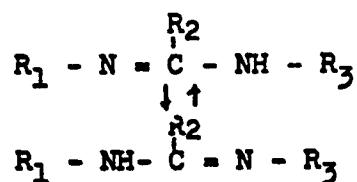
- 107 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR im $CDCl_3$</u>			
1,2	2 x T + D	I a	> 24
1,5	2 x S	b	
2,5	2 x Q	c	
2,9	(2x?)D	d	> ~ 8
4,1 u. 5,2	2 x S	e	~ 1
6,8 u. 7,0	2 x S	f	2
7,5 u. 8,0	2 x S	g	~ 1

IR: 3440, 3360, 3160 (NH), 880 (Aromat. 1,2,3,5-Tetrasubst.).

Diese Daten lassen sich Struktur I zuordnen, die in zwei tautomeren Strukturen vorliegt.



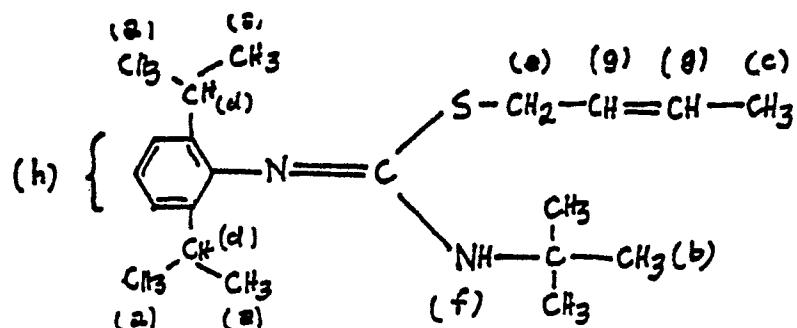
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR in $CDCl_3$</u>			
0,9	T	I a	~ 3
1,1-1,4	S+D+T	b	~ 17
1,8	Q	c	2
2,2	S	d	3
2,2-2,7	M	e	~ 5
2,9	DMF	f	~ 3
4,0	S	g	1
6,8	S	h	2
7,9	S DMF		< 1

IR: 3460, 3370 (NH), 875 (Aromat. 1,2,3,5-Tetrasubst.).

Die Verbindung enthält ca. 30 % Dimethylformamid.

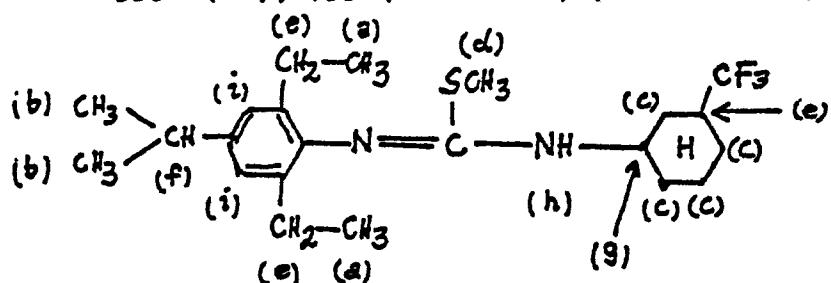
Le A 18 232

- 108 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR in CDCl_3</u>			
1,2	T	I a	12
1,4	S	b	9
1,7	D	c	~ 4
3,0	M	d	2
3,3	D	e	2
4,4	S	f	1
5,6	M	g	2
7,0	S	h	3

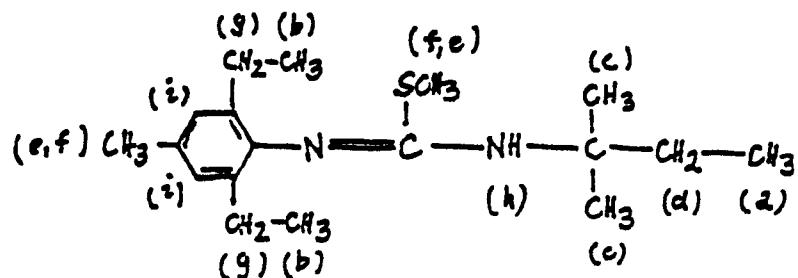
IR: 3390 (NH), 755 (Aromat. 1,2,3-Trisubst.).



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR in CDCl_3</u>			
0,8 - 1,2	T	I a	6
1,19	D	b	6
1,1-2,4	M	c	8
2,31	S	d	3
2,0-2,7	M	e	5
2,6-3,1	M	f	1
3,2-4,0	M	g	1
4,0	D	h	1
6,81	S	i	2

IR

 1615 cm^{-1} = C = N-Bande 871 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst. 3370 cm^{-1} o. 4450 cm^{-1} = NH-Bande



