



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.05.75 (P. 192026)

Pierwszeństwo: 09.05.74 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszone: 14.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

Int. Cl.⁸ C07F 9/65

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer AG., Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

**Sposób wytwarzania nowych pochodnych 0-triazolilowych kwasów
/tiono/-fosforowych (fosfonowych, fosfinowych)**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych 0-triazolilowych kwasów /tiono/-fosforowych/fosfonowych, fosfinowych/ o właściwościach owadobójczych, roztoczobójczych i nicienobójczych.

Wiadomo, że estry pirazolilowe, np. ester 0,0-dwuetylo- względnie 0,0-dwumetylo-0-[3-metylo-pirazolilowy/5/] kwasu tionofosforowego, estry triazolilowe, np. ester 0,0-dwumetylo- względnie 0,0-dwuetylo-0-[1-metylo-5-metylotio-1,2,4-triazolilowy-/3/] względnie 0,0-dwumetylo-0-[1-etylo-5-metylotio-1,2,4-triazolilowy-/3/] względnie 0,0-dwumetylo-0-[1-etylo-5-metylotio-1,2,4-triazolilowy-/3/] kwasu tionofosforowego mają działanie owadobójcze i roztoczobójcze /opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 754 244 i niemiecki opis DOS nr 2 259 960/.

Stwierdzono, że nowe estry względnie amidy estrów 0-triazolilowych kwasów /tiono/-fosforowych/fosfonowych, fosfinowych/ o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową lub alkoksylową o 1—6 atomach węgla, R' oznacza grupę alkilową, alkoksylową, alkiloaminową o 1—6 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, R'' oznacza grupę alkilotio-alkilową o 1—4 atomach węgla w każdym łańcuchu alkilowym, R''' oznacza rodnik fenyłowy lub alkilowy o 1—4 atomach węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki, mają silne działanie owadobójcze, roztoczobójcze i nicienobójcze.

Według wynalazku nowe estry względnie amidy estrów 0-triazolilowych kwasów /tiono/-fosforo-

2

wych/fosfonowych, fosfinowych/ o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję halogenków dwuestrów, estrów względnie amidów estrów kwasów /tiono/-fosforowych/fosfonowych, fosfinowych, o wzorze 2, w którym R, R' i X mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca, korzystnie atom chloru, z pochodnymi 1-alkilo- względnie 1-fenyl-3-hydroksy-5-alkilotioalkilotiotriazolu o wzorze 3, w którym R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie, w obecności środków wiążących kwas lub stosując związki wyjściowe w postaci soli metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych lub soli amonowych.

Nowe estry względnie amidy estrów 0-triazolilowych kwasów /tiono/-fosforowych/fosfonowych, fosfinowych/ mają znacznie lepsze działanie owadobójcze, również w stosunku do owadów, znajdujących się w glebie, a także działanie roztoczobójcze i nicienobójcze, niż znane związki o analogicznej budowie i tym samym kierunku działania. Działają one nie tylko na owady i roztocza porażające rośliny, lecz również na szkodniki sanitarne i magazynowe. Nowe substancje czynne wzbogacają zatem stan techniki.

W przypadku stosowania na przykład chlorku kwasu 0,0-dwumetylotionofosforowego i 1-fenyl-3-hydroksy-3-metylotiometylotiotriazolu-/1,2,4/ jako związków wyjściowych przebieg reakcji przedstawia podany na rysunku schemat.

Związki wyjściowe przedstawiają ogólnie wzory

2 i 3. We wzorach tych R oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, zwłaszcza 1—3 atomach węgla, R' oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy, grupę alkoksylową lub jednoalkiloaminową o 1—5, korzystnie 1—3 atomach węgla, albo rodnik fenyłowy, R'' oznacza korzystnie grupę alkilotioalkilową o 1—3, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla w każdym łańcuchu alkilowym, a R''' oznacza rodnik fenyłowy lub rodnik alkilowy o 1—3 zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla.

Stosowane jako związki wyjściowe halogenki estrów względnie amidów estrów kwasów /tiono/-fosforowych/fosfonowych, fosfinowych/ o wzorze 2 znane i można je wytworzyć według znanych sposobów również w skali technicznej.

