



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60596

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 p, 9

Zgłoszono: 26.XI.1966 (P 117 592)

Pierwszeństwo: 01.XII.1965 Szwajcaria

MKP C 07 d, 91/62

Opublikowano: 15.X.1970.

CZYTELNIA

UKD
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Agripat S. A., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych 1,3,4-tiadiazol-5(4H)-onu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych 1,3,4-tiadiazol-5(4H)-onu o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy lub alkoksylowy o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksyaloksyłową zawierającą łącznie 3–6 atomów węgla, grupę chlorowcoalkoksylową o 2–4 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, R_2 oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksyaloksyłową zawierającą łącznie 3–6 atomów węgla lub grupę chlorowcoalkilową o 2–4 atomach węgla, R_3 oznacza rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, grupę alkoksyaloksyłową zawierającą łącznie 3–6 atomów węgla lub grupę alkilotioalkilową zawierającą łącznie 3–6 atomów węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

Związki o wzorze 1 mają bardzo dobre właściwości grzybobójcze, owadobójcze, roztoczobójcze, a zwłaszcza nicieniobójcze i nadają się szczególnie do odkażania gleby. Mogą one być stosowane również do zwalczania szkodników zagrażających przechowywanym zapasom oraz szkodnikom niebezpiecznym dla zdrowia ludzi i zwierząt. Pod pojęciem odkażania gleby rozumie się niszczenie w glebie szkodników takich jak grzyby, owady, a zwłaszcza nicienie, znajdujących się w glebie. Podstawnikami chlorowcowymi w rodnikach alkoksylowych i alkilowych R_1 i R_2 we wzorze 1 są chlorowce takie jak brom, fluor, a przede wszystkim chlor.

Zgodnie z wynalazkiem związki o wzorze 1 wytwarza się w ten sposób, że ester kwasu tiokarbazy-

2

nowego o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z fosgenem w środowisku rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika obojętnego względem składników reakcji, przy czym reakcję tę prowadzi się w temperaturze 0–100°C. Do mieszaniny reakcyjnej doprowadza się fosgen gazowy lub rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku, w temperaturze 0–30°C. Po zakończeniu dodawania fosgenu ogrzewa się mieszaninę do temperatury 30–100°C, a korzystnie 30–80°C. Chlorowódor powstający podczas reakcji wiąże się ewentualnie za pomocą trzyczęściowej aminy, takiej jak trójetyloamina, pirydyna itp. Jako środowisko reakcji stosuje się obojętne rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki, zwłaszcza węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, toluen i ksylen lub chlorowcowe węglowodory, takie jak chlorobenzen i chloroform.

Jako estry kwasów tiokarbazykowych o ogólnym wzorze 2 stosuje się ester metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, 2-metoksyetylowy, 2-etoksyetylowy, 2-izopropoksyetylowy, ester butylowy, amylowy i heksylowy następujących kwasów jednotiokarbazykowych:

20 kwasu 3-dwumetoksyfosfinitioilotiokarbazykowego,
25 kwasu 3-dwuetoksyfosfinitioilotiokarbazykowego,
kwasu 3-dwulizopropoksyfosfinitioilotiokarbazykowego,
kwasu 3-(bis-2'-metoksyetoksyfosfinitioilo)-tiokarbazykowego,

3
 kwasu 3-(bis-2'-chloroetoksyfosfinotioilo)-tiokarbazyнового,
 kwasu 3-(metyloetoksyfosfinotioilo)-tiokarbazyнового,
 kwasu 3-(fenyloetoksyfosfinotioilo)-tiokarbazyнового,
 kwasu 3-(bis-2'-chloroetoksyfosfinotioilo)-dwutiokarbazyнового,
 kwasu 3-(metyloetoksyfosfinotioilo)-dwutiokarbazyнового,
 kwasu 3-(fenyloetoksyfosfinotioilo)-dwutiokarbazyнового i
 kwasu 3-(fenyloetoksyfosfinotioilo)-dwutiokarbazyнового.

