



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO

147 490

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Zgłoszono: 87 03 04 (P. 264468)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 88 03 17

Opis patentowy opublikowano: 1989 11 30

Int. Cl.⁴ C07D 307/52//
C07C 155/06
A01N 47/08
A01N 47/14



Twórca wynalazku: Zygmunt Szymik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski,
Katowice (Polska)

Sposób wytwarzania nowych związków
tionotiolanowych o właściwościach grzybobójczych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków tionotiolanowych o właściwościach grzybobójczych.

Spośród wszystkich obecnie stosowanych środków grzybobójczych do ważniejszych należą środki zawierające pochodne kwasów dwutiokarbaminowych oraz związki z połączeniami typu tiuramu. Znane jest silne działanie grzybobójcze soli metali alkalicznych i metali ciężkich kwasów dwualkilodwutiokarbaminowych oraz czteroalkilosiarczków tiuramowych. Sole kwasu etyleno-bis-dwukarbaminowego, a szczególnie jako sole manganu, cynku i żelaza, znalazły ogólnowsiatkowe zastosowanie. Nadają się do zwalczania wszystkich odmian Uredinales, Venturia, Peronospora viticola i szeregu innych chorób roślin wywoływanych grzybami. Wspomniane środki ochrony roślin są stosunkowo słabo humanotoksyczne i fitotoksyczne i między innymi z tego powodu prawie zupełnie wyparły stosowane dotychczas nieorganiczne połączenia miedzi i siarki.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków o własnościach grzybobójczych, pozbawionych powyższych wad i niedomagań. Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że hydrazon furfuralu w ilości 0,5 mola w połączeniu z 0,5 mola dwusiarczku węgla i 0,5 mola wodorotlenków alkalicznych lub amonu, rozpuszcza się w roztworze alkoholu w temperaturze pokojowej, po czym w znany sposób wydziela się otrzymaną sól tionotiolanu hydrazonu furfuralu. Otrzymaną sól poddaje się dodatkowo reakcji ze związkami metali ciężkich lub reakcji kondensacji z reaktywnymi połączeniami chlorowcowo-pochodnymi. Omawiane połączenia należą do grupy nowych, dotąd nieznanych związków pochodnych tionotiolanowych. Ich synteza jest stosunkowo prosta, a z punktu widzenia ekonomicznego otrzymane produkty są stosunkowo tanie. Również surowce służące do otrzymania związków o własnościach grzybobójczych sposobem według wynalazku są łatwo dostępne i tanie.

Związek będący finalnym produktem otrzymanym sposobem wg wynalazku jest rozpuszczalny w wodzie lub w typowych rozpuszczalnikach organicznych, może więc być stosowany w postaci roztworów lub jako emulsje. Dodatkową cechą i zaletą wynalazku jest możliwość otrzymywania środków o silniejszych lub co najmniej takich samych własnościach jakie mają znane

środki grzybobójcze z grupy tionotiolanów, co wykazały wieloletnie badania laboratoryjne i doświadczenia terenowe również na gruszach, jabłoniach i winoroślach. Związki będące przedmiotem wynalazku nie wykazują jakichkolwiek objawów działania fitotoksycznego, co stawia je w rzędzie dotychczas stosowanych połączeń, a niejednokrotnie je przewyższa.

Przykład I. Do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g (0,5 mola) wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 300 cm³ alkoholu, a następnie po ochłodzeniu roztworem do temperatury pokojowej, wprowadza się 55,0 g (0,5 mola) hydrazonu furfuralu. Do tak otrzymanego roztworu wprowadza się kroplami przez okres około 30 minut 38,0 g (0,5 mola) dwusiarczku węgla. Przez cały czas trwania procesu, układ reakcyjny chłodzi się tak, aby temperatura nie przekroczyła 293 K. Chłodzenie jest konieczne, gdyż reakcja jest silnie egzotermiczna. Po wkropleniu dwusiarczku węgla, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia i na gorąco sący pod próżnią. W miarę ochładzania roztworu, wypada krystaliczny osad. Mieszaninę pozostawia się na 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie pozostawia na jeden dzień w lodówce. Wydzielony żółty, krystaliczny osad odsąca się i suszy na powietrzu. Surowy produkt można przekrystalizować z alkoholu. Wydajność produktu jest prawie ilościowa. Otrzymany sól sodowa tionotiolowa hydrazonu furfuralu rozkłada się w przedziale 448-455 K. Otrzymany produkt przedstawiony wzorem nr 1 jest rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, słabo w acetonie. Na gorąco związek jest rozpuszczalny w cykloheksanolu, słabo w anilinie, butanolu, nitrobenzenie i cykloheksanonie. Nie rozpuszcza się w węglowodorach, zarówno alifatycznych jak i aromatycznych. Taki związek o własnościach grzybobójczy może mieć zastosowanie do zabezpieczenia roślin i drzew, bowiem roztwory te przylegają łatwo do tkanek roślinnych, powodując równocześnie niszczenie drobnoustrojów i grzybów nie powodując przerywania wegetacji roślin.