Jako przykłady wymienia się estry:

0,0-dwumetylo-,
0,0-dwuetylo-,
0,0-dwu-n-propylo-,
0,0-dwu-izopropylo-,
0,0-dwu-n-butylo-,
0,0-dwu-izo-butylo-,
0,0-dwu-III-rzęd.-butylo-,
0-etylo-0-n-propylo-,
0-etylo-0-izopropylo-
i 0-etylo-0-II-rzęd.-butylowe
kwasu fosforowego, ponadto chlorki kwasu:
0-metylo-,
0-etylo-,
0-n-propylo-,
0-izo-propylo-,
0-n-butylo-,
0-II-rzęd.-butylo-,
0-izo-butylo-
lub 0-III-rzęd.-butylo-metano-
względnie -etano-,
-n-propano-,
-izopropano-,
-n-butano-,
izobutano-,
-II-rzęd.-butano-,
-III-rzęd.-butano-
lub fenylofosfonowego,
ponadto chlorki kwasu:
0-metylo-N-metyloamido-,
0-metylo-N-etyloamido-,
0-metylo-N-n-propyloamido-,
0-metylo-N-izopropyloamido-,
0-metylo-N-n-butyloamido-,
0-metylo-N-izo-butyloamido-,
0-metylo-N-III-rzęd.-butyloamido-,
0-metylo-N-II-rzęd.-butyloamido-,
0-etylo-N-metyloamido-,
0-etylo-N-etyloamido-,
0-etylo-N-n-propyloamido-,
0-etylo-N-izo-propyloamido-,
0-etylo-N-n-butyloamido-0-etylo-N-izo-butylo-
amido-,
0-etylo-N-II-rzęd.-butyloamido-,
0-etylo-N-III-rzęd.-butyloamido-,
0-n-propylo-N-metyloamido-,
0-n-propylo-N-etyloamido-,
0-n-propylo-N-n-propyloamido-,

0-n-propylo-N-n-butyloamido-,
0-n-propylo-N-II-rzęd.-butyloamido-,
0-n-propylo-N-III-rzęd.-butyloamido-,
0-izo-propylo-N-metyloamido-,
0-izo-propylo-N-izo-propyloamido-,
0-izopropylo-N-n-butyloamido-,
0-izopropylo-N-II-rzęd.-butyloamido-,
0-izo-propylo-N-III-rzęd.-butyloamido-,
0-n-butylo-N-metyloamido-,
0-n-butylo-N-etyloamido-,
0-n-butylo-N-n-propyloamido-,
0-n-butylo-N-izopropyloamido-,
0-III-rzęd.-butylo-N-etyloamido-,
0-III-rzęd.-butylo-N-n-propyloamido-
lub 0-III-rzęd.-butylo-N-n-butyloamido-fosforowe-
go,
ponadto chlorki kwasu:
dwumetano-,
dwuetano-,
dwi-n-propano-,
dwi-izo-propano-,
dwi-n-butano-,
dwi-II-rzęd.-butano-
lub dwi-III-rzęd.-butanofosfinowego
oraz ich odpowiednie tionoanalogi.

Częściowo nowe 1-alkilo- względnie 1-fenylo-3-hydroksy-5-alkilotioalkilotiotriazole o wzorze 3 można wytworzyć według zasadniczo znanych sposobów.

Na przykład postępuje się tak, że a/ estry alkilowe kwasu chlorowcowęglowego poddaje się reakcji z rodnikiem potasu i następnie alkilo- względnie fenylohydrazonami, otrzymując produkty pośrednie o wzorze 4, w którym R''' ma wyżej podane znaczenie, które następnie można przeprowadzić przez reakcję z chlorowcotioestrami w obecności alkoholanów w żądane hydroksytiazole o wzorze 3 albo b/ pochodne tiosemikarbazyny o wzorze 5, w którym R''' ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji na przykład z estrem dwuetylowym kwasu pirowęglowego, otrzymując produkty pośrednie o wzorze 6, w którym R''' ma wyżej podane znaczenie, po czym związek o wzorze 6 cyklizuje się według punktu a/ za pomocą alkoholanów i następnie poddaje reakcji z chlorowcotioeterami, albo c/ w przypadku, gdy R''' oznacz arodnik alkilowy, hydrazyd estru alkilowego kwasu węglowego poddaje się reakcji z aldehydami lub ketonami, otrzymując produkty pośrednie o wzorze 7, w którym R''' oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, związek o wzorze 7 redukuje się katalitycznie, poddaje reakcji z rodanowodorem, cyklizuje według punktu a/ w obecności alkoholanów, po czym poddaje reakcji z chlorowcotioeterami.