W przypadku estrów kwasów jednotiokarbazyновых stosuje się wyłącznie 0-estry.

Estry jednotiokarbazyновые o wzorze 2 otrzymuje się w ten sposób, że odpowiednio podstawiony hydrazyd 2-fosfinotioilu poddaje się reakcji z ksantogenianem o ogólnym wzorze 3, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, powodując odszczepienie wodorosiarczku potasowego, albo ze związkami o ogólnym wzorze 4, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, powodując odszczepienie kwasu tioglikolowego. Estry kwasów dwutiokarbazyновых otrzymuje się bezpośrednio przez reakcję odpowiednio podstawionej 2-fosfinotioilohydrazyny z dwusiarczkiem węgla, wodorotlenkiem potasowym i środkiem alkilującym, korzystnie z halogenkiem alkilu. Nie tylko estry kwasu jednotiokarbazyнового, ale także estry kwasu dwutiokarbazyнового można otrzymać przez reakcję halogenku fosfinotioilu z estrem kwasu tio- albo dwutiokarbazyнового w obecności środka wiążącego kwas.

Wiadomo wprawdzie, że estry kwasu tio- i dwutiokarbazyнового mające wolną pozycję 3 można przez zamknięcie pierścienia za pomocą fosgeny przeprowadzać w tiadiazolony. Jest to o tyle oczywiste, że wolna grupa aminowa w tych karbazynianach ma charakter silnie zasadowy, co uwidacznia się na przykład w powstawaniu soli z kwasami nieorganicznymi i dlatego związki te reagują łatwo z halogenkiem kwasu węglowego [Guha i Gucha, CA 21, 3199⁷; Z. 1927 II 1705; J. ind. Chem. Soc. 4, 239 (1927)]. Natomiast w estrach kwasu 3-fosfinotioilotiokarbazyнового i 3-fosfinotioilodwutiokarbazyнового o wzorze 2 występują amidy kwasu fosforowego nie mające właściwości zasadowych, umożliwiających dalszą reakcję z halogenkiem

4
 kwasowym. Dlatego też fakt, że związki te mogą ulegać zamknięciu pierścienia z wytworzeniem związków o wzorze 1 jest całkowicie nieoczekiwany.

5 Nowe pochodne tiadiazol-5/4H/-onu o ogólnym wzorze 1 w postaci czystej są olejami bezbarwnymi, dobrze rozpuszczającymi się w organicznych rozpuszczalnikach, natomiast są nierozpuszczalne w wodzie. Są one mało trujące dla roślin i zwierząt ciepłokrwistych, dlatego też ich zastosowanie w celach ochrony roślin i zapasów, jak również do zwalczania zagrażających zdrowiu szkodników posiada duże znaczenie.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku. Podane w przykładach części, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części wagowe.

Przykład I. 2-etoksy-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-on.

20 Do roztworu 432 części estru 0-etylowego kwasu 3-dwuetoksyfosfinotioilotiokarbazyнового (temperatura topnienia 58–59°C) w 800 częściach objętościowych bezwodnego benzenu wkrapla się ochładzając 715 części objętościowych roztworu fosgeny w benzenie, zawierającego 240 części fosgeny. Roztwór fosgeny dodaje się z taką prędkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 10–20°C. Całość miesza się w ciągu 16 godzin w temperaturze pokojowej, następnie ogrzewa w ciągu 1 godzinny stopniowo do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 1 godziny. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i do pozostałości dodaje 500 części wody.

35 Wydzielony olej ekstrahuje się eterem, roztwór eterowy wytrząsa kolejno z rozcieńczonym roztworem wodorowęglanu sodowego i z wodą, suszy nad siarczanem sodowym i po oddestylowaniu eteru pozostałość frakcjonuje się pod ciśnieniem silnie obniżonym. W temperaturze 120–122°C/0,05 mm Hg destyluje 410 części 2-etoksy-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu w postaci bezbarwnego oleju. Wydajność reakcji stanowi 80% wydajności teoretycznej.