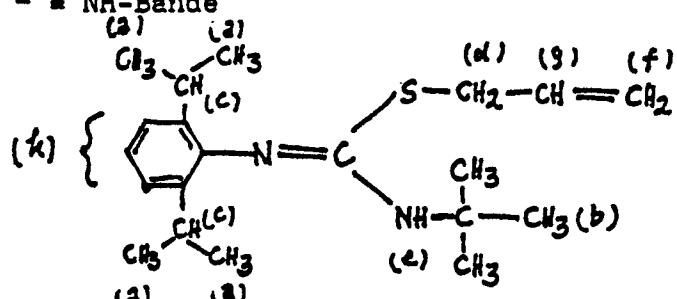
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>¹H-NMR in CDCl₃</u>			
0,90	T	I a	3
1,15	T	b	6
1,41	S	c	6
1,85	Q	d	2
2,19	S	e	3
2,23	S	f	3
2,43	Q	g	4
4,0	S	h	1
6,80	S	i	2

IR

855 cm⁻¹ o. 871 cm⁻¹ = 1,2,3,5-Tetrasubst.

1625 cm⁻¹ = C=N-Bande

3460 cm⁻¹ = NH-Bande



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
--------------	---------------	-----------	------------

¹³C-NMR (in CDCl₃)

1,11/1,23	D/D	I a	12
1,46	S	b	9
3,02	Septett	c	2
3,38	D	d	2
4,4	S	e	1
5,1-5,5	M	f	2
5,70	T (aufgesp.)	g	1
7,04	M	h	1

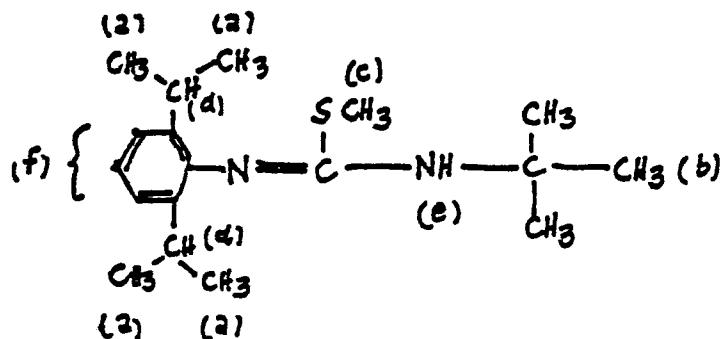
IR

805 u. 761 cm⁻¹ = 1,2,3-Trisubst.

1625 cm⁻¹ = C = N-Bande

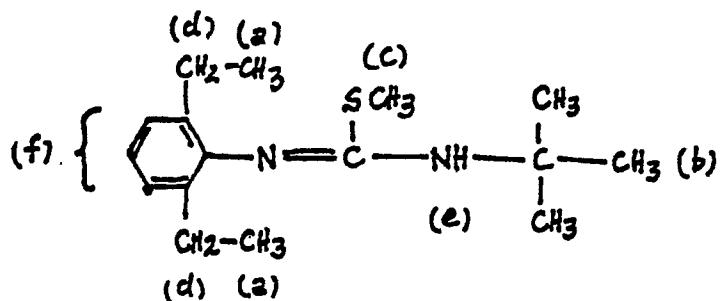
3420 cm⁻¹ = NH-Bande

- 110 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR in CDCl₃</u>			
1,2	T	I a	~ 12
1,5	S	b	9
2,2	S	c	3
3,0	Sept.	d	2
4,1	S	e	1
7,0	S	f	3

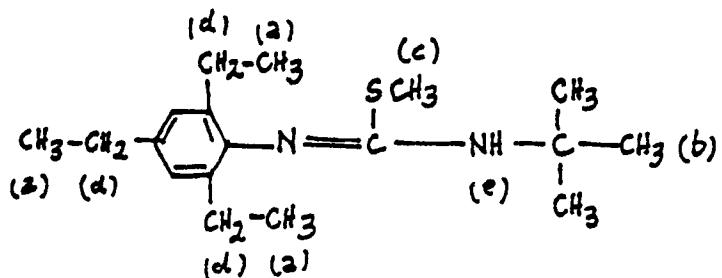
IR: 3460, 3370 (NH), 800, 760 (Aromat. 1,2,3-Trisubst.)



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR (in CDCl₃)</u>			
1,17	T	I a	6
1,47	S	b	9
2,18	S	c	3
2,50	Q	d	4
4,1	S	e	1
6,94	S	f	3

IR:1620 cm⁻¹ = C=N-Bande3450 cm⁻¹ = NH-BandeLe A 18 232

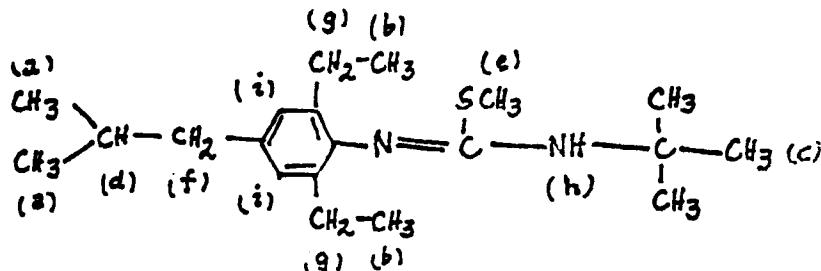
- 111 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
1,16/1,21	T	I a	9
1,47	S	b	9
2,19	S	c	3
2,46	Q	d	5
4,1	S	e	1
6,87	S	f	2

