

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199226
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 16 07 70

(21) (PV 8471-73)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 07 69
(11028/69) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 05 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 57/28

(72) (73)

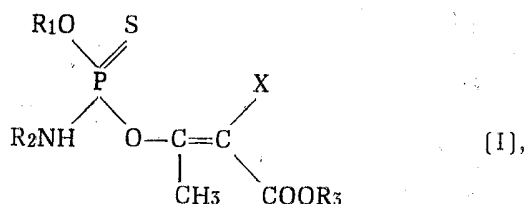
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

LEBER JEAN-PIERRE dr. a LUTZ KARL dr., BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob výroby nových esteramidů kyseliny thiofosforečné

1

Vynález se týká způsobu výroby nových amidesterů thiofosforečné kyseliny obecného vzorce I



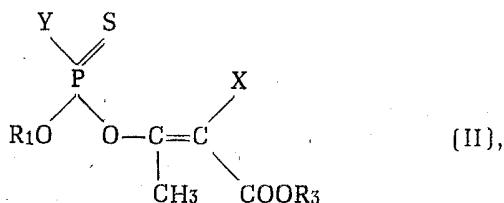
ve kterém

R₁ a R₂ znamenají stejné nebo rozdílné alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₃ je alkylová skupina s 1 až 5 atomy uhlíku a

X představuje atom vodíku, chloru nebo bromu, které mají insekticidní, akaricidní a nematocidní vlastnosti.

Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I je možno podle vynálezu vyrobit tak, že se sloučenina obecného vzorce II



2

ve kterém

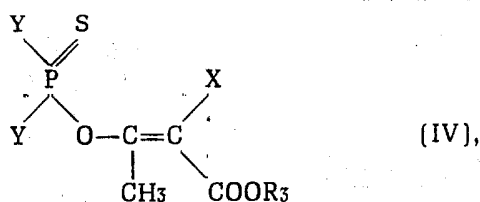
R₁, R₃ a X mají shora uvedený význam a Y je atom halogenu, jako chloru nebo bromu, nechá reagovat s aminem obecného vzorce III



ve kterém R₂ má shora uvedený význam, v přítomnosti akceptoru kyseliny.

Při práci způsobem podle vynálezu se ke sloučenině obecného vzorce II v rozpouštědle inertním za reakčních podmínek, například v aromatickém uhlovodíku, jako toluenu, xylenu apod., v halogenovaném uhlovodíku, jako například v chlorbenzenu nebo chloroformu, nebo v etheru, jako například dioxanu, přidá během 0,5 až 2 hodin při teplotě od -20 do +50 °C, s výhodou při teplotě od -10 do 0 °C, výhodně ekvivalentní množství (potřebné k výměně atomu halogenu ve významu symbolu Y) sloučeniny obecného vzorce III, s výhodou s ekvivalentním množstvím akceptoru kyseliny, jako je například triethylamin, trimethylamin, dimethylanilin, diethylanilin nebo uhličitán sodný. Reakční směs se ještě asi 10 až 20 hodin míchá při teplotě místnosti, načež se obvyklým způsobem zpracuje.

Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce II, používané jako výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu, je možno připravit tak, že se sloučeniny obecného vzorce IV



ve kterém R_3 , X a Y mají shora uvedený význam, nechají v rozpouštědle inertním za reakčních podmínek, například v aromatickém uhlovodíku, jako chlorbenzenu, dále chloroformu, dioxanu apod., reagovat při teplotě od -20 do $+50$ °C s nadbytečným množstvím (vůči množství potřebnému k výměně jednoho atomu halogenu) sloučeniny obecného vzorce V



ve kterém R_1 má shora uvedený význam.

Sloučeniny obecného vzorce IV, potřebné jako výchozí látky k výrobě sloučenin obecného vzorce II, je možno připravit podle švýcarského patentního spisu č. 507 990 a DOS č. 1 935 630 reakcí thiohalogenidu fosforu, například PSCl_3 , s esterem kyseliny acetocetové, obecného vzorce VI



ve kterém R_3 a X mají shora uvedený význam, v přítomnosti akceptoru kyseliny.

