



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12. II. 1966 (P 112 931)

Pierwszeństwo: 20. II. 1965 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30. I. 1969

Kl. 12 p, 7/01

MKP

C 07 d

54/16

UKD

Współtwórcy wynalazku: Otto Scherer, Hilmar Mildenberger

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych estrów kwasu fosforowego o działaniu insektobójczym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych estrów kwasu fosforowego o działaniu insektobójczym o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową zawierającą 1—4 atomy węgla, a występujący w jedno- lub trójpustawionej reszcie pirazolopirymidynowej rodniki R_3 oznaczają wodór, atom chloru lub bromu, R_4 oznacza wodór lub resztę alkilową zawierającą 1—4 atomy węgla, R_5 oznacza resztę karbalkoksyłową lub acylową, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze 1 wytwarza się przez poddawanie reakcji wymiany halogenków kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym X, R_1 i R_2 mają znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chloru lub bromu z odpowiednimi 2-hydroksypirazolopirymidynami w obecności substancji wiążących kwas, na przykład węglanu metalu alkalicznego lub zasady trzeciorzędowej takiej jak trójetylamina albo pirydyna.

Przebieg reakcji w sposobie według wynalazku przedstawiają schematy 1 i 2.

Reakcję można prowadzić w obecności rozpuszczalnika albo bez rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalniki nadają się zwłaszcza niskocząsteczkowe alifatyczne ketony, na przykład aceton albo keton metyloetylowy, nitryle, na przykład acetonitryl, estry jak na przykład ester metylowy kwasu octowego, etery jak na przykład czterowodorofuran albo dioksan, chlorowane węglowodory jak na przy-

2

kład dwuchlorometan i czterochlorek węgla oraz węglowodory aromatyczne jak benzen, ksylen i ich proste pochodne jak chlorobenzen, dwuchlorobenzen albo nitrobenzen.

5 Reakcja wymiany prowadzona sposobem według wynalazku przebiega w temperaturze ok. 15—25°C na ogół wystarczająco szybko. Szybkość reakcji może być zwiększona przez podwyższenie temperatury na przykład do 50—70°C lub do temperatury wrzenia i/lub przez dodanie niewielkiej ilości sproszkowanej miedzi.

15 Produkt otrzymany sposobem według wynalazku w zależności od rodzaju użytych w reakcji substratów może być ciałem stałym o budowie krystalicznej, bądź cieczą o konsystencji oleju.

Nowe związki będące olejami, nie ulegają rozkładowi przez destylację. Wszystkie związki otrzymane sposobem według wynalazku działają doskonale przeciwko owadom ssącym i żerującym oraz przeciwko pajęczakom jak moliki i kleszcze we wszystkich stadiach rozwoju łącznie z jajami. Ponadto związki te są skuteczne przeciwko nicieniom i grzybom fitopatogenicznym.

25 Nowe środki stosowane są w zwykłych mieszaninach ze stałymi lub ciekłymi obojętnymi nośnikami, mogą one zawierać środki pomocnicze jak środki wiążące, zwilżające, dyspergujące, środki ułatwiające mielenie w celu przygotowania ich w formach gotowych do aplikacji a mianowicie jako 30 środki w postaci proszku, lub w postaci płynnej

jako wodne brzeczki lub emulsje czynnego składnika lub razem z innymi środkami stosowane w technice natryskiwania. Wykazują one działanie żrące, kontaktowe za pośrednictwem pary oraz działanie systemiczne.

Opisane związki działają skuteczniej przeciwko szkodnikom niż dotychczas znane związki, wykazują mniejszą toksyczność dla zwierząt ciepłokrwistych w porównaniu z podobnymi znanymi preparatami handlowymi, posiadają jednocześnie dodatkowe działanie grzybobójcze.

W następujących przykładach, które wyjaśniają przebieg procesu, ale w żadnym przypadku nie ograniczają zakresu wynalazku, wszystkie dane temperaturowe podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Mieszaninę 48 g (0,225 mola) soli sodowej 2-hydroksy-5-metylo-6-acetylopirazolopirymidyny, 0,5 g proszku miedzanego, 42,5 g (0,225 mola) chlorku 0,0 — dwuetylotiofosforylu i 200 ml acetonu miesza się przez 2 godziny w temperaturze 40—50°C. Powstały NaCl odsącza się, przesącz zależa, po czym pozostałość rozpuszcza się w chlorku metylenu i przemywa 2 n roztworem sody oraz wodą. Z fazy organicznej po oddestylowaniu chlorku metylenu otrzymuje się 68 g 2-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-5-metylo-6-acetylopirazolopirymidyny o wzorze 3 w postaci oleju nie dającego przedestylować się.