Jako przykłady pochodnych triazolu o wzorze 3 wymienia się 5-metylotiometylotio-, 5-metylotioetylotio-, 5-etylotiometylotio-, 5-etylotioetylotio-, 5-n-propyloetioetylotio-3-hydroksy-1-fenylo- względnie -1-metylo- względnie -1-etylo-triazol-1,2,4/.

Reakcję wytwarzania nowych związków o wzorze 1 prowadzi się korzystnie w odpowiednich rozpuszczalnikach i rozcieńczalnikach. Praktycznie można stosować wszystkie obojętne ciecz organiczne, zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne, ewen-

tualnie chlorowane węglowodory, np. benzen, toluen, ksylen, benzynę, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen lub estry, np. eter etylowy i butylowy, dioksany, następnie ketony, na przykład aceton, metyloetyloketon, metyloizopropylketon i metyloizobutyloketon, oprócz tego nitrile, np. acetonitryl i propionitryl.

Jako środki wiążące kwas można stosować znane akceptory kwasów. Szczególnie przydatne są węglany i alkoholany metali alkalicznych, np. węglan, metylan lub etylan sodu i potasu, ponadto alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne aminy, na przykład trójetylo- i trójmetyloaminę, dwumetyloanilinę, dwumetylobenzyloaminę i pirydynę.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokich granicach. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 80—120°C, korzystnie 15—80°C.

Reakcję prowadzi się na ogół pod ciśnieniem normalnym. W reakcji stosuje się substancje wyjściowe korzystnie w ilościach równomolowych. Nadmiar jednego lub drugiego składnika reakcji nie daje istotnych korzyści. Reakcję prowadzi się korzystnie w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach w obecności środków wiążących kwas w podanej temperaturze mieszając mieszaninę, po czym po jedno- lub wielogodzinnej reakcji przeważnie w temperaturze podwyższonej wsad przerabia się w znany sposób. Na ogół mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody, ekstrahuje rozpuszczalnikiem organicznym, np. chlorkiem metylenu, przemycia, suszy fazę organiczną i oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

Nowe związki otrzymuje się przeważnie w postaci olejów, które nie destylują bez rozkładu, można je jednak uwalniać od lotnych składników i tym samym oczyszczać przez tak zwane „poddestylowane”, to jest dłuższe ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem do umiarkowanej podwyższonej temperatury. Do ich charakterystyki służy współczynnik załamania światła. Częściowo otrzymuje się produkty w postaci krystalicznej o ostrej temperaturze topnienia.

Jak już podano, nowe estry względnie amidy estrów 0-triazolilowych kwasów /tiono/-fosforowych, /fosfonowych, fosfinowych/ mają doskonałe działanie owadobójcze, również w stosunku do owadów znajdujących się w glebie, a także działanie roztoczobójcze i nicieniobójcze. Działają one na szkodniki roślin, szkodniki sanitarne i magazynowe i przy nieznacznej fitotoksyczności działają skutecznie na owady o narządzie gębowym ssącym i gryzącym oraz na roztacza.

Z tych względów związki o wzorze 1 można stosować z dobrym wynikiem w dziedzinie ochrony roślin oraz w dziedzinie higieny i przechowywalności w postaci środków szkodnikobójczych.

W niżej podanych testach badano nowe substancje czynne pod względem skuteczności działania w stosunku do szeregu szkodników roślin, porównując z działaniem znanych związków, przy czym podane w tablicach numery związków odpowiadają numerom kodowym związków podanych w tablicy 6.

Testowanie Larw Phaeton.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

Celem otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i rozcieńcza koncentrat wodą do żadanego stężenia.

Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się liście kapusty /*Brassica oleracea*/ do oroszenia i obsadza larwami żaczki chrzanówki /*Phaedon cochleariae*/.

Po podanym czasie ustala się śmiertelność, przy czym przez 100% oznacza się, że wszystkie larwy żaczki zostały zabite, a przez 0%, że żadna larwa nie została zabita.

W tablicy 1 podaje się stosowane substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji i otrzymane wyniki.

Tablica 1

Testowanie larw Phaeton

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej %	Śmiertelność w % po upływie 3 dni
1	2	3
Związek o wzorze 21 /znany/	0,1	0
Związek o wzorze 22 /znany/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
Związek o wzorze 23 /znany/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
Związek o wzorze 24 /znany/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
Związek o wzorze 25 /znany/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
/14/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
/16/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
/2/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
/4/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/3/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/11/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90

Testowanie Myzus /działanie kontaktowe/.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emul-

gator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia substancji czynnej. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mglawicową kapustę (*Brassica oleracea*), silnie porażoną mszycą brzoskwinioziemniaczaną (*Myzus persicae*). Po podanym czasie ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W tabelicy 2 podaje się substancje czynne, czas obserwacji, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tabela 2

Testowanie *Myzus*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej %	Śmiertelność w % po upływie 1 dnia
1	2	3
Związek o wzorze 21 /znany/	0,1	0
/14/	0,1	100
/16/	0,1	100
/15/	0,1	100
/18/	0,1	100
/2/	0,1	100
/4/	0,1	100
/3/	0,1	100
/5/	0,1	100
/9/	0,1	100
/8/	0,1	100
/11/	0,1	100
/10/	0,1	100
/12/	0,1	100
/20/	0,1	100
/19/	0,1	100

Testowanie *Tetranychus* /odporny/.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagową eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mglawicową do oroszenia siewki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10—30 cm. Siewki te są silnie porażone wszystkimi stadiami rozwojowymi przedziórka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po podanym czasie ustala się skuteczność preparatu substancji czynnej licząc martwe zwierzęta. Tak otrzymana śmiertelność podaje się w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie

przedziórki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden przedziórek nie został zabity.

W tabelicy 3 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tabela 3

Testowanie *Tetranychus*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 2 dni
Związek o wzorze 21 /znany/	0,1	0
/16/	0,1	99
/18/	0,1	100
/4/	0,1	100
/3/	0,1	100
/5/	0,1	100
/9/	0,1	99
/8/	0,1	99
/11/	0,1	100
/10/	0,1	95
/20/	0,1	100
/19/	0,1	100

Oznaczenia stężenia granicznego /owady, gleby/.

Testowany owad: larwy *Phorbia antijua* w glebie.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu. Emulgator: 1 część wagową eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia. Preparat dokładnie miesza się z glebą, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa żadnej roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, która podaje się w ppm /np. mg/litr/. Doniczki wypełnia się glebą i pozostawia w temperaturze pokojowej. Po upływie 24 godzin wprowadza się testowane zwierzęta do traktowanej gleby i po upływie 48 godzin ustala skuteczność substancji czynnej oznaczając w % żywe i martwe testowane owady. Skuteczność wynosi 100%, gdy wszystkie owady zostały zabite i 0%, gdy żyje dokładnie taka sama ilość owadów, jak w próbie kontrolnej.

W tabelicy 4 podaje się substancje czynne, dawki substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Oznaczenia stężenia granicznego /owady, gleby/.

Testowany owad: *Meloidogyna incognita*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagową eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika,

Tablica 4

Larwy *Phorbia antiqua* w glebie

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w ppm	Śmiertelność w %
Związek o wzorze 23 /znany/	20	0
	20	100
	10	100
/14/	5	90
	20	100
	10	100
/16/	5	90
	20	100
	10	100
/11/	5	90
	20	100
	10	100
/8/	5	100
	20	100
	10	95
/4/	20	100
	10	90

dołącza podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Preparat dokładnie miesza się z glebą, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa żadnej roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, którą podaje się w ppm /np. mg/litr/. Doniczkę wypełnia się glebą i pozostawia w temperaturze pokojowej. Po upływie 24 godzin wprowadza się testowane zwierzęta do traktowanej gleby i po upływie 2-7 dni ustala skuteczność czynnej substancji oznaczając w % żywe i martwe testowane owady. Skuteczność wynosi 100%, gdy wszystkie owady zostały zabite, a 0%, gdy żyje dokładnie taka sama ilość owadów, jak w próbie kontrolnej. W tablicy 5 podaje się substancje czynne, dawki oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5