IR:

870 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1620 cm^{-1} = C=N-Bindung



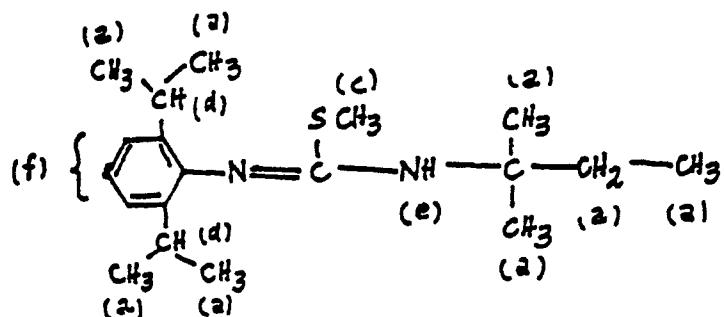
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
0,90	D	I a	6
1,18	T	b	6
1,49	S	c	9
1,2-2,0	M	d	1
2,20	S	e	3
2,40	D	f	2
2,49	Q	g	4
4,1	S	h	1
6,80	S	i	2

IR:

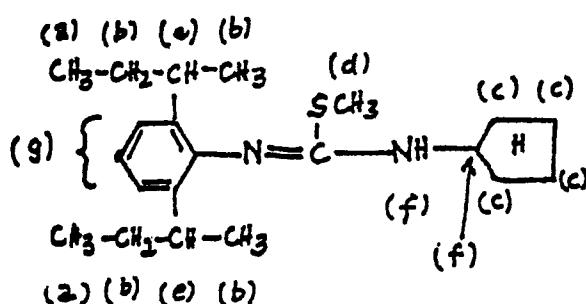
ca. 880 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1620 cm^{-1} = C=N-Bindung

Le A 18 232

- 112 -



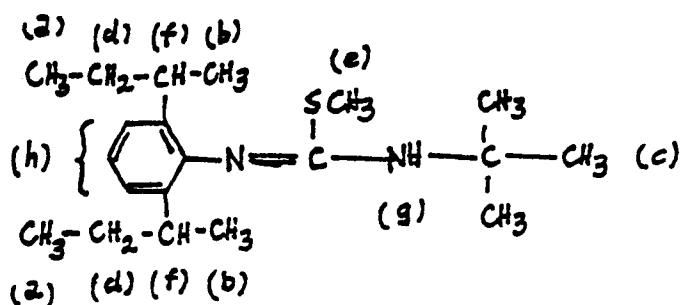
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR in CDCl_3			
0,6-1,5	M	(a)	21
1,6-2,3	M	(b)	Überlagert
2,2	S	(c)	5
ca. 2,95	M	(d)	2
4,0	S	(e)	1
7,0	S	(f)	3

IR: 3460 (NH), 2955, 1623 (C=N), 1145, 760 cm^{-1} MS: M^+ 320, 273, 272 (M- HSCH_3), 187 (b.p.), 145.

Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR in CDCl_3			
0,81	T	(a)	(6)
1,15	D	(b)	
1,0-2,3	M	(c)	Überlagert (18)
2,35-2,45	S's	(d)	
ca. 2,5	M	(e)	Überlagert (5)
ca. 4,02	M	(f)	(2)
7,0	M	(g)	(3)

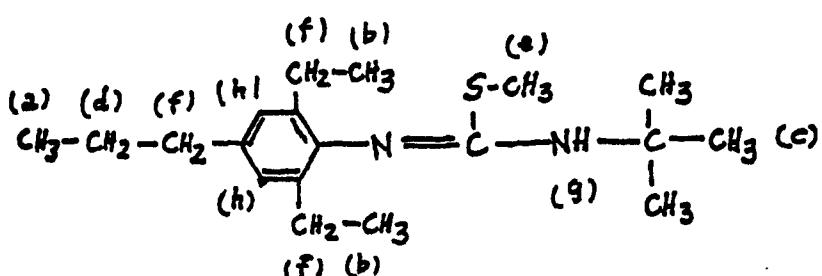
IR: 3380 (NH), 2958, 1614, 1582, 1275 cm^{-1} .MS: M^+ 346, 300, 283, 270, 214, 201, 145, 69.