45 Przykład II. 2-metylotio-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-on.

Do zawiesiny 28 części estru metylowego kwasu 3-dwuetoksyfosfinotioilodwutiokarbazyнового (temperatura topnienia 104–105°C) w 100 częściach objętościowych bezwodnego benzenu dodaje się bez ochładzania 80 części objętościowych roztworu fosgeny w benzenie, zawierającego 20 części fosgeny. Temperatura mieszaniny wzrasta przy tym z 16° do 28°C i z wydzieleniem gazu powstaje roztwór o barwie początkowo żółtej, przechodzącej po upływie 1 godziny w klarowny roztwór bezbarwny. Następnie nadmiar fosgeny i benzenu oddestylowuje się pod ciśnieniem obniżonym za pomocą strumieniowej pompy wodnej. Po dalszej przeróbce według przykładu I otrzymuje się 21 części 2-metylotio-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 123–124°C/0,02 mm Hg. Wydajność reakcji wynosi 70% wydajności teoretycznej.

65 Przykład III. 2-izopropoksy-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-on.

Do roztworu 355 części estru 0-izopropylowego kwasu 3-dwuetoksyfosfinitioiliotioikarbazynowego (temperatura topnienia 81–82°C) w 1000 częściach objętościowych bezwodnego benzenu, ochłodzonego do temperatury 5–15°C, dodaje się 170 części fosgenu i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę ogrzewa się następnie w ciągu 1 godziny do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną i utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 1 godziny. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się 315 części (81% wydajności teoretycznej) 2-izopropoksy-4-(dwuetoksyfosfinitioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 124°C/0,04 mm Hg.

Przykład IV. 2-(2'-metoksyetoksy)-4-(dwumetoksyfosfinitioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-on.

Do zawiesiny 69 części estru 0-(2'-metoksyetylo-owego) kwasu 3-dwumetoksyfosfinitioiliotioikarbazynowego (temperatura topnienia 67–68°C) w 200 czę-

ściach objętościowych bezwodnego benzenu dodaje się 33 części fosgenu. Temperatura wzrasta przy tym do 30°C i powstaje żółty, klarowny roztwór. Po dalszej przeróbce według przykładu I otrzymuje się 70 części 2-(2'-metoksyetoksy)-4-(dwumetoksyfosfinitioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu w postaci jasno-żółtego oleju destylującego z objawami rozkładu. Wydajność produktu surowego wynosi 93% wydajności teoretycznej.

Sposobem opisanym w przykładach I–IV, przez reakcję odpowiednich estrów kwasu tio- albo dwutioikarbazynowego z fosgenem otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 1 podane w następującej tabelicy:

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych pochodnych 1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy lub alkoksylowy o 1–4