Testowanie nicieni /*Meloidogyne incognita*/

Substancja czynna	Śmiertelność w % przy stężeniu substancji czynnej	
	20 ppm	10 ppm
Związek o wzorze 26 /znany/	0	0
Związek o wzorze 27 /znany/	0	0
Związek o wzorze 28 /znany/	0	0
/8/	100	100
/11/	100	100
/12/	100	100

Następujący przykład wyjaśnia bliżej sposób według wynalazku.

Przykład. Do mieszaniny 28 g /0,1 mola/ 1-fenyl-3-hydroksy-5-etylotioetylotriazolu-1,2,4/ w 200 cm³ acetonitrylu i 15 g węgla potasu dodaje się 10 g /0,1 mola/ chlorku kwasu 0,0-dwuetylotionofosforowego, roztwór reakcyjny po 4-godzinnym mieszanii w temperaturze 80°C wylewa się do wody i rozpuszcza w chlorku metylenu. Fazę organiczną przemycia się i suszy. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość poddestylowuje się. Otrzymuje się 33 g /76% wydajności teoretycznej/ estru 0,0-dwuetylo-6-[1-fenyl-5-etylotioetylotio-1,2,4-triazolilowego-3/] kwasu tionofosforowego o wzorze 8 o współczynniku załamania światła $n_D^{25}=1,5702$.

Analogicznie otrzymuje się związki o wzorze 1 zestawione w następującej tablicy 6:

Tablica 6

Nr kodowy związku	R	R'	X	R''	R'''	Współczynnik załamania światła
1	2	3	4	5	6	7
1	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	-CH ₃	$n_D^{25}=1,5379$
2	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5382$
3	-OCH ₃	-OCH ₃	S	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5377$
4	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5065$
5	-OC ₂ H ₅	wzór 9	S	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5738$
6	-CH ₃	-CH ₃	S	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5000$
7	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	-CH ₂ -CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5231$
8	-OCH ₃	-OCH ₃	S	-CH ₂ -CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5351$
9	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	-CH ₂ -CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5049$
10	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	-CH ₂ -CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5350$
11	-OC ₂ H ₅	-NH-C ₂ H ₅ -izo	S	-CH ₂ -CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5370$
12	-CH ₃	-CH ₃	S	-CH ₂ -CH ₂ -SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -izo	$n_D^{25}=1,5500$
13	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	wzór 9	$n_D^{25}=1,738$
14	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	-CH ₂ -SC ₂ H ₅	wzór 9	$n_D^{25}=1,528$

1	2	3	4	5	6	7
16	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	S	$-\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	wzór 9	$n_D^{22}:1,5320$
17	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	S	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	wzór 9	$n_D^{22}:1,5580$
18	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	O	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	wzór 9	$n_D^{22}:1,5532$
19	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	S	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$n_D^{22}:1,5350$
20	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	S	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$n_D^{22}:1,5513$

Pochodne triazolu o wzorze 3 stosowane jako związki wyjściowe można wytwarzać w sposób następujący:

a/ Dysperguje się 96 g /1 mol/ wymuszonego rodanku potasu w 500 ml suchego acetonu i w temperaturze 30–40°C traktuje się 100 g chlorowęgla etylu. Mieszaninę miesza się przez noc. Następnie traktuje się ją roztworem otrzymanym przez wkroplenie 108 g fenylohydrazyny do 200 ml acetonu w temperaturze 40–45°C, mieszanie w ciągu 3 godzin, wylanie do benzenu, osuszenie i odparowanie rozpuszczalnika. Mieszaninę reakcyjną miesza się przez noc, sączy i odparowuje, a pozostałość gotuje się z 800 ml wody i 100 ml kwasu solnego w temperaturze 30°C pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu osad odsącza się i przekrystalizowuje z acetonitrylu, otrzymując 48 g /25% wydajności teoretycznej/ 1-fenilo-3-keto-5-tiotriazolidyny-1,2,4/ o wzorze 10 o temperaturze topnienia 235°C.