- 113 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR: (in CDCl_3)</u>			
0,58	T	I a	
1,19	D	I b	
1,44	S	I c	
1,1-1,8	M	I d	
2,20	S	I e	
2,4-2,9	M	I f	3
4,05	S	I g	2
6,92	S	I h	1
			25
			3
			2
			3

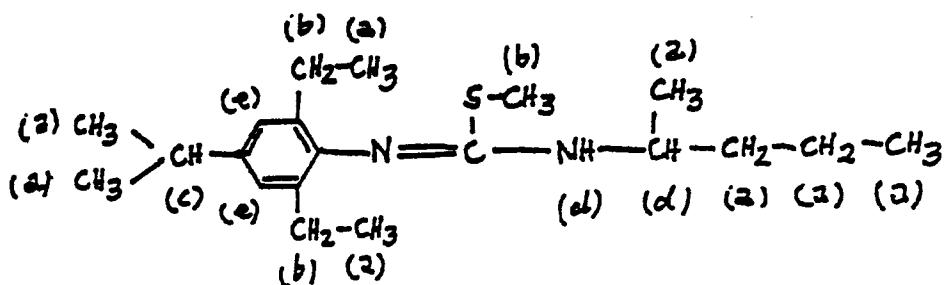
IR: 890 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 3450 cm^{-1} = NH-Bande



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR in CDCl_3</u>			
1,05	T	{ a } überlagert	9
1,17	T	{ b }	9
1,46	S	{ c }	ca. 2
1,1-2,9	M	{ d }	3
2,19	S	{ e }	6
2,47	Q	{ f }	1
4,06	S	{ g }	2
6,83	S	{ h }	

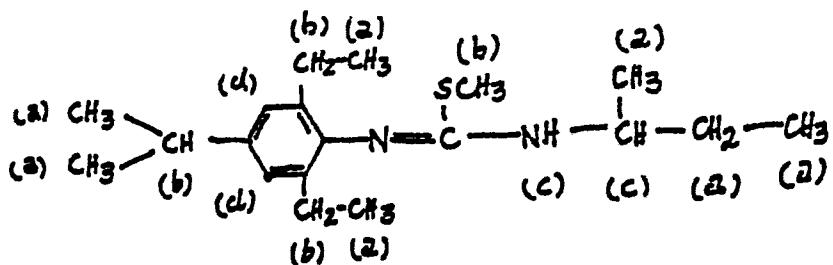
IR: 3455 (NH), 2958 , 1521 , 1457 , 1125 cm^{-1} .

- 114 -



Shift ppm	Multiplicität NMR in CDCl_3	Zuordnung	Intensität
0,9-1,4	M	I a	22
2,4	Q + S	b	7
2,8	M	c	1
3,9	breit	d	2
6,9	S	e	2

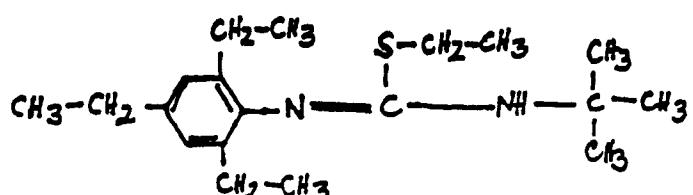
IR: 3450, 3370 (NH), 875 (Aromat. 1,2,3,5-Tetrasubst.).



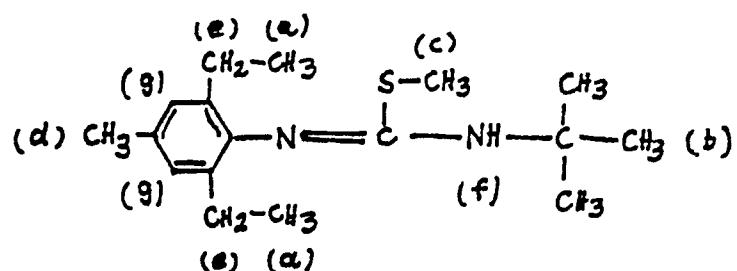
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR in CDCl_3			
0,9-1,2	T + D	I a	~ 20
2,4	Q + S	b	~ 9
3,8	M	c	~ 2
6,8	S	d	2

IR: 3460, 3370 (NH), 875 (Aromat. 1,2,3,5-Tetrasubst.).

- 115 -



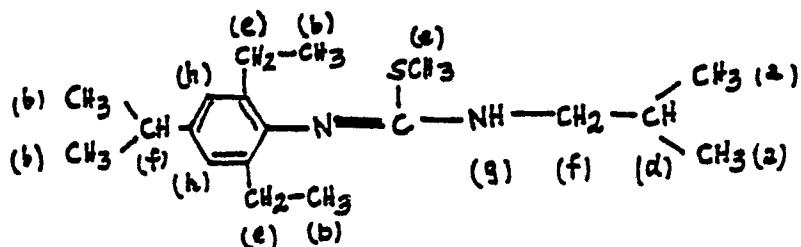
IR: 1620 cm^{-1} = C = N-Bindung
 570 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.



