



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 906375

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 21.04.80 (21) 2910600/23-04

(23) Приоритет — (32) 17.05.79

(31) Р 2920182.9 (33) ФРГ

Опубликовано 15.02.82. Бюллетень № 6

Дата опубликования описания 15.02.82

(51) М. Кл.
С 07 D 277/30
С 07 D 413/12
С 07 D 417/12
//А 01 N 43/78

(53) УДК 547.789.
.1.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Райнхольд Путтнер, Ульрих Бюманн и Хартмут Йоппиен
(ФРГ)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Шеринг АГ"
(ФРГ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ТИАЗОЛИЛОКСПРОПИОНИТРИЛОВ

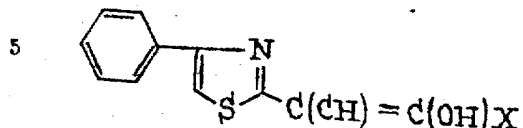
Изобретение относится к способу получения новых биологически активных соединений, а именно, солей тиазолил-окспропионитрилов общей формулы I



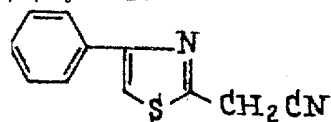
где R_1 — бутил или фенил;
 R_2 — атом хлора или фтора или трифтометил;
 B^+ — бутиламмоний, бензиламмоний, диалкиламмоний с 1-6 атомами углерода в каждом алкильном остатке, пиперидиний, пирролидиний или морфолиний.

Соединения общей формулы I обладают инсектицидным действием и могут найти применение в сельском хозяйстве.

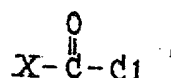
Известен способ получения нитрила тиазолилкоричной кислоты общей формулы III



где X — атом водорода или алкил, который заключается в том, что соединение формулы IV



подвергают взаимодействию с соединением формулы V

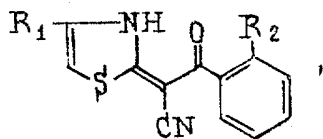


где X — имеет вышеуказанные значения (I).

Соединения общей формулы III обладают инсектицидным действием.

Цель изобретения - получение новых соединений, расширяющих арсенал инсектицидных средств.

Эта цель достигается тем, что согласно способу получения соединений общей формулы I, соединение общей формулы II



где R_1 и R_2 имеют вышеуказанные значения, подвергают взаимодействию с соответствующим амином.

Реакцию проводят в присутствии растворителя, такого как метанол, этанол, изопропанол, диэтиловый эфир или тетрагидрофуран, ацетонитрил или диметилформамид при температуре 0-20°C.

Пример 1. n-Бутиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات].

10,17 г (0,03 моля) 3-(2-хлорфенил)-3-оксо-2-(4-фенил-2,3-дигидротиазол-2-илиден)пропионитрила суспендируют в 15 мл диоксана и при 25°C смешивают с 2,19 г (0,03 моля) n-бутиламина. После непродолжительного перемешивания происходит растворение. Сгущают в вакууме и остаток обрабатывают небольшим количеством смеси циклогексана с хлороформом. Кристаллы отсасывают и обрабатывают путем многократного смешения с горячим диизопропиловым эфиром. Выход 7,5 г (60,7% от теор.). Т. пл. 194-195°C.

Подобным же образом получают следующие соли:

Дибутиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 163-165°C

Бензиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 161-163°C

Пиперидиний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 155-157°C

Пирролидиний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 63-65°C

Морфолиний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 189-191°C

Диметиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 99-101°C

Дигексиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 101-103°C

Морфолиний-[2-циан-1-(2-фторфенил)-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 172-173,5°C

Дибутиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 175-176°C

Дибутиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-трет-бутилтиазол-2-ил)этенولات], т. пл. 149-151°C

Дибутиламмоний-[2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)-(2-трифторметилфенил)этенولات], т. пл. 134-137°C

Пример 2. Соответствующие соли применяют в виде водных суспензий с заданной концентрацией.

Этой суспензией дозированно опрыскивают (4 мг жидкости для опрыскивания на 1 см²) листочки цветной капусты в чашках Петри из полистирола. После высыхания нанесенного опрыскиванием отложения в каждую чашку Петри отсчитывают 10 молодых гусениц моли капустной (*Plutella maculipennis*) и в закрытых чашках Петри выдерживают 2 дня при наличии обработанного корма.