Estery fosforečné kyseliny obecného vzorce I podle vynálezu představují oleje, které lze ve vysokém vakuu destilovat bez rozkladu, a které je možno obvyklým způsobem charakterizovat jejich fyzikálními konstantami. Tyto produkty, vyrobené shora uvedenými postupy, obsahují stejný poměr cis-trans izomerů (ve zbytku kyseliny krotonové) jako výchozí látky, jsou rozpustné v organických rozpouštědlech a snadno emulgovatelné ve vodě.

Sloučeniny obecného vzorce I vykazují silné insekticidní, akaricidní a nematocidní vlastnosti. Zmíněné látky mají jak výtečný účinek proti žravému, jakož i savému hmyzu, tak i vynikající účinky proti sviluškovitým. Sloučeniny podle vynálezu jsou co do účinnosti proti škůdcům lepší než známé sloučeniny s podobnou chemickou strukturou a představují tudíž skutečné obohacení dosavadního stavu techniky.

Vedle již zmíněného vynikajícího účinku proti hmyzu, roztočům a nematodám vykazují sloučeniny podle vynálezu, současně jen nepatrnou toxicitu pro teplotkrevné.

Značně příznivější hodnoty toxicity pro teplotkrevné sloučeniny podle vynálezu, oproti látkám známým z dosavadního stavu techniky, vyplývají z následující tabulky I:

Tabulka I

sloučeniny

toxicita LD_{50} mg/kg
(samečkové bílých krys)
orální dermální

obecného vzorce I podle vynálezu

	R_1	R_2	R_3		
1)	CH_3	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	122	2000
2)	CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	90	1290
3)	CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C_2H_5	69	800
4)	CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	108	1250
Známé*)					
5)	Mevinphos	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}-\text{OCH}_3 \end{array} $		3-7	3-90
6)	Azodrin	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCNHCH}_3 \end{array} $		21	354 (králík)
7)	ENT 27625	$ \begin{array}{c} \text{O OCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCNCH}_3 \end{array} $		2	107 (králík)

*) údaje převzaty z Commercial and Experimental Organic Insecticides, str. 107

Sloučeniny podle vynálezu rovněž nejsou prakticky vůbec fyto toxické. Při laboratorních testech nebyla prokázána vůbec žádná fyto toxicita sloučenin podle vynálezu na okurky, ředíchu a oves. V rozsáhlých pokusech s více než 20 druhy rostlin [jablono, meruňka, fazol, kapusta, růžičková kapusta, kukuřice, bavlník, okurka, krmná řepa, vinná réva, podzemnice olejná, chmel, locika, okra (indická kulturní rostlina), hrúšeň, hrách, paprika, řepa cukrová, rajče, tabák, mladé rostliny peckovin, brambor, rýže, dýně] byla prokázána úplná snášitelnost sloučenin podle vynálezu bez známek jakýchkoli škod na rostlinách v důsledku fyto toxicity.

Nové sloučeniny je proto možno používat jako prostředky k boji proti škůdcům v obytných prostorách, ve sklepích a vydlážděných místnostech, ve stájích apod., a lze jimi chránit živé organismy z rostlinné i živočišné říše v různých vývojových stádiích proti škůdcům, například proti škodlivému hmyzu, roztočům a nematodám.

Potírání škůdců se provádí obvyklým způsobem, například ošetřením příslušného místa, které se má chránit, účinnými látkami. Pro použití jako prostředky k ochraně rostlin, popřípadě jako prostředky k potírání škůdců, je možno sloučeniny podle vynálezu zpracovávat na popraše nebo postřiky, například na roztoky, popřípadě disperze, a to spolu s vodou nebo vhodnými organickými rozpouštědly, jako je například alkohol, petrolej, dehtové destiláty apod., jakož i emulgátory, jako jsou například kapalně polyglykolythery, vznikající z vyšemolekulárních alkoholů, merkaptanů nebo alkylfenolů adicí alkylenuoxidu. Jako činidla usnadňující rozpouštění je možno k uvedeným směsím přidávat také ještě vhodná organická rozpouštědla, jako jsou ketony, aromatické, popřípadě halogenované uhlovodíky, minerální oleje a pod.

