



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

217685

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/18

(22) Prihlášené 03 12 80
(21) (PV 8415-80)

(40) Zverejnené 30 04 82

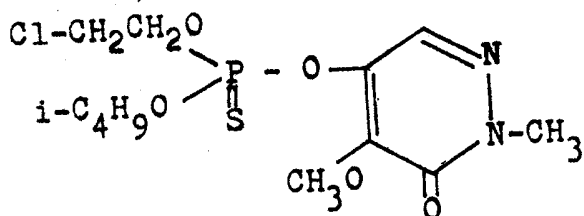
(45) Vydané 16 07 84

(75)
Autor vynálezu

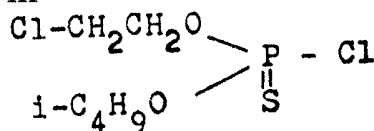
KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., BRATISLAVA, WOLFSHÖRNDLOVÁ
JOZEFÍNA ing., PEZINOK

(54) Nový 0-(2-chlóretyl)-0-izobutyl-0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo 1H-pyridazín-4-yl)tiofosfát a spôsob jeho prípravy

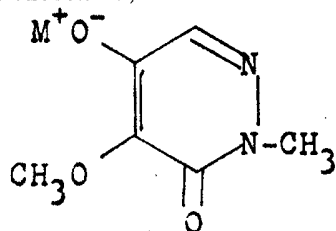
Nový 0-(2-chlóretyl)-0-izobutyl 0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)tiofosfát vzorca II,



Spôsob prípravy zlúčeniny vzorca II reakciou 0-(2-chlóretyl)-0-izobutylchlórtiofosfátu vzorca III



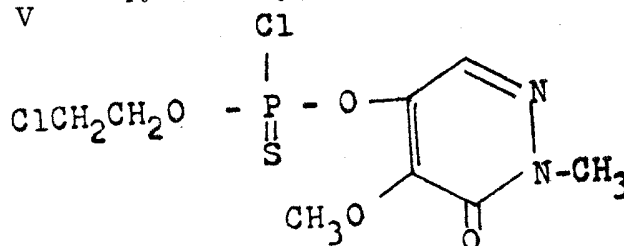
so soľou 1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-olu vzorca IV,



M = alkalický kov, najmä sodík, draslík, ďalej tetraetylamónium, v prostredí vod-

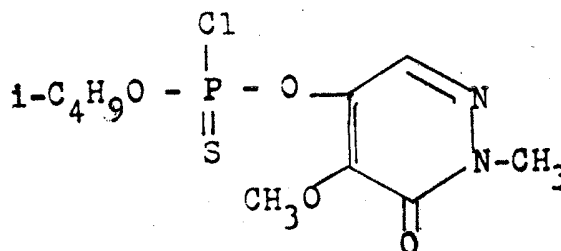
ného organického riedidla, ako je metylketón, acetón, nitril kyseliny octovej, octan butylnatý, dioxan, toluén, pri teplote 40 až 110 °C.

Spôsob prípravy zlúčeniny vzorca II reakciou 0-(2-chlóretyl)-0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)chlórtiofosfátu vzorca V



s izobutylalkoholom alebo s butylátom alkalickým pri teplote 0 až 60 °C.

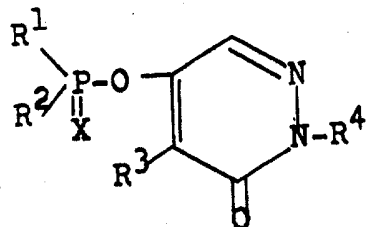
Spôsob prípravy zlúčenín vzorca II reakciou 0-izobutyl-0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)chlórtiofosfátu vzorca VI



s 2-chlóretanolom pri teplote 0 až 60 °C.

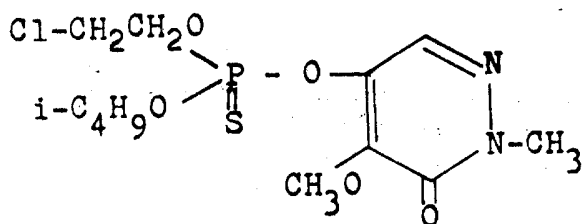
Predmetom vynálezu je nový 0-(2-chlor-etyl)0-izobutyl 0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)tiofosfát ako aj spôsob jeho prípravy. Zlúčenina podľa vynálezu môže byť použitá ako pesticíd.