Shift ppm	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
1,16	t	i	> 15
1,48	ss	ii	
2,19	ss	iiii	
2,25	ss	iiii	> 10
2,45	q	iiiiii	
4,1	ss	iiiiii	1
6,8	ss	iiiiii	2

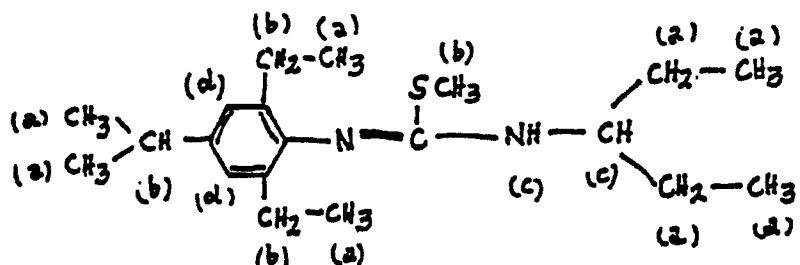
IR: 882 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 3450 cm^{-1} = NH-Bande

- 116 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR (in CDCl_3)</u>			
0,8	D	I a	6
1,2	T	b	> 12
1,3	D	c	1
1,5	M	d	8
2,3	Q + S	e	4
2,6-3,1	M	f	1
4,2	S	g	2
6,8	S	h	

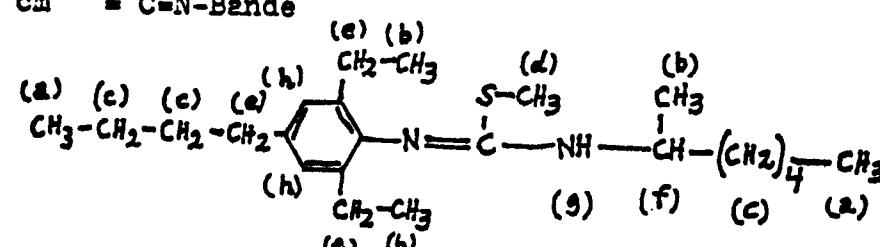
IR: 3390 (NH), 880 (1,2,3,5- Aromat. Tetrasubst.).



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR (in CDCl_3)</u>			
0,8 - 1,6	T, T, D, M	I a	~ 21
2,3	S + Q	I b	~ 9
2,9	M	I c	~ 2
6,8	S	I d	2

IR: 3460, 3370, (NH), 875 (Aromat. 1,2,3,5-Tetrasubst.)

- 117 -

Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR</u> (in CDCl_3)			
0,90	T	I a	
0,90 - 1,50	M	b	
0,90 - 1,50	M	c	26
2,37	S	d	
2,46	Q	e	3
2,5-3,1	M	f	4
3,5-4,1	M	g	1
3,9	S	h	1
6,88	S	i	2
<u>IR</u>			
872 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.			
1612 cm^{-1} = C=N-Bande			
			
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität

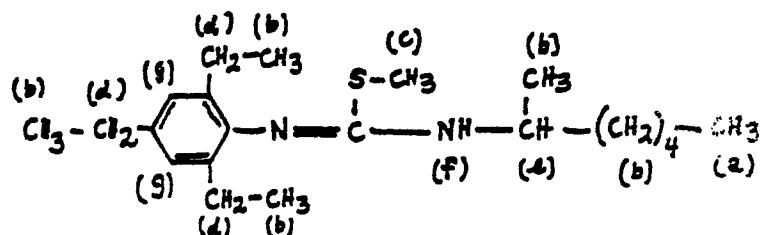
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR</u> (in CDCl_3)			
0,8-1,0	M	I a	
1,0-1,4	M	b	
1,0-2,0	M	c	27
2,37	S	d	
2,47	Q	e	3
3,5-4,1	M	f	6
3,9	S	g	1
6,86	S	h	2

IR

864 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.

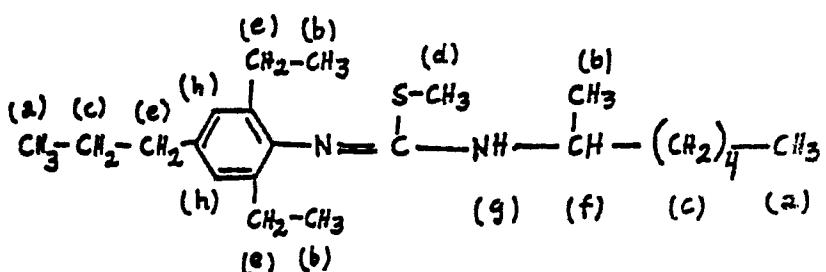
1615 cm^{-1} = C=N-Bande

- 118 -



Shift ppm	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR</u> (in CDCl_3)			
0,68	T	I a	> 23
1,0-1,5	M	b	
2,37	S	c	6
2,46	Q	d	1
3,5-4,1	M	e f g	1
3,90	S		1
6,27	S		2

IR
 $1618 \text{ cm}^{-1} = \text{C} = \text{N-Bande}$
 $871 \text{ cm}^{-1} = 1,2,3,5\text{-Tetrasubst.}$



