



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 428

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30. 08. 78
(21) PV 5614 - 78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 223/12

(40) Zveřejněno 31. 12. 79
(45) Vydáno 30. 11. 82

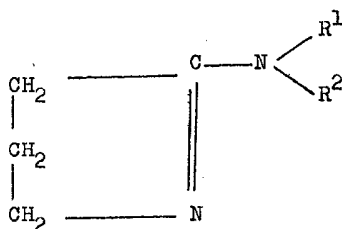
(75)

Autor vynálezu PROCHÁZKA JIŘÍ dr.ing.a PROCHÁZKA JIŘÍ MUDr., PRAHA

(54) Způsob přípravy emidinových nebo hydrazidinových derivátů 1-aza-1-cykloheptenu

1

Vynález se týká způsobu přípravy amidinových nebo hydrazidinových derivátů 1-aza-1-cykloheptenu obecného vzorce I,

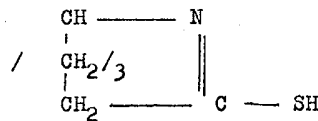
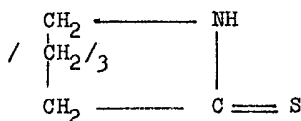


/ I / ,

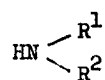
kde R^1 a R^2 znamenají atom vodíku, aminoskupinu, alkoxyanilinoskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, (o-, p-dinitro)-anilinu-skupinu.

a jejich tautomerních forem v případě, že R^1 znamená atom vodíku.

Sloučeniny obecného vzorce I se připraví způsobem podle vynálezu, jehož podstatou je že se 1-azacykloheptan-2-thion vzorce



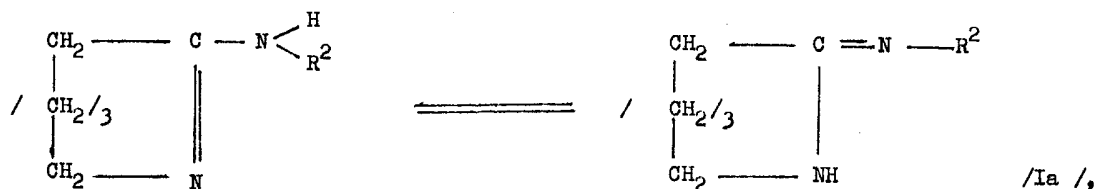
nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce II,



/ II / ,

kde R^1 a R^2 mají výše uvedený význam, při teplotě místnosti v přítomnosti rozpouštědla nebo v tavenině v dusíkové atmosféře.

Získané sloučeniny lze, pokud mají na nocyklickém atomu dusíku k dispozici vodíkový atom, znázornit mezomerními strukturami obecného vzorce Ia ,



kde R^2 má výše uvedený význam.

Je pochopitelné, že v případě, kdy tomu tak není, tj. kdy vodík u nocyklicky vázaného atomu dusíku vzorce Ia není přítomen, je schopen existence pouze jedna ----- z uvedených mezomerních forem, znázorněná strukturou na levé straně ob. vzorce Ia .

Sloučenin připravených podle vynálezu lze použít jako účinných složek fungicidních prostředků při potlačování rostlinných chorob. Jsou aktivní i vůči nejzhubnějším houbám zemědělských užitkových plodin, jako jsou fykomycety, a vzhledem k tomu, že vedle kurativního působení mají i systémový účinek, lze jimi ošetřit vedle reprodukčních částí rostlin nebo půdy i listy, lodyhy nebo ovoce. Kromě jich samotných lze použít jejich jedinečného synergického působení s fungitoxickými sloučeninami z řady.

2,4-dichlor-6-o-chloranilino/-1,3, 3,5 -triazinu,
n-dodecylguanidinových solí např. alkylsulfonových kyselin,
3,5-difenyl-1-methyl-4/1H/-pyridonu,
alfa-/2-chlorfenyl/-alfa-/4-fluorfenyl/-5-pyrimidinmethanolu,
3-/4-chlorfenyl/-1,1-dimethylmočoviny a arseničnanu olovnatého.

Výhodné množství sloučenin podle vynálezu se pohybuje při ošetření půdy s výhodou 0,05 až 500 ppm hmotnosti půdy, při ošetření listu, lodyhy, plodů s výhodou v rozmezí od 0,1 až 5 kg na hektar a při ošetření zrna, hlíz, cibulek nebo jiných reprodukčních částí rostlin s výhodou v rozmezí 0,5 až 100 g na 1 kg ošetřovaného rostlinného materiálu.

Příprava sloučenin obecného vzorce I, Ia se provádí smísením 1 mol 1-aza-2-thiocykloheptanu s přebytkem aminového nebo hydrazinového derivátu, s výhodou s 3 mol. Pokud se použije kapalný aminový nebo hydrazinový derivát, pracuje se bez rozpouštědla. Lze však také nechat reagovat příslušné složky v tavenině anebo použít nepolárního ředidla, např. chloridu uhličitého. V případě přípravy sloučenin obecného vzorce Ia se do roztoku 1-cykloheptan-2-thionu v methanolu nebo ethanolu uvádí plynný amoniak nebo se použije již předem připravený čerstvý roztok amoniaku v těchto ředidlech. Reakce se provádí při zvýšené teplotě kolem 200 ° C, s výhodou při 80 až 180 ° C, účelně při takové teplotě, při níž dochází k homogennímu smísení reakčních složek, za provádění proudu dusíku zbaveného stop kyslíku pasáží

alkalickým roztokem pyrokatechinu nebo pyrogallolu.