Z literatúry sú známe ako pesticídy početné pyridazín-4-yl estery organofosforových kyselín všeobecného vzorca I,

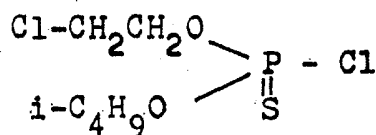


v ktorom R¹ a R² znamenajú rovnaké alebo rôzne alkyly, alkoxy, alkylamido, dimetylami-do, R³ znamená halogén, alkoxy, alkyltio, R⁴ znamená alkyl, cykloalkyl, aryl (Pestic. Sci. 10, 227-238 (1979); Pestic. Sci. 7, 107-114 (1976); Collection 44, 1761-1771 (1979); Col-lection 43, 2415-2426 (1978).

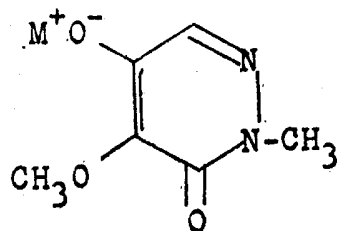
Teraz sa zistil nový 0-(2-chlóretyl)0-izobu-tyl 0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl) tiofosfát vzorca II.



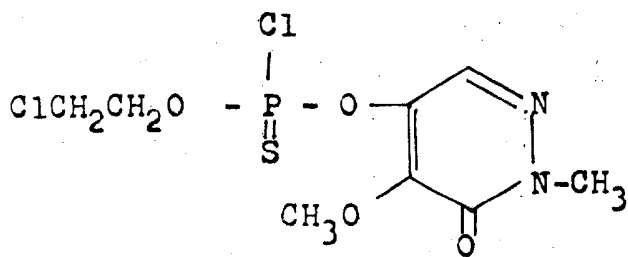
Súčasne bol zistený spôsob prípravy zlúče-niny vzorca II reakciou 0-(2-chlóretyl)0-izo-butylchlórtiofosfátu vzorca III



so soľou 1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyrida-zín-4-olu vzorca IV,

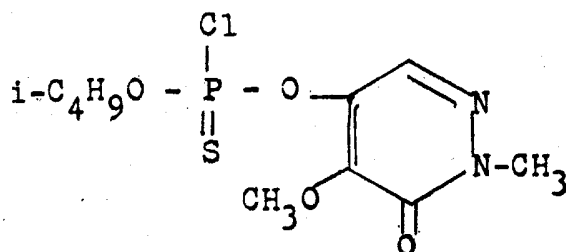


v ktorom M znamená alkalický kov najmä so-dík, draslík, ďalej tetraetylamiórium, v pro-stredí vhodného organického riedidla, ako je napríklad metyletylketón, acetón, nitril kyse-liny octovej, octan butylový, dioxan, toluén a podobne, pri teplote 40-110 °C. Taktiež bo-lo zistené, že zlúčeninu vzorca II možno pri-praviť reakciou 0-(2-chlóretyl)0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)chlórtiofos-fátu vzorca V



s izobutylalkoholom za použitia uhličitanu al-kalického, terciárneho amínu, ako je trietyl-amín, pyridín a podobne, alebo priamo s bu-tylátom alkalickým v prostredí organického riedidla, ako je napr. dioxan, nitril kyseliny octovej, metyletylketón, toluén a podobne, pri teplote 0 až 60 °C.

Zlúčeninu vzorca II možno pripraviť tiež reakciou 0-izobutyl 0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)chlórtiofosfátu vzorca VI



s 2-chlóretanolom za použitia uhličitanu alka-lického, terciárneho amínu, ako je trietyl-amín, pyridín a pod., v prostredí organického riedidla, ako je napríklad dioxan, nitril ky-seliny octovej, acetón, metyletylketón, butyl-acetát, toluén a podobne, pri teplote 0 až 60 °C.

Nasledujúce príklady bližšie osvetľujú, ale nijako neobmedzujú nový 0-(2-chlóretyl)0-izobutyl-0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)tiofosfát a spôsob jeho prípravy.