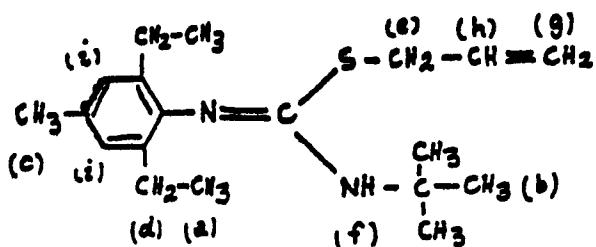
Shift ppm	Multiplizität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR</u> (in CDCl_3)			
0,8-1,0	M	I	
1,0-1,4	M	a	
1,0-2,0	M	b	
2,37	S	c	
2,47	Q	d	
3,5-4,1	M	e	
3,9	S	f	
6,86	S	g	
		h	
		i	25
		j	3
		k	6
		l	1
		m	1
		n	2

IR

1615 cm^{-1} = C=N-Bande

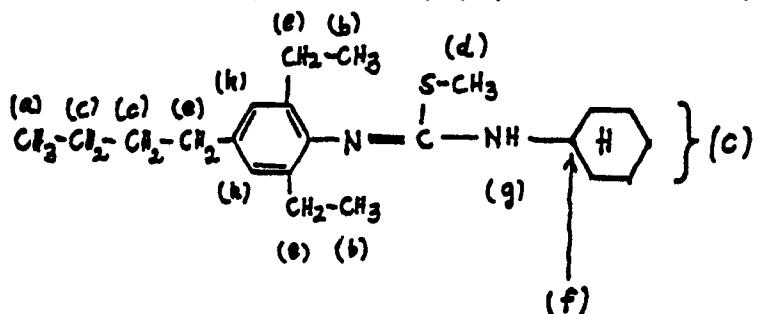
Le A 18 232

- 119 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR in CDCl_3</u>			
1,2	T	I a	6
1,4	S	b	9
2,3	S	c	3
2,4	Q	d	4
3,3	D	e	2
4,3	S	f	1
5,2	M	g	2
5,8	M	h	1
6,8	S	i	2

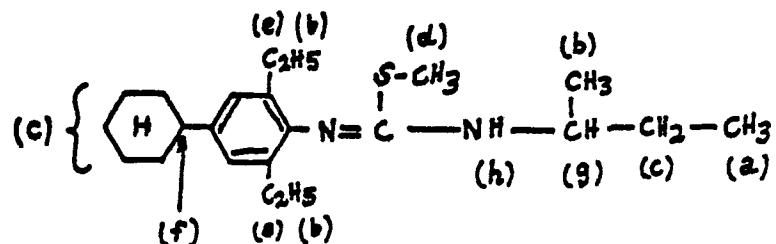
IR: 3430 (NH), 865 (Aromat. 1,2,3,5-Tetrasubst.).



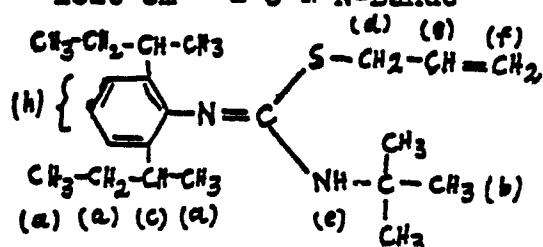
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR (in CDCl_3)</u>			
0,92	T	I a	23
1,15	T	b	
1,0-2,2	M	c	
2,37	S	d	3
2,46	Q	e	6
3,3-3,9	M	f	1
4,1	D	g	1
6,85	S	h	2

IR 1615 cm^{-1} = C=N-Bande 862 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.

- 120 -



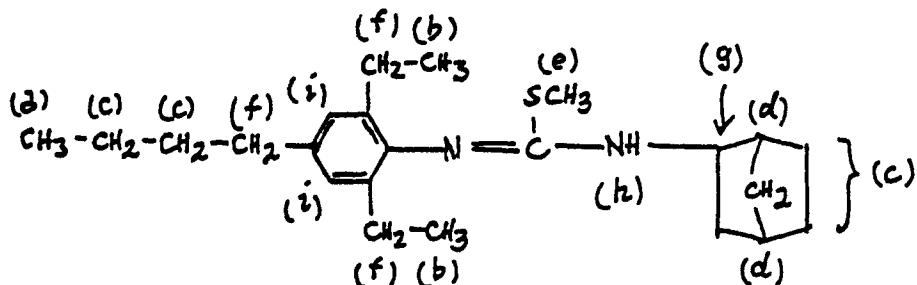
Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR</u> (in CDCl_3)			
0,90	T	I a	
0,95-1,30	M	b	24
1,0-2,2	M	c	
2,38	S	d	3
2,45	Q	e	4
2,7-3,1	M	f	1
3,4-4,0	M	g	1
3,9	M	h	1
6,87	S	i	2

IR: 867 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst. 1620 cm^{-1} = C = N-Bande

Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
<u>NMR</u> in CDCl_3			
0,7-1,7	M	I a	
1,4	S	b	~ 25
2,7	M	c	2
3,4	D	d	2
4,3	S	e	1
5,0-5,4	M	f	2
5,8	M	g	1
7,0	S	h	3