Izolace reakčního produktu, pokud se během reakce nevytloučil, se provádí po oddestilování přebytku aminových nebo hydrazinových složek případně rozpouštědla, ve formě volné báze, nebo po přidání minerální kyseliny nebo kyseliny p-toluensulfonové ve formě solí.

Dále uvedené příklady objasní podrobněji způsob přípravy sloučenin podle vynálezu.

Příklad 1

Příprava sloučeniny obecného vzorce Ia, kde $R^2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot$.

Do dvouhrdlé banky opatřené přívodem dusíku a zpětným chladičem bylo vneseno 2,6 g 1-azacykloheptan - 2 - thionu, 2,6 g p-anisidinu a 25 ml dimethylformamidu. Za uvádění mírného proudu dusíku byla směs zahřívána po dobu 3 hodin k teplotě varu. Po oddestilování rozpouštědla byl pevný zbytek krystalován ze směsi petroletheru a etheru. Produkt byl identifikován jako 2- / p-anisidino / - 1-aza -1-cyklohepten o t.t. 86 až 87 ° C .

Příklad 2

Příprava sloučeniny obecného vzorce Ia, kde $R^2 = \text{NH}_2 \cdot$.

Pracovalo se ve stejném uspořádání a stejným postupem jako v příkladu 1 s 12,9 g 1-azacykloheptan - 2 - thionu a s 8 ml 90% hydrazinhydrátu. Po skončeném zahřívání byl až do zchladnutí obsahu banky uváděn proud dusíku. Vykrytalovaný produkt měl t.t. po rekrystalizaci z benzenu 102 ° C . Byl identifikován jako 2-hydrazino -1-aza- 1-cyklohepten. Dává krystalický sulfát velmi dobře rozpustný ve vodě.

Příklad 3

Příprava sloučeniny obecného vzorce I, kde $R^1 = R^2 = \text{H} \cdot$.

K 2 mol chloridu amonného $\text{NH}_4 \text{Cl}$ v 500 ml absolutního ethanolu se přidal 1 mol 1-azacykloheptan - 2 - thionu během 1 hodiny. Po skončeném přidávání se reakční směs zahřála k varu a ponechala se stát přes noc. Po odpaření 300 ml ethanolu a po ochlazení vypadly krystaly hydrochloridu cyklického amidinu, který po rekrystalizaci ze směsi absolutního ethanolu a etheru měl t.t. 160 ° C .

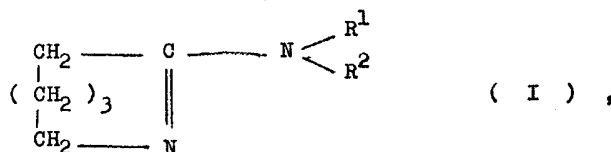
Příklad 4

Příprava 2 -(p-anisidino) - 1 - aza - 1 - cykloheptenu ($R^1 = \text{H}, R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(-\text{o})$).

0,3 mol p-anisidinu se zahřívalo při 175 ° C po dobu 1 hodiny s 0,15 mol 1-azacykloheptan - 2 - trionu . Když po této době ustal vývoj sirovodíku, reakční směs byla ochlazená a krystaly překrystalovány ze směsi hexanu a etheru. Teplota tání získaného 2-(p-anisidinového) derivátu byla 86 ° C .

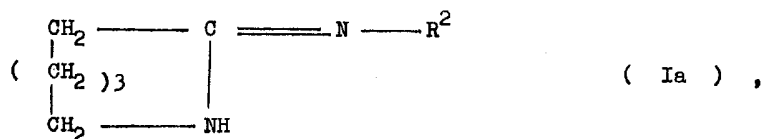
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy amidinových nebo hydrazidinových derivátů 1-aza-1-cykloheptenu obecného vzorce I ,



kde R^1 a R^2 znamenají atom vodíku, aminoskupinu, alkoxyanilinoskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku v alkoxykupině, nebo / o-, p-dinitro -/anilinoskupinu a jejich tautomerních forem

obecného vzorce Ia



v případě, že R^1 znamená atom vodíku, a kde R^2 má výše uvedený význam, a jejich adičních solí s anorganickými kyselinami nebo s kyselinou p-toluensulfonovou, vyznačený tím, že se na 1-azacykloheptan - 2 -thion působí sloučeninou obecného vzorce II,



kde R^1 a R^2 mají výše uvedený význam, při teplotě místnosti v přítomnosti rozpouštědla nebo v tavenině v dusíkové atmosféře.

2. Způsob přípravy derivátů obecného vzorce I nebo Ia podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí při 70 až 180 ° C .