Prostředky aplikované postřikem nebo poprašením mohou obsahovat obvyklé inertní nosné látky, jako například mastek, křemelinu, bentonit, pemzu nebo další přísady, jako jsou deriváty celulózy apod., a dále obvyklá smáčedla a adhezíva k zlepšení smáčitelnosti a přilnavosti.

Účinné látky podle vynálezu mohou být v prostředcích a postřikových suspenzích obsaženy ve směsi s jinými známými účinnými látkami. Prostředky obsahují obecně mezi 2 a 90 váhovými procenty účinné látky, s výhodou mezi 5 a 50 %. Použitelné suspenze obsahují obecně mezi 0,02 a 90 váhovými procenty účinné látky, s výhodou mezi 0,1 a 20 %.

Účinné prostředky je možno připravovat o sobě známým způsobem, například následovně:

a) smísením 25 váhových dílů sloučeniny obecného vzorce I s 25 váhovými díly isooktylfenyldekaglykolytheru a 50 váhovými díly xylenu se získá čirý roztok dobře emul-

govatelný ve vodě. Získaný koncentrát se ředí vodou na žádanou koncentraci;

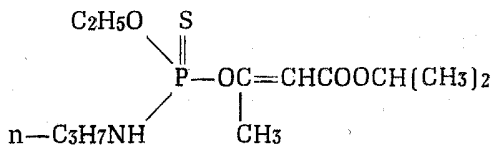
b) 25 váhových dílů sloučeniny obecného vzorce I se smísí se 30 váhovými díly isooktylfenyldekaglykolytheru a 45 váhovými díly petrolejové frakce vroucí v rozmezí 210 až 280 °C ($d = 0,92$). Získaný koncentrát se ředí vodou na žádanou koncentraci;

c) 50 váhových dílů sloučeniny obecného vzorce I se smísí s 50 váhovými díly isooktylfenyldekaglykolytheru. Získá se čirý koncentrát, snadno emulgovatelný ve vodě, který se zředí vodou na žádanou koncentraci.

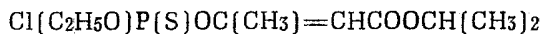
Přípravu sloučenin podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu nijak neomezuje. Teploty jsou v příkladech udávány ve stupních Celsia.

Příklad 1

O-[1-isopropoxykarbonyl-1-propen-2-yl]-
-O-ethyl-N-n-propylfosforothioamidát



Roztok 286,7 g (1 mol) cis-O-ethyl-O-[1-isopropoxykarbonyl-1-propen-2-yl]thionofosforochloridátu vzorce



v 1 litru toluenu se při teplotě 20 °C během 2 hodin přidá ke směsi 59,1 g (1 mol) propylaminu a 101,2 g (1 mol) triethylaminu. Reakční směs se ještě 36 hodin míchá při 20 °C, pak se filtrací zbaví vyloučeného triethylaminhydrochloridu, filtrát se promyje vodou, vysuší, rozpouštědlo se odpaří a získaný produkt se destiluje ve vakuu.

O-[1-isopropoxykarbonyl-1-propen-2-yl]-O-ethyl-N-n-propylfosforothioamidát vře za tlaku $5 \cdot 10^{-3}$ torru při 87 až 89 °C a sestává prakticky výlučně z cis-formy (ve zbytku kyseliny krotónové);

$$n_D^{20} = 1,489$$

Pro $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{PS}$ (309,4)

vypočteno:

46,6 % C, 7,8 % H, 4,5 % N, 10,0 % P
10,4 % S;

nalezeno:

46,7 % C, 7,8 % H, 4,8 % N, 9,9 % P,
10,6 % S.