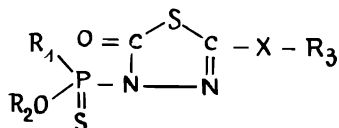
R ₁	R ₂	R ₃	X	Temperatura wrzenia albo topnienia w °C.	Wydajność w %
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	O	nie destyluje	
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	S	nie destyluje	
CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	O	104–106°/0,005 mm Hg	71
CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	O	115–117°/0,007 mm Hg	30
CH ₃ O	CH ₃	n-C ₃ H ₇	O	131–132°/0,008 mm Hg	52
CH ₃ O	CH ₃	izo-C ₃ H ₇	O	113–114°/0,005 mm Hg	70
CH ₃ O	CH ₃	n-C ₄ H ₉	O	125°/0,001 mm Hg	85 surowy
CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	S	140–142°/0,02 mm Hg	37
CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	S	125°/0,001 mm Hg	94 surowy
CH ₃ O	CH ₃	n-C ₃ H ₇	S	125°/0,001 mm Hg	91 surowy
CH ₃ O	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₄	S	140°/0,005 mm Hg	
CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄	S	140°/0,01 mm Hg	
CH ₃ O	CH ₃	izo-C ₃ H ₇ OC ₂ H ₄	O	130°/0,002 mm Hg	94 surowy
CH ₃ O	CH ₃	CH ₃ SC ₂ H ₄	S		
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	CH ₃	O	115–116°/0,03 mm Hg	65
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	O	128–130°/0,05 mm Hg	68
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	O	131–132°/0,03 mm Hg	65
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	izo-C ₄ H ₉	O	130–131°/0,015 mm Hg	72
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	II-rzęd. C ₄ H ₉	O		50 surowy
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	O	137–139°/0,003 mm Hg	73
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃	O	156°/0,001 mm Hg	67
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	O	133–134°/0,01 mm Hg	74
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	S	125°/0,0005 mm Hg	95 surowy
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇	S	126–127°/0,008 mm Hg	86
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	CH ₃ OC ₂ H ₄	O	142°/0,015 mm Hg	73
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄	O	140°/0,005 mm Hg	
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇ OC ₂ H ₄	O	140–142°/0,2 mm Hg	74
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	CH ₃ OC ₂ H ₄	S	140°/0,005 mm Hg	
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄	S	140°/0,01 mm Hg	
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇ OC ₂ H ₄	S	140°/0,01 mm Hg	
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₄	S		
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇ SC ₂ H ₄	S		
izo-C ₃ H ₇ O	izo-C ₃ H ₇	CH ₃	O	112–116°/0,015 mm Hg	88
izo-C ₃ H ₇ O	izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	O	122–124°/0,004 mm Hg	55
izo-C ₃ H ₇ O	izo-C ₃ H ₇	CH ₃	S	50–51°	
izo-C ₃ H ₇ O	izo-C ₃ H ₇	CH ₃ SC ₂ H ₄	S		
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	CH ₃	O	nie destyluje	
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	CH ₃ SC ₂ H ₄	S		
ClCH ₂ CH ₂ O	ClCH ₂ CH ₂	CH ₃	O	135°/0,005 mm Hg	
ClCH ₂ CH ₂ O	ClCH ₂ CH ₂	CH ₃	S	nie destyluje	
wzór 5	C ₂ H ₅	CH ₃	S	nie destyluje	
wzór 5	C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇	S	135°/0,005 mm Hg	

atomach węgla, grupę alkoksyaloksylową zawierającą łącznie 3–6 atomów węgla, grupę chlorowcoalkoksylową o 2–4 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, R₂ oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach

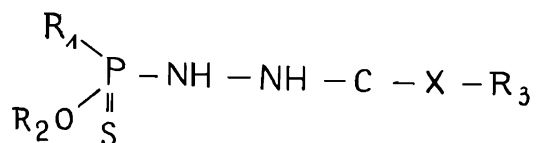
węgla, grupę alkoksyaloksylową zawierającą łącznie 3–6 atomów węgla lub grupę chlorowcoalkoksylową o 2–4 atomach węgla, R₃ oznacza rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, grupę alkoksyaloksylową za-

wierającą łącznie 3–6 atomów węgla lub grupę alkilotioalkilową zawierającą łącznie 3–6 atomów węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki, **znamienny tym**, że ester kwasu tiokarbazynowego o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z fosgenem w temperaturze 0–100°C w środowisku obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika.

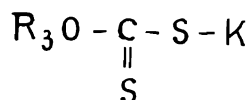
nym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z fosgenem w temperaturze 0–100°C w środowisku obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika.



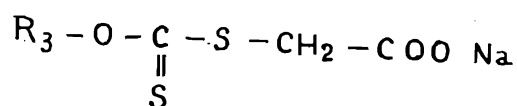
WZÓR 1



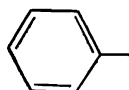
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5