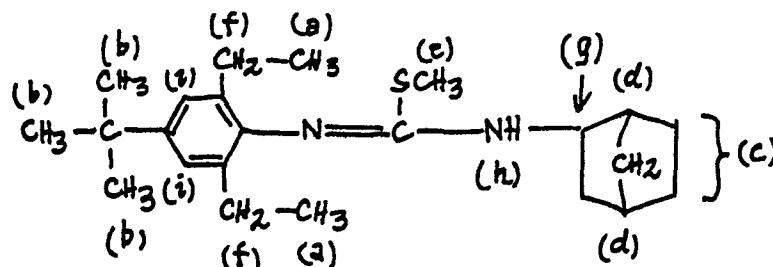
IR: 3420 (NH), 760 (Aromat. 1,2,3-Trisubst. möglich).
 1620 (C=N).

- 121 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
0,90	T	I a	3
1,15	T	b	6
1,0-2,0	M	c	12
2,0-2,4	M	d	2
2,36	S	e	3
2,45	Q	f	6
3,3-3,8	M	g	1
4,0	D	h	1
6,85	S	i	2

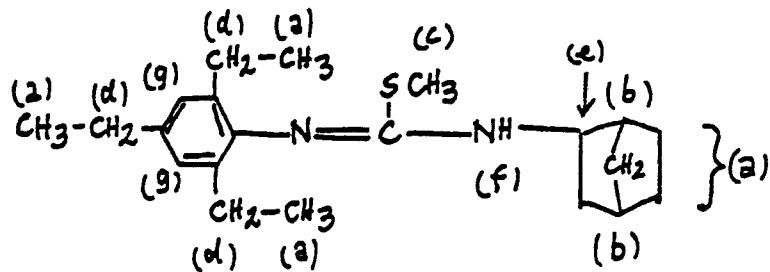
IR: 1615 cm^{-1} = C=N-Bande
 $867 \text{ od. } 882 \text{ cm}^{-1}$ = 1,2,3,5-Tetrasubst.



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
1,18	T	I a	6
1,31	S	b	9
1,0-2,0	M	c	8
2,1-2,4	M	d	2
2,38	S	e	3
2,48	Q	f	4
3,3-3,8	M	g	1
4,05	M	h	1
7,05	S	i	2

IR: 1610 cm^{-1} = C=N-Bande
 877 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.

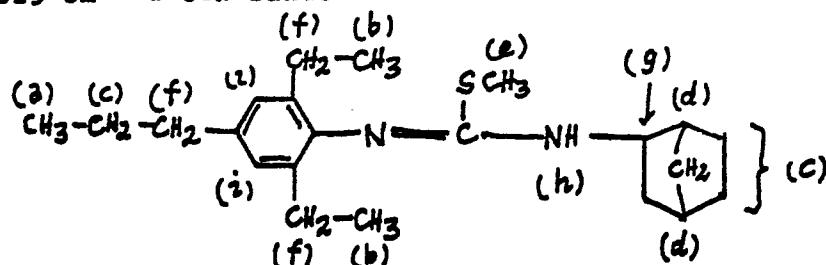
- 122 -



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
0,8-2,0	M	I a	17
2,0-2,4	M	b	2
2,37	S	c	3
2,45	Q	d	6
3,3-3,8	M	e	1
4,0	D	f	1
6,87	S	g	2

IR:

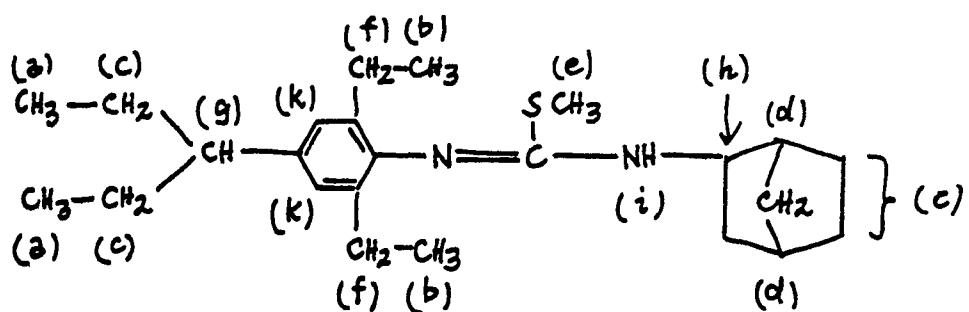
873 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.
 1615 cm^{-1} = C=N-Bande



Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
0,92	T	I a	3
1,15	T	b	6
1,0-2,0	M	c	8
2,0-2,4	M	d	2
2,37	S	e	3
2,45	Q	f	6
3,3-3,8	M	g	1
4,0	D	h	1
6,84	S	i	2

IR:
 1610 cm^{-1} = C=N-Bande

- 123 -

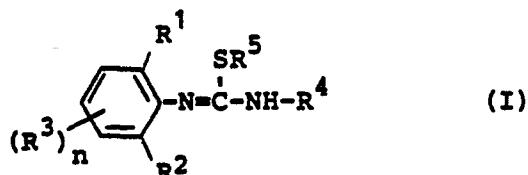


Shift ppm	Multiplicität	Zuordnung	Intensität
NMR: (in CDCl_3)			
0,78	T	I a	6
1,17	T	b	6
1,0-2,1	M	c	12
2,1-2,4	M	d	2
2,37	S	e	3
2,47	Q	f	4
2,5-3,0	M	g	1
3,3-3,8	M	h	1
4,05	D	i	1
6,80	S	k	2

IR: 1615 cm^{-1} = C=N-Bande
 873 cm^{-1} = 1,2,3,5-Tetrasubst.