Výchozí O-ethyl-O-[1-isopropoxykarbonyl-1-propen-2-yl]thiofosforochloridát je možno připravit následovně:

K 276 g ethanolu se při teplotě -5 °C přidá 277,1 g cis-O-[1-isopropoxykarbonyl-1-

-propen-2-yl)thiofosforodichloridátu, teplota se nechá vystoupit na 10 až 12 °C, reakční směs se na této teplotě udržuje ještě 0,5 hodiny, pak se zředí 500 ml toluenu a za energického míchání se při teplotě -10 až -5 °C neutralizuje 200 ml 20% vodného louhu sodného. Výsledná směs se pak vylije do 200 ml vody s ledem, organická fáze se oddělí, důkladně se promyje nejprve roztokem kyselého uhličitanu sodného a pak vodou, vysuší se síranem hořečnatým, zfiltruje a při 40 °C odpaří ve vakuu. Získaný produkt lze vyčistit destilací; k další reakci, vedoucí k přípravě sloučeniny obecného vzorce I, je však možno použít i surový produkt.

O-(1-isopropoxykarbonyl-1-propen-2-yl)-thiofosforodichloridát se získá následujícím způsobem.

Ke směsi 169,4 g (1 mol) thiofosforyl-

chloridu a 144,2 g (1 mol) isopropylesteru kyseliny acetocetové se za míchání při 10 °C během 0,5 hodiny přidá 105 g (1,03 mol) triethylaminu, přičemž se vysráží triethylaminhydrochlorid.

Reakční směs se 0,5 hodiny míchá při teplotě mezi -10 a +10 °C, pak 0,15 hodiny při 30 °C, přidá se k ní 500 ml chloroformu, směs se promyje a po vysušení se rozpouštědlo oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy při teplotě lázně 50 °C. Získanou sloučeninu je možno zpracovávat dále buď jako surový produkt, nebo po predestilování.

Analogickým způsobem jako v příkladu 1 se připraví i sloučeniny obecného vzorce I, shrnuté do následujících tabulek, přičemž poměr cis-trans isomerie ve zbytku kyseliny krotonové je stejný jako ve výchozích látkách:

Tabulka

příklad č.	R ₁	R ₂	R ₃	X	sumární vzorec	moleku- lová váha	bod varu °C/5.10 ³ torr.	n _D ²⁰	poměr cis—trans isomerie ve zbytku kyselin	krotonové	C	H	N	P	S	Cl	Analýza (%) vypočteno nalezeno
2	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₄ PS	315,8	107 ° při 0,01 torru ~	1,510	9 : 1		38,0	6,1	4,4	9,8	10,2	11,2	
3	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	89 až 91	1,501	cis		38,4	6,3	4,4	9,7	10,8	11,5	
4	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	79 až 80	1,498	cis		40,4	6,8	5,2	11,6	12,0		
5	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	87 až 89	1,495	cis		40,3	6,7	5,7	11,6	12,6		
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	84 až 85	1,491	9 : 1		40,4	6,8	5,2	11,6	12,0		
7	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	88 až 89	1,497	85 : 15		41,0	6,3	5,5	12,1	13,0		
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₇ H ₁₄ NO ₄ PS	239,2	77 až 80	1,507	cis		42,1	6,8	5,3	11,0	11,4		
											44,7	7,5	4,7	10,5	10,9		
											44,4	7,5	5,1	10,8	11,1		
											42,7	7,2	5,0	11,0	11,4		
											35,1	5,9	5,1	10,9	11,7		
											35,6	6,2	6,6	13,0	13,4		

V následujících příkladech 9—72 znamená X atom vodíku.