Príklad 1

K 0,11 mólu draselnej soli 1-metyl-5-metoxy-6-oxo-1H-pyridazín-4-olu v 100 ml metyletylketóne sa za miešania pridalo 0,1 mólu 0-izobutyl 0-(2-chlóretyl)chlórtiofosfátu. Reakč-ná zmes sa miešala 4 hodiny pri teplote 80 °C, potom sa ochladila, vylúčený chlorid draselný sa oddelil filtráciou. Z filtrátu sa za zníženého tlaku vydestiloval metyletylketón. Destilačný zvyšok sa rozpustil v 100 ml toluénu, tento sa premyl 50 ml 5 % vodným roztokom uhličita-nu sodného a ešte vodou. Po vysušení sa z to-luénového roztoku oddestiloval za zníženého tlaku toluén. Destilačný zvyšok sa prečistil stĺpcovou chromatografiou na SiO₂ za použi-tia toluénu alebo toluénu s prídavkom ace-tónu.

Získalo sa 29,2 g bezfarebnej kvapaliny s n_D²⁰ = 1,5248

Analýza pre C₁₂H₂₀ClN₂O₅PS

(m. h. = 370,62)

Vyp.: 8,36 % P 8,64 % S 7,57 % N

Zist.: 8,42 % P 8,78 % S 7,88 % N

Štruktúra zlúčeniny bola potvrdená spektrálnymi metódami:

IČ v chloroforme

$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1652 cm^{-1} v CCl_4 :

$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1622 cm^{-1}

$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1662 cm^{-1}

$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1622 cm^{-1}

$\nu(\text{P}=\text{S})$ 663 cm^{-1}

675 cm^{-1}

^1H NMR v CDCl_3 : = CH— 7,91 $\delta(\text{ppm})$
 —CH₂—O— 4,59 $\delta(\text{ppm})$
 CH₃—O— 4,34 $\delta(\text{ppm})$
 —CH₂—Cl 4,15 $\delta(\text{ppm})$
 CH₃—N 3,88 $\delta(\text{ppm})$
 CH— 2,31 $\delta(\text{ppm})$
 CH₃—CH 1,17 $\delta(\text{ppm})$

UV spektrum v metylalkohole: λ_{max} :

214,3 nm ($\log \epsilon$: 4,37)

a 280,0 nm ($\log \epsilon$: 3,70).

V hmotnostnom spektre bol potvrdený molekulový ión: 370⁺.

^{13}C NMR v CDCl_3 : C = O

158,8 $\delta(\text{ppm})$

P—O—C=C< 144,8 $\delta(\text{ppm})$

CH₃—O—C=C< 138,6 $\delta(\text{ppm})$

H—C=N— 133,7 $\delta(\text{ppm})$

—CH₂—O—P— 75,7 $\delta(\text{ppm})$

>CH—CH₂—O—P— 68,5 $\delta(\text{ppm})$

CH₃—O— 59,9 $\delta(\text{ppm})$

Cl—CH₂— 42,7 $\delta(\text{ppm})$

CH₃N— 39,8 $\delta(\text{ppm})$

>CH— 28,5 $\delta(\text{ppm})$

CH₃— 18,5 $\delta(\text{ppm})$

Príklad 2

K 0,22 mólu tetraetylammóniovej soli 1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-olu v 300 ml dioxánu sa za miešania pridalo 0,2 mólu 0-(2-chlóretyl)0-izobutylchlórtiofosfátu. Re-

akčná zmes sa miešala 4 hodiny pri teplote 60 °C, po ochladení sa filtráciou oddelil vylúčený tetraetylammóniumchlorid. Z filtrátu sa za zníženého tlaku vydestiloval dioxan. Destilačný zvyšok sa rozpustil v 100 ml toluénu, tento sa premyl 50 ml 5% vodným roztokom uhličitanu sodného a potom ešte vodou. Po vysušení sa z toluénového roztoku vydestiloval toluén za zníženého tlaku. Destilačný zvyšok sa prečistil stĺpcovou chromatografiou na SiO_2 za použitia toluénu alebo toluénu s malým prídavkom acetónu.

Získalo sa: 60,3 g (81,3% výťažok) zlúčeniny identickej s príkladom 1.

Príklad 3

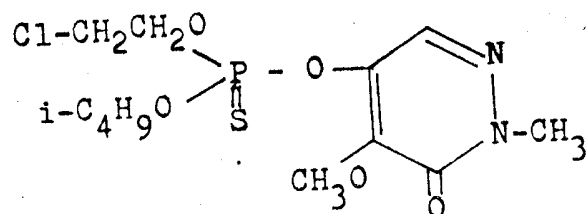
K 0,04 mólu 0-(2-chlóretyl)-0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)chlórtiofosfátu v 80 ml toluénu sa za miešania pridalo 0,044 mólu izobutylátu draselného v 40 ml toluénu, pri teplote 10 až 15 °C. V miešaní sa potom pokračovalo pri 20 °C počas 6 h. Vylúčený chlorid draselný sa rozpustil vo vode, toluénová vrstva sa ešte raz premyla 100 ml vody, toluén sa oddestiloval za zníženého tlaku a zvyšok sa potom prečistil stĺpcovou chromatografiou. Takto sa získalo 11,6 g bezfarebnej kvapaliny, $n_D^{20} = 1,5250$, identickej so zlúčeninou v príklade 1.