Результаты испытаний соединений с,ей формулы (I) на гусеницах моли капустной приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Вещество	Концентрация активного вещества, %	Гибель гусениц через 2 дня, %
1	2	3
Дибутиламмоний-1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات	0,1	100
Бензиламмоний-1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)этенولات	0,1	100

1	2	3
Пиперидиний- [1- (2-хлорфенил)-2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Пирролидиний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
н -Бутиламмоний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Морфолиний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Диметиламмоний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Дигексиламмоний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Морфолиний- [2-циан-1- (2-фторфенил) -2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Дибутиламмоний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Дибутиламмоний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (4-трет-бутилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,1	100
Дибутиламмоний- [2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) - (2-трифторметилфенил) -этенولات]	0,1	100

Пример 3. Соответствующие соли применяют как водные суспензии желательной концентрации. Средство, принятое для сравнения, также разбавляют водой в виде суспензий или эмульсий желательной концентрации. Полученными рецептурами, содержащими активное вещество, дозировано опрыскивают крышки и днища чашек Петри (4 мг жидкости для опрыскивания на 1 см²). По

25 зрелых особей средиземноморских плодовых мушек (*Ceratitis capitata*) находящихся в каждой из закрытых чашек Петри, подвергают воздействию нанесенных опрыскиванием покрытий за 48 ч, в круглосуточных лабораторных условиях.

Результаты испытаний соединений общей формулы (I) на средиземноморских мушках приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Вещество	Концентрация активного вещества, %	Гибель мушек через 48 ч, %
1	2	3
Дибутиламмоний- [1- (2-хлорфенил) -2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,0025	88
Пиперидиний [1- (2-хлорфенил)-2-циан-2- (4-фенилтиазол-2-ил) -этенولات]	0,0025	88

1	2	3
Н-Бутиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенил-тиазол-2-ил)-этенولات]	0,0025	93
диметиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенил-тиазол-2-ил)-этенولات]	0,0025	88
Дигексиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенил-тиазол-2-ил)-этенولات]	0,0025	95
Дибутиламмоний-[2-циан-(4-фенилтиазол-2-ил)-(2-трифторметилфенил)-этенولات]	0,0085	100
Средство, принятое для сравнения		
2-Хлор-3-окси-2-(4-фенил-2-тиазолил)-нитрил коричной кислоты	0,0025	73
Сложный эфир (4-циан-3-феноксibenзил)-2-(4-хлорфенил)-изовалериановой кислоты	0,0025	65
6. 7. 8. 9. 10. 10-гексахлор-1.5. 5а 6.9 9а-гексагидро-6,9-метано-2,4,3'-бензодиоксатиепин-3-оксид:	0,0025	68

Пример 4. Соответствующие соли, применяют в виде водных суспензий желательной концентрации. Также применяют средство для сравнения, разбавленное водой в виде эмульсии.

Этими рецептурами активного вещества дозированно опрыскивают (4 мг раствора для опрыскивания на 1 см²) зерна пшеницы, покрывающие днища

30 чашек Петри слоем толщиной одно зерно. Покрытие, нанесенное опрыскиванием, выдерживают на воздухе 15 дней, затем в закрытые чашки Петри помещают 4 дня около 100 зрелых особей долгоносика амбарного (*Sitophilus granarius*) на каждую опытную группу.

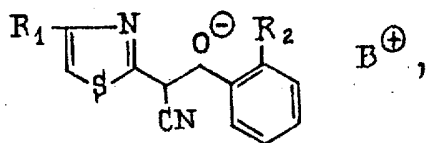
35 Результаты испытаний на долгоносике амбарном приведены в табл.3.

Таблица 3

Вещество	Концентрация активного вещества, %	Гибель долгоносика после 4-х дневной выдержки, %
Н-Бутиламмоний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)-этенولات]	0,016 0,064	97 60
Морфолиний-[1-(2-хлорфенил)-2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)-этенولات]	0,016 0,0064	92 65
Дибутиламмоний-[2-циан-2-(4-фенилтиазол-2-ил)-(2-трифторметилфенил)-этенولات]	0,016 0,0064	100
Вещество, принятое для сравнения		
Сложный эфир 0,0-диметил-0-(п-нитрофенил)-тиоксофосфорной кислоты	0,016 0,0064	100 13

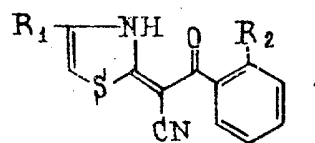
формула изобретения

Способ получения солей тиазолилок-
сопропионитрилов общей формулы



где R₁ — бутил или фенил;
R₂ — атом хлора или фтора или
трифторметил;
B⁺ — бутиламмоний, бензиламмоний, 15
диалкиламмоний с 1-6 атомами
углерода в каждом алкильном

остатке, пиперидиний, пирро-
лидиний или морфолиний,
отличающийся тем, что со-
единение общей формулы



10 где R₁ и R₂ имеет вышеуказанные зна-
чения,
подвергают взаимодействию с соответ-
ствующим амином.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе
1. Выложенная заявка ФРГ № 2703542,
кл. С 07 D 277/30, опублик. 1978.

Составитель С. Кедик
Редактор Н. Киштулинец Техред Л. Пекарь Корректор А. Ференц

Заказ 414/77

Тираж 447

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4