Analiza: masa cząsteczkowa (343)

Obliczono: P — 9,05% N — 12,2%

Znaleziono: P — 8,9 % N — 12,2%

Przykład II. 24,3 g (0,1 mola) soli sodowej 2-hydroksy-5-metylo-7-karboetoksypirazolopirymidyny, 18,9 g (0,1 mola) chlorku 0,0-dwuetylotiofosforylu i 200 ml acetonu miesza się przez 8—10 godzin w temperaturze około 50°C. Po odsączeniu NaCl i usunięciu rozpuszczalnika z przesączu otrzymuje się 37 g 2-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny o wzorze 4, w postaci żółtego oleju o temperaturze topnienia 38—40°C.

Analiza: masa cząsteczkowa (373)

Obliczono: P — 8,3% S — 8,6%

Znaleziono: P — 8,0% S — 8,5%

Przykład III. 22,1 g (0,1 mola) 2-hydroksy-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny zawieszają się w 200 ml benzenu i wkrapla kolejno 18,9 g (0,1 mola) chlorku 0,0-dwuetylotiofosforylu oraz 12 g (0,12 mola) trójetyloaminy. Po 5-godzinym ogrzewaniu w temperaturze 50—55°C mieszaninę reakcyjną odchładza się i powstały chlorowodorek trójetyloaminy usuwa się przez wytrząsanie z wodą. Wyszuszonego roztwór benzenowy odparowuje się. Z pozostałości otrzymuje się 36 g 2-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny w postaci czerwono-brunatnego oleju, który została się powoli. Temperatura topnienia 38—40°C. Wytworzony produkt jest taki sam jak w przykładzie II.

Przykład IV. Zastępując chlorek dwuetylotiofosforylu przez chlorek 0,0-dwumetylotiofosforylu (0,1 mola = 16,1 g) przy czym postępując analogicznie jak w przykładzie II otrzymuje się z ilościową wydajnością 2-(0,0-dwumetylotionofosforylo)-5-me-

tylo-6-karboetoksypirazolopirymidynę, o wzorze 5, w postaci żółtej, woskowatej masy o temperaturze topnienia około 25°C.

Analiza: masa cząsteczkowa (345)

Obliczono: P — 9,0% S — 9,3%

Znaleziono: P — 8,6% S — 9,7%

Przykład V. Postępując analogicznie jak w przykładzie II z tym, że zamiast chlorku dwuetylotiofosforylu stosuje się 14,7 (0,1 mola) chlorku dwuetylofosforylu otrzymuje się 32 g 2-/0,0-dwuetylofosforylo/-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidynę w postaci czerwono-brunatnego oleju, o wzorze 6.

Analiza: masa cząsteczkowa (329)

Obliczono: P — 9,4% N — 12,8%

Znaleziono: P — 9,9% N — 12,4%

Przykład VI. Mieszaninę 41,4 g (0,2 mola) 2-hydroksy-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny, 37,8 g (0,2 mola) chlorku dwumetylotiofosforylu, 22 g (0,22 mola) trójetyloaminy i 300 ml acetonu utrzymuje się przez 5 godzin w temperaturze 60°C. Wydzielony chlorowodorek trójetyloaminy odsącza się a rozpuszczalnik oddestylowuje. Otrzymuje się 67 g 2-(0,0-dwumetylotionofosforylo)-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny o wzorze 7 w postaci brunatnego oleju, który została się powoli.

Analiza: masa cząsteczkowa (359)

Obliczono: P — 8,6% N — 11,7%

Znaleziono: P — 8,3% N — 11,0%

Przykład VII. 23 g (0,064 mola) 2-hydroksy-5-metylo-6-karboedecyloksypirazolopirymidyny rozpuszcza się w 200 ml acetonu i wkrapla kolejno 12,5 g (0,066 mola) chlorku dwuetylotiofosforylu oraz 8 g (0,08 mola) trójetyloaminy. Po 6 godzinach mieszania w temperaturze 50°C powstały chlorowodorek trójetyloaminy odsącza się, a z przesączu usuwa rozpuszczalnik oraz nadmiar substancji wyjściowych. Jako pozostałość otrzymuje się 32 g 2-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-5-metylo-6-karboedecyloksypirazolopirymidyny o wzorze 8 i o temperaturze topnienia 50—54°C.