Patentansprüche

1. N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe der allgemeinen Formel



5 in welcher

R^1 für Alkyl oder Cycloalkyl,

R^2 für Alkyl mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen oder für Cycloalkyl,

die Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und

10 R^3 für Alkyl, Cycloalkyl oder Halogen,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht

und R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

15 und R^5 für Alkyl, Alkenyl oder Cycloalkyl steht,

und deren Salze.

2. Verbindungen gemäß der Formel (I) in Anspruch 1,
in welcher

R^1 für Alkyl (C_1-C_6) oder Cycloalkyl (C_4-C_7),

5 R^2 für Alkyl (C_2-C_6) oder Cycloalkyl (C_4-C_7)
steht,

die Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und
für Alkyl (C_1-C_7), Halogen, Cycloalkyl (C_4-C_7) stehen

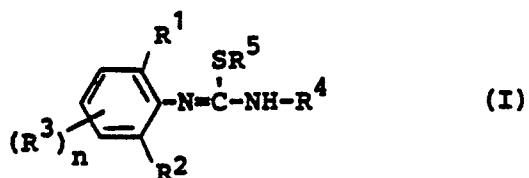
und n für 0, 1 oder 2 steht,

10 R^4 für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl (C_4-C_7),
Cycloalkenyl (C_5-C_7) oder Trifluormethyl substitu-
iertes Alkyl (C_1-C_{14}) oder für gegebenenfalls durch
Halogen und/oder CF_3 ein- oder mehrfach substitu-
iertes Alkenyl (C_3-C_6) steht oder für gegebenenfalls
durch Alkyl (C_1-C_4), Halogen und/oder CF_3 ein- oder
15 mehrfach substituiertes Cycloalkyl (C_3-C_{10}) steht,

und R^5 für Alkyl (C_1-C_6), Alkenyl (C_3-C_6) oder Cycloalkyl
(C_3-C_6) steht,

und deren Salze.

3. Verfahren zur Herstellung von N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-
20 isothioharnstoffen der allgemeinen Formel



in welcher

R^1 für Alkyl oder Cycloalkyl,

R^2 für Alkyl mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen oder
5 für Cycloalkyl,

die Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und

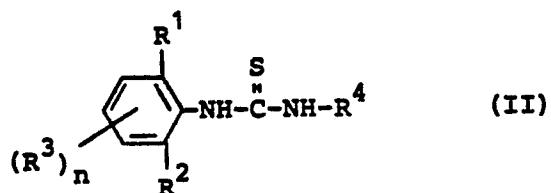
R^3 für Alkyl, Cycloalkyl oder Halogen,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht

und R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gege-
10 benfalls substituiertes Alkenyl oder gegebenen-
falls substituiertes Cycloalkyl steht

und R^5 für Alkyl, Alkenyl oder Cycloalkyl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man Thioharnstoffe der Formel



in welcher R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

R^5-X (III) umgesetzt,

5 in welcher

R^5 die oben angegebene Bedeutung besitzt und

X für einen anionisch abspaltbaren Rest steht.

4. Ektoparasitizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffen gemäß Anspruch 1).
5. Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffen gemäß Anspruch 1).
6. Verfahren zur Herstellung von ektoparasitiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffe gemäß Anspruch 1) mit inerten, nicht-toxischen Hilfs- und/oder Trägerstoffen vermischt.
7. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und akariziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Aryl-N'-alkyl-S-alkylthioharnstoffe gemäß Anspruch 1) mit inerten, nichttoxischen Hilfs- und/oder Trägerstoffen vermischt.

0000365

- 128 -

8. Verfahren zur Bekämpfung von Ektoparasiten, dadurch gekennzeichnet, daß man von Ektoparasiten befallene Tiere mit N-Aryl-N'-alkyl-S-alkyl-isothioharnstoffen gemäß Anspruch 1) behandelt.

9. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Acariden,
5 dadurch gekennzeichnet, daß man von Insekten und/ oder Acariden befallene Pflanzen mit N-Aryl-N'-alkyl-S-alkylisothioharnstoffen gemäß Anspruch 1) behandelt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p><u>FR - A - 1 549 381 (CIBA)</u> * Zusammenfassung 1° *</p> <p>-----</p>	1	C 07 C 157/14 A 01 N 9/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. ²)
			C 07 C 157/14
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
<p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	06-09-1978	GAUTIER	