W sposób analogiczny można wytworzyć związek o wzorze 11 o temperaturze topnienia 250°C z 65% wydajnością.

a₁/ Do roztworu 97 g /0,5 mola/ produktu otrzymanego w sposób podany pod a/ w 400 ml etanolu dodaje się 0,5 mola roztworu metylanu sodu i 63 g tioeteru β-chloroetylo-etylowego, mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze 70°C, chłodzi się, wsad wylewa się do wody i odsącza osad, który przekrystalizowuje się z acetonitrylu. Otrzymuje się 94 g /67% wydajności teoretycznej/ 1-fenilo-3-hydrokso-5-etylotioetylotriazolu-1,2,4/ o wzorze 12, o temperaturze topnienia 110°C.

W sposób analogiczny można wytworzyć z 69% wydajnością związek o wzorze 13 o temperaturze topnienia 119°C i związek o wzorze 14 o temperaturze topnienia 73°C z 28% wydajnością.

b/ Mieszaninę 35,4 g /0,2 mola/ związku o wzorze 15 /wytworzonego z metylootiosemikarbazyny i pirowęgla dwuetylowego/, o temperaturze topnienia 170°C i 0,2 mola metylanu sodu rozpuszczonego w 100 ml metanolu ogrzewa się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną i następnie odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszcza w wodzie i ponownie wytrąca się kwasem solnym. Otrzymuje się 17 g /65% wydajności teoretycznej/ 1-metylo-3-keto-5-tiotriazolidyny-1,2,4/ o wzorze 11 o temperaturze topnienia 250°C. Następnie prowadzi się reakcję z chlorowcotioeterami w sposób podany pod a₁/.

c/ Roztwór hydrazonu estru etylowego kwasu węglowego o wzorze 16 /wytworzonego z hydrazyny kwasu 0-etylowęgłowego i acetonu/ o temperaturze topnienia 70°C w 500 ml etanolu uwo-

dornia się pod wysokim ciśnieniem w temperaturze 60°C wobec 10 g 5% platyny osadzonej na węglu jako katalizatora, następnie mieszaninę reakcyjną sączy się, rozpuszczalnik odparowuje się, a pozostałość destyluje w temperaturze 87°C /6 tor. Otrzymuje się 110 g /76% wydajności teoretycznej N-izopropylotiohydrazyny kwasu 0-etylowęgłowego o wzorze $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ izo o współczynniku załamania światła $n_D^{20}=1,4362$.

c₁/ Do roztworu 73 g /0,5 mola/ produktu otrzymanego według c/ w 200 ml wody dodaje się 45 ml stężonego kwasu solnego i następnie 50 g rodanku potasu i krótko ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do wrzenia, odparowuje pod ciśnieniem 30 tor, po czym pozostałość ogrzewa się w ciągu 2 godzin do temperatury 100°C. Następnie wsad chłodzi się i przekrystalizowuje z wody. Produkt o wzorze 17 o temperaturze topnienia 168°C otrzymuje się z 69% wydajnością.

c₂/ Do roztworu 205 g /1 mol/ produktu otrzymanego według c₁/ w 400 ml metanolu dodaje się 1 mol roztworu metylanu sodu i wsad utrzymuje w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8 godzin. Następnie roztwór reakcyjny odparowuje się, a pozostałość dysperguje w małej ilości wody. Mieszaninę zakwasza się 80 ml czystego stężonego kwasu solnego, osad odsącza się, przemycza i przekrystalizowuje z metanolu. Otrzymuje się 96 g /60% wydajności teoretycznej/ 1-izopropylotio-3-keto-5-tiotriazolidyny-1,2,4/ o wzorze 18 o temperaturze topnienia 228°C.

c₃/ Do roztworu 159 g /1 mol/ produktu otrzymanego według c₂/ w 700 ml metanolu dodaje się 1 mol roztworu metylanu sodu i następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się w temperaturze 5–10°C 115 g tioeteru chlorometyloetylowego. Po 3-godzinym mieszanii osad odsącza się, a roztwór odparowuje. Pozostały osad rozciera się z ligrainą. Otrzymuje się 147 g /63% wydajności teoretycznej/ 1-izopropylotio-3-hydrokso-5-etylotioetylotriazolu-1,2,4/ o wzorze 19 o temperaturze topnienia 86°C.