Analiza: masa cząsteczkowa (513)

Obliczono: P — 6,1%

Znaleziono: P — 6,4%

Przykład VIII. Mieszaninę 23,3 g (0,1 mola) 2-hydroksy-5-metylo-6-karboalliloksypirazolopirymidyny, 18,9 g (0,1 mola) chlorku dwuetylotiofosforylu i 12 g (0,12 mola) trójetyloaminy rozpuszcza się w 200 ml ketonu metyloetylowego, ogrzewa, po czym mieszaninę utrzymuje się w ciągu 8 godzin w temperaturze 50°C. Powstały chlorowodorek trójetyloaminy odsącza się, a z przesączu po odpuśczeniu rozpuszczalnika otrzymuje się 35 g 2-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-5-metylo-6-karboalliloksypirazolopirymidyny o wzorze 9, w postaci oleju, który została się powoli na woskową masę.

Analiza: masa cząsteczkowa (361)

Obliczono: P — 8,6% N — 11,6%

Znaleziono: P — 8,3% N — 11,1%

Przykład IX. 30 g (0,1 mola) 2-hydroksy-3-bromo-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny przeprowadza się w stan zawiesiny w toluenie i wkrapla się do niej 18,9 g (0,1 mola) chlorku

0,0-dwuetylotiofosforylu, a także 11 g (0,11 mola) trójetiloaminy. Mieszaninę ogrzewa się w czasie mieszania przez 5 godzin w temperaturze 80—85°C. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury 25°C wymywa się powstały chlorowodorek trójetiloaminy wodą. Fazę organiczną suszy się i oddestylowuje toluen. Z pozostałości otrzymuje się 42 g 2-(0,0-dwuetylotiofosforylo)-3-bromo-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny o wzorze 10 w postaci jasnożółtego oleju, nie dającego się destylować.

Analiza: masa cząsteczkowa (452)

Obliczono: P — 6,9% Br — 17,8%

Znaleziono: P — 6,7% Br — 17,4%

Ten sam ester kwasu fosforowego otrzymuje się jako bromowodorek przez bromowanie 2-(0,0-dwuetylotiofosforylo)-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny w czterochlorku węgla. Z porcji 0,1 mola otrzymuje się 53 g bromowodoru 2-(0,0-dwuetylotiofosforylo)-3-bromo-5-metylo-6-karboetoksypirazolopirymidyny w postaci żółtego proszku. Temperatura topnienia 121—125°C (z rozkładem).

Analiza: masa cząsteczkowa (531)

Obliczono: P — 5,8% Br — 30,2%

Znaleziono: P — 5,7% Br — 30,6%

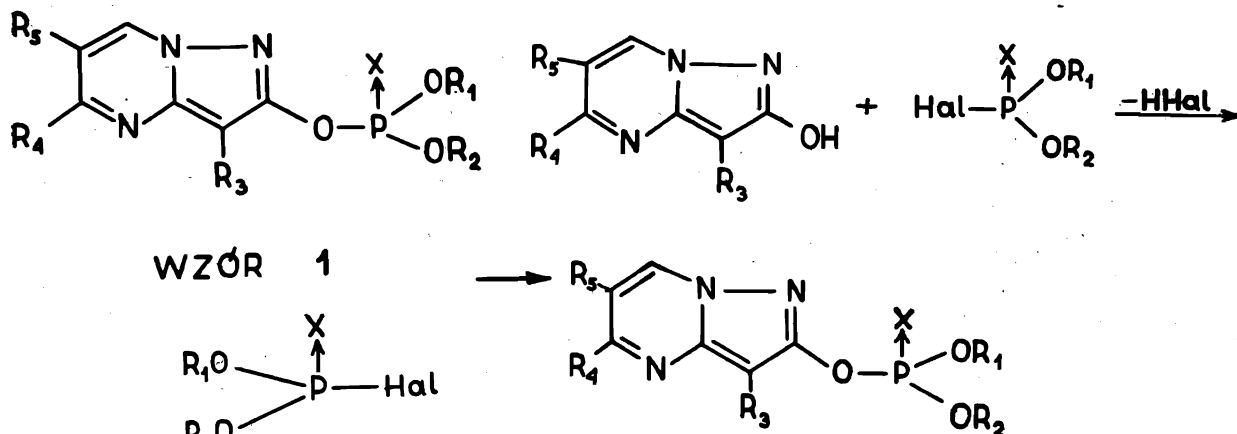
Zastrzeżenia patentowe

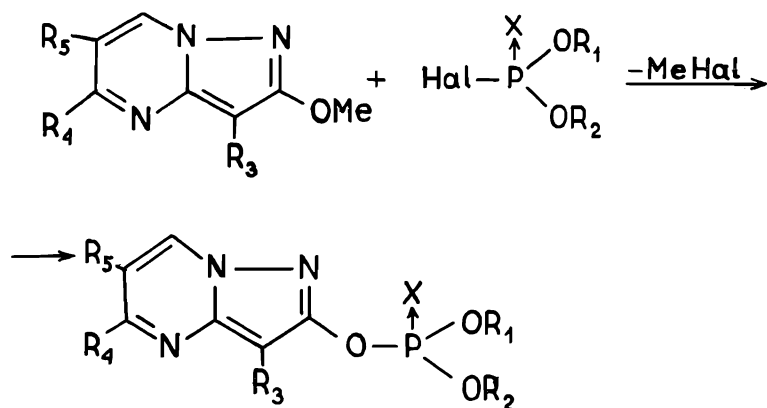
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych estrów