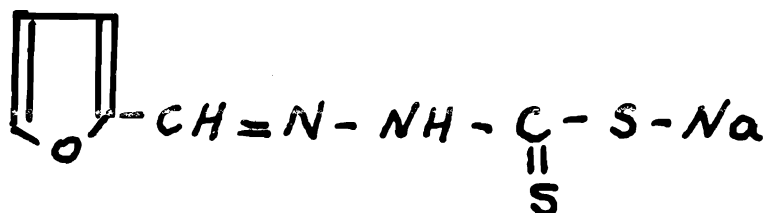
Przykład II. 104 g (0,5 mola) soli sodowej tionotiolanu furfuralu otrzymanej według przykładu 1 rozpuszcza się w 500 cm³ wody. Do otrzymanego roztworu, energicznie mieszając wprowadza się wolnym strumieniem 62,5 g (0,25 mola) pięciowodnego siarczanu miedziowego rozpuszczonego w 500 cm³ wody. W czasie wprowadzania roztworu soli miedziowej wypada momentalnie brunatny osad soli miedziowej tionotiolanu hydrazonu furfuralu. Brunatny osad soli odsąca się pod próżnią, przemywa kilkakrotnie wodą, a następnie suszy na bibule na powietrzu. Proces suszenia może być również prowadzony w suszarce. Po wysuszeniu produkt przedstawia ciemno brunatny bezpostaciowy proszek. Otrzymana sól miedziowa tionotiolanu hydrazonu furfuralu przedstawiona wzorem nr 2 jest słabo rozpuszczalna w alkoholu i acetonie. Nie rozpuszcza się w innych typowych rozpuszczalnikach organicznych. Sól miedziową tionotiolanu hydrazonu furfuralu otrzymuje się z prawie teoretyczną wydajnością. Taki związek o własnościach grzybobójczych o zwiększonej toksyczności w stosunku do związku otrzymanego według przykładu I można stosować do zabezpieczania przedmiotów narażonych na intensywne działanie grzybów.

Przykład III. Związek ten otrzymuje się wychodząc z 52,0 g (0,25 mola) soli sodowej tionotiolanu hydrazonu furfuralu otrzymanej według przykładu 1 i 30,8 g (0,125 mola) chloranilu w środowisku wodno-alkoholowym, 500 cm³ alkoholu i 500 cm³ wody. Tak uzyskaną mieszaninę dodatkowo poddaje się reakcji kondensacji ogrzewając aż do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez okres 12 godzin. Po zakończeniu reakcji, układ pozostawia się na przeciąg 12 godzin w temperaturze pokojowej. Wydzielony produkt reakcji sący się na lejku próżniowym, przemywa wodą w celu odmycia powstałego w wyniku reakcji chlorku sodowego i suszy na bibule na powietrzu. Surowy produkt przekrystalizowuje się z alkoholu. Po przesączeniu roztworu, przesącz pozostawia się przez okres 24 godzin w lodówce. Wydzielony ciemnobrunatny osad odsąca się i suszy na bibule na powietrzu. Związek otrzymuje się z prawie teoretyczną wydajnością. Chloranilotionotiolan hydrazonu furfuralu przedstawiony wzorem nr 3 rozpuszcza się dobrze w dwumetyloformamidzie i pirydynie, słabo w acetonie, octanie etylu, cykloheksanonie, dioksanie, anilinie i alkoholu. Ten związek o własnościach grzybobójczych charakteryzuje się szczególnie zwiększoną toksycznością i może być zastosowany do ochrony roślin i drzew szczególnie narażonych na działanie grzybów.

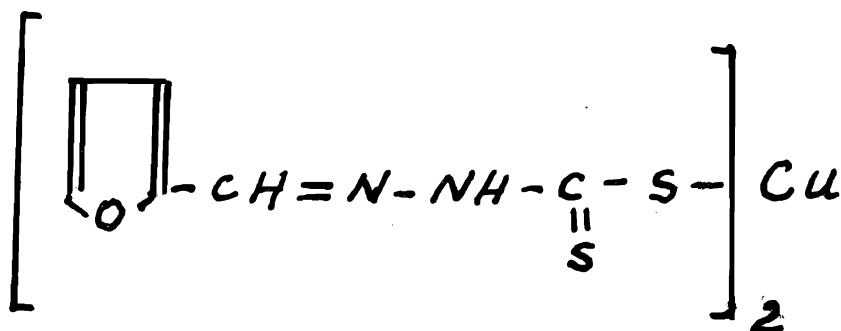
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych związków tionotiolanowych o właściwościach grzybobójczych, **znamienny tym**, że hydrazon furfuralu w ilości 0,5 mola w połączeniu z 0,5 mola dwusiarczku węgla i 0,5 mola wodorotlenków alkalicznych lub amonu, rozpuszcza się w roztworze alkoholu w temperaturze pokojowej, po czym w znany sposób wydziela się otrzymaną sól tionotiolanu hydrazonu furfuralu.

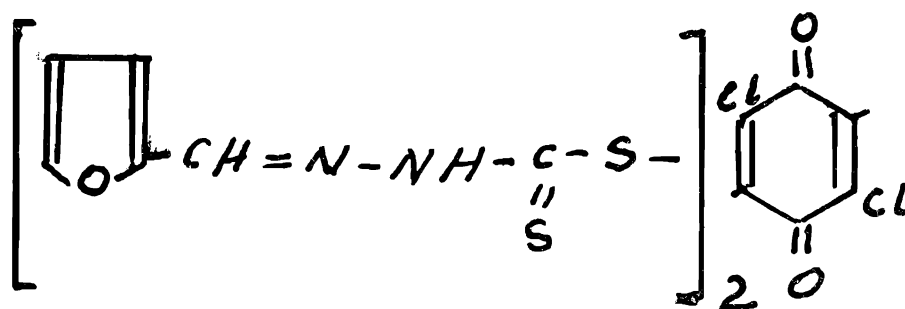
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymaną sól poddaje się dodatkowo reakcji ze związkami metali ciężkich lub reakcji kondensacji z reaktywnymi połączeniami chlorowcowo-pochodnymi.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3