W sposób podany w punktach c₁–c₃ można otrzymać związek o wzorze 20 o temperaturze topnienia 60°C z 59% wydajnością.

Zastrzeżenie patentowe

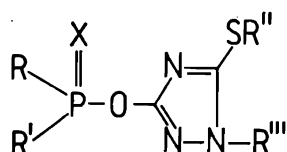
Sposób wytwarzania nowych pochodnych 0-triazolilowych kwasów /tiono-/fosforowych/fosfonowych, fosfinowych/ o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową lub alkoksylową o 1–6 atomach węgla, R' oznacza rodnik alkilowy, grupę alkoksylową i alkiloaminową każdorazowo o 1–6 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, R'' oznacza grupę alki-

13

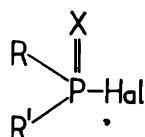
lotioalkilową o 1—4 atomach węgla w łańcuchu alkilowym, R''' oznacza rodnik fenyłowy lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki, znamienny tym, że halogenki dwuestrów względnie estrów względnie amidów estrów o wzorze 2, w którym R, R' i X mają znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chlo-

14

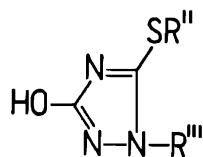
rowca, korzystnie chloru, poddaje się reakcji z pochodnymi 1-alkilo- lub 1-fenylo-3-hydroksy-5-alkilotioalkilotriazolu o wzorze 3, w którym R'' i R''' mają znaczenie wyżej podane w obecności środków wiążących kwas lub stosując substancje wyjściowe w postaci soli metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych lub soli amonowych.