kwasu fosforowego o działaniu insektobójczym, o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową zawierającą 1—4 atomy węgla, R_3 oznacza wodór, atom chloru lub bromu, R_4 oznacza wodór lub resztę alkilową zawierającą 1—4 atomy węgla, R_5 oznacza grupę karbalkoksyłową lub acylową, a X oznacza atom tlenu lub siarki, znamienny tym, że halogenki kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym X, R_1 i R_2 mają znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chloru lub bromu, poddaje się reakcji wymiany z odpowiednimi podstawionymi 2-hydroksypirazolopirymidynami w obecności substancji wiążących kwas albo z solami 2-hydroksypirazolopirymidyny, po czym produkt reakcji wyosobnia się w znany sposób.

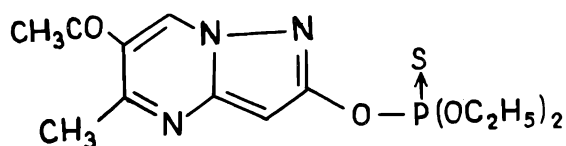
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że halogenki kwasu fosforowego poddaje się reakcji z odpowiednimi podstawionymi 2-hydroksypirazolopirymidynami w obecności węglanu metalu alkalicznego lub trzeciorzędowej zasady takiej jak trójetiloamina.

3. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że halogenki kwasu fosforowego poddaje się reakcji z odpowiednimi podstawionymi 2-hydroksypirazolopirymidynami w postaci soli metalu alkalicznego.

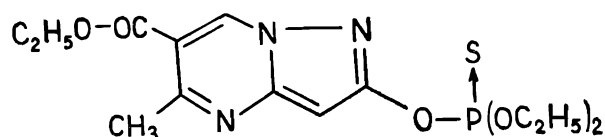




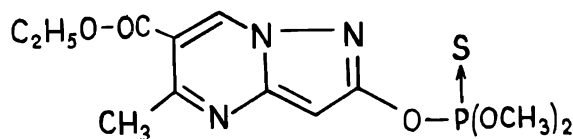
Schemat 2



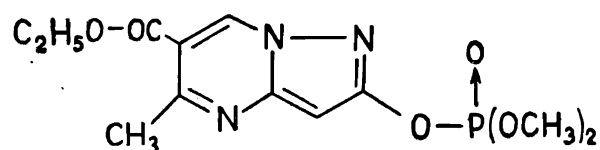
WZÓR 3



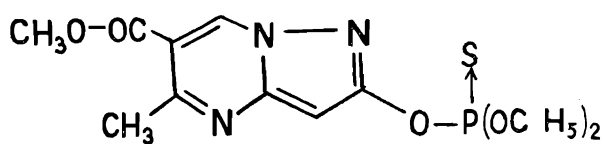
WZÓR 4



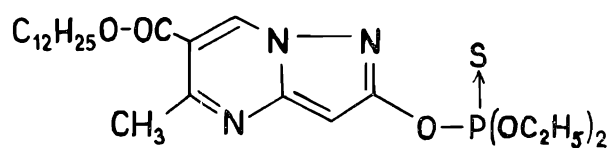
WZÓR 5



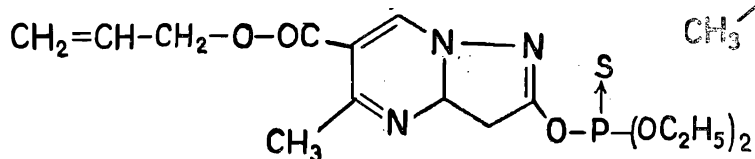
WZÓR 6



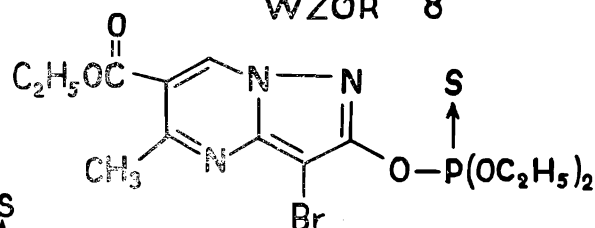
WZÓR 7



WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10