Príklad 4

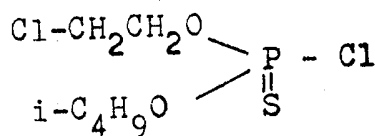
K 0,04 mólu 0-izobutyl-0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)chlórtiofosfátu, rozpustenému v 80 ml toluénu a 0,004 mólu trietylbenzylammónium chloridu ako katalyzátora sa za miešania pridalo 0,1 mólu etylénchlórhydrínu a 0,05 mólu trietylaminu v 40 ml toluénu pri teplote 20 °C. V miešaní sa pokračovalo pri rovnakej teplote ešte 5 h. Reakčná zmes sa premyla vodou, 5% kyselinou soľnou a po vysušení sa toluén oddestiloval za zníženého tlaku. Zvyšok sa prečistil stĺpcovou chromatografiou. Získalo sa 10,9 g bezfarebnej kvapaliny $n_D^{20} = 1,5251$, identickej so zlúčeninou v príklade 1.

PREDMET VYNÁLEZU

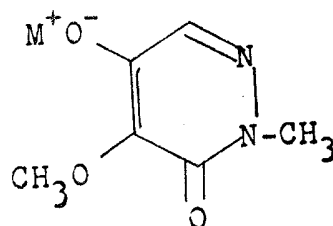
1. Nový 0-(2-chlóretyl)0-izobutyl-0-(1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl)tiofosfát vzorca II.



2. Spôsob prípravy zlúčeniny podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa nechá reagovať 0-(2-chlóretyl)0-izobutylchlórtiofosfát vzorca III

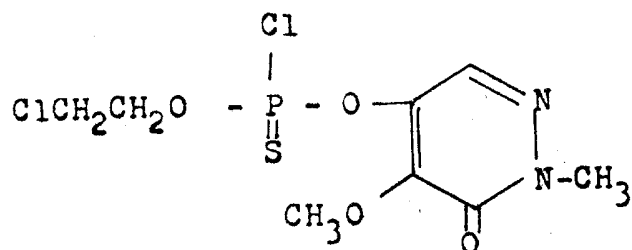


so soľou 1-metyl-5-metoxi-6-oxo-1H-pyridazín-4-olu vzorca IV,



v ktorom M znamená alkalický kov, najmä sodík, draslík, ďalej tetraetylamónium, v prostredí vhodného organického riedidla, ako je metyletylketón, acetón, nitril kyseliny octovej, octan butylnatý, dioxan, toluén, pri teplote 40 až 110 °C.

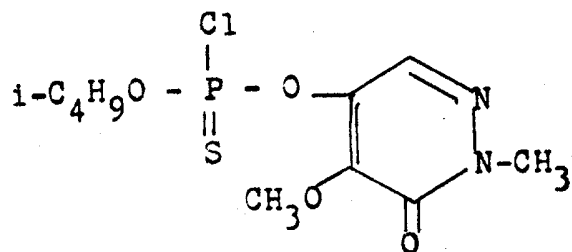
3. Spôsob prípravy zlúčeniny podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa nechá reagovať 0-(2-chlóretyl)0-(1-metyl-5-metoxý-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl) chlórťiofosfát vzorca V



s izobutylalkoholom za použitia uhličitanu alkalického, terciárneho amínu, ako je trietylamín, pyridín, alebo priamo s butylátom alkalickým v prostredí organického

riedidla, ako je dioxan, nitril kyseliny octovej, metyletylketón, toluén, pri teplote 0 až 60 °C.

4. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa nechá reagovať 0-izobutyl 0-(1-metyl-5-metoxý-6-oxo-1H-pyridazín-4-yl) chlórťiofosfát vzorca VI



s 2-chlóretanolom za použitia uhličitanu alkalického, terciárneho amínu, ako je trietylamín, pyridín, v prostredí organického riedidla, ako je dioxán, nitril kyseliny octovej, acetón, metyletylketón, butylacetát, toluén, pri teplote 0 až 60 °C.