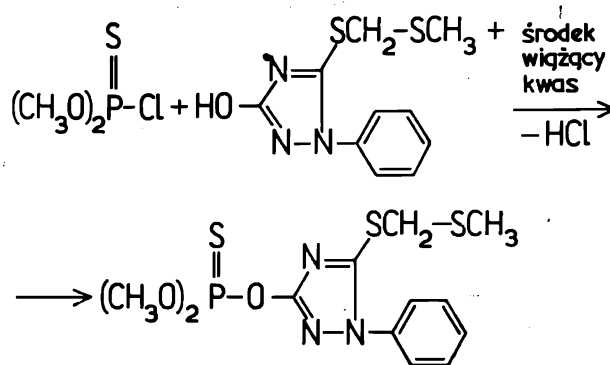
WZÓR 1



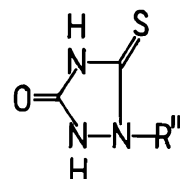
WZÓR 2



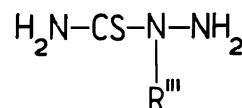
WZÓR 3



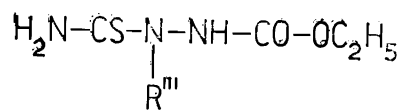
SCHEMAT



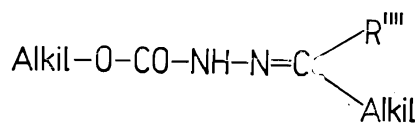
WZÓR 4



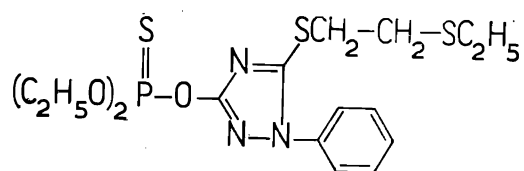
WZÓR 5



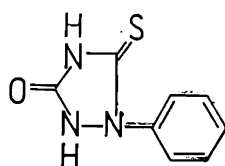
WZÓR 6



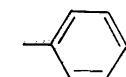
WZÓR 7



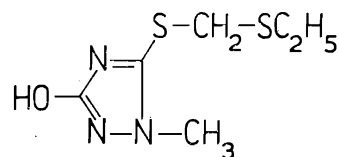
WZÓR 8



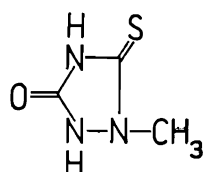
WZÓR 10



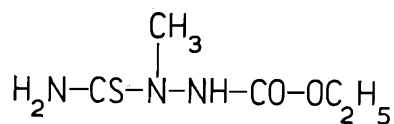
WZÓR 9



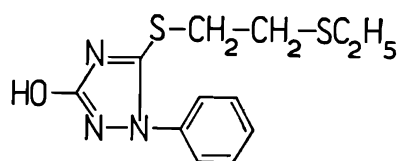
WZÓR 14



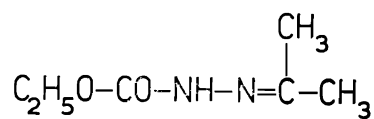
WZÓR 11



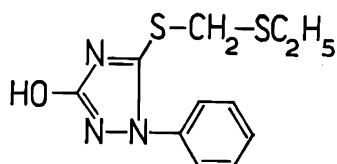
WZÓR 15



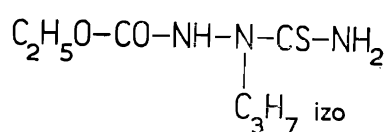
WZÓR 12



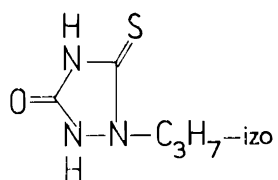
WZÓR 16



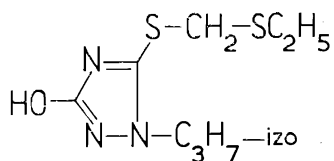
WZÓR 13



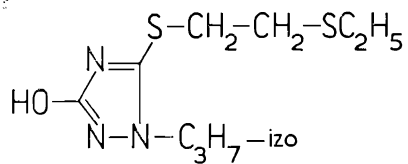
WZÓR 17



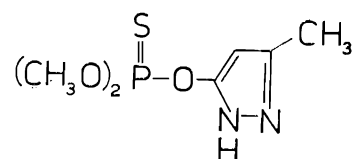
WZÓR 18



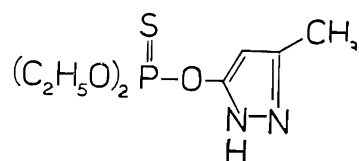
WZÓR 19



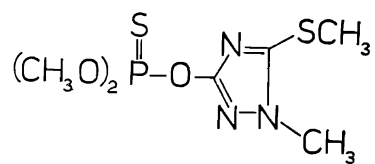
WZÓR 20



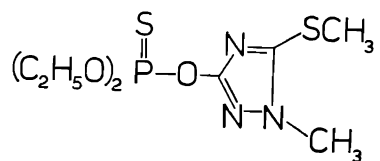
Wzór 21



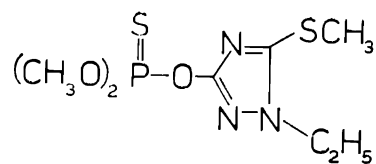
Wzór 22



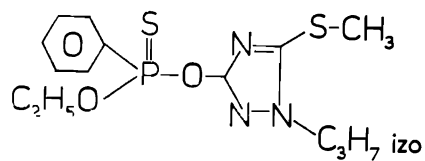
Wzór 23



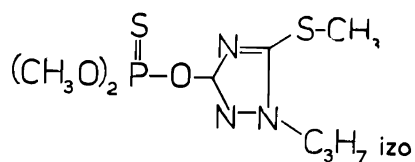
Wzór 24



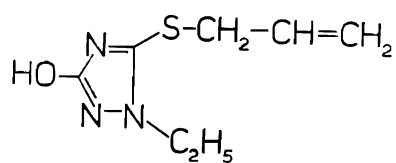
Wzór 25



Wzór 26



Wzór 27



Wzór 28