příklad č.	R ₁	R ₂	R ₃	sumární vzorec	molekulová váha	bod varu °C/5.10 ⁻³ torr	n _D ²⁰	poměr cis—trans isomerie ve zbytku kyseliny krotonové	C	H	N	P	S
	2	3	4	5	6	7	8	9					
9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS	253,3	84	1,504	90 : 5	37,9	6,4	5,5	12,2	12,7
10	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS	253,3	88	1,503	93 : 7	37,7	6,5	5,9	12,3	12,9
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	89 až 90	1,499	95 : 5	38,3	6,4	5,5	12,6	12,9
12	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	78	1,496	cis	40,4	6,8	5,2	11,6	12,0
13	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	91 až 92	1,500	90 : 10	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
14	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	92 až 94	1,496	85 : 15	42,4	7,2	5,2	11,3	11,4
15	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	94 až 96	1,495	90 : 10	40,4	6,8	5,2	11,6	12,0
16	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	87 až 89	1,493	95 : 5	40,3	6,9	5,6	11,4	12,4
17	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	96 až 98	1,493	90 : 10	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
18	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	87	1,499	cis	43,0	7,0	5,1	11,5	12,0
19	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	85 až 86	1,495	90 : 10	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
20	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	80	1,493	97 : 3	45,5	6,9	4,5	11,1	11,0
21	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	81 až 84	1,489	cis	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
22	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	93 až 94	1,493	95 : 5	44,4	7,7	4,7	10,9	10,6
23	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	91 až 93	1,490	85 : 15	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
24	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS	253,3	87 až 88	1,504	95 : 5	44,7	7,5	4,4	11,2	11,1
25	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	87	1,499	cis	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
									45,0	7,6	5,0	10,6	11,0
									48,3	8,1	4,3	9,6	9,9
									47,1	8,1	4,2	10,1	10,8
									37,9	6,4	5,5	12,2	12,7
									38,5	6,4	5,8	11,8	13,1
									40,4	6,8	5,2	11,6	12,0
									40,6	7,0	6,1	11,6	11,3

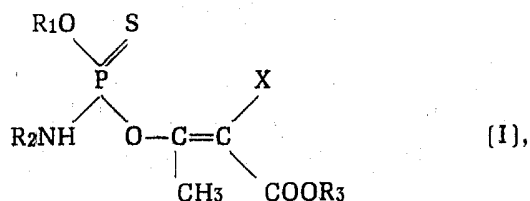
příklad č.	R ₁	R ₂	R ₃	5	6	7	8	9	C	H	Analýza (%)		
											vypočteno		
											N	P	S
						bod varu °C/5.10 ⁻³ torr	n _D ²⁰	poměr cis—trans isomerie ve zbytku kyseliny krotonové			10		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	C	H	N	P	S
26	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	84 až 86	1,498	cis	40,4	6,8	5,2	11,6	12,0
27	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,31	85 až 87	1,496	95 : 5	40,4	6,7	4,9	12,5	12,3
28	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	95 až 96	1,493	95 : 5	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
29	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	89 až 90	1,492	95 : 5	42,9	7,3	5,1	11,9	11,5
30	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	96 až 98	1,496	95 : 5	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
31	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	95 až 96	1,491	97 : 3	44,5	7,5	4,6	10,8	11,3
32	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	92 až 94	1,492	cis	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
33	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	88 až 89	1,489	95 : 5	42,7	7,1	5,3	10,7	12,0
34	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	93 až 94	1,492	cis	46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
35	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	89 až 92	1,489	95 : 5	46,7	8,0	4,8	10,5	10,2
36	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	94	1,489	cis	46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
37	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	91 až 92	1,485	cis	46,8	7,9	4,3	10,3	10,4
38	n-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₈ NO ₄ PS	337,4	93 až 94	1,486	cis	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
39	i-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₈ NO ₄ PS	337,4	104 až 106	1,484	cis	42,3	7,3	5,2	11,0	11,4
40	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	92	1,502	89 : 11	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
41	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	96	1,498	95 : 5	44,0	7,3	4,6	10,9	11,1

příklad č.	R ₁	R ₂	R ₃	sumární vzorec	lová váha lová váha	bod varu °C/5.10 ⁻³ torr	n _D ²⁰	poměr cis—trans ve zbytku kyseliny kyseliny krotonové	C	H	N	P	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9					
42	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	92	1,494	90 : 10	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
43	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	92 až 94	1,495	95 : 5	45,1	7,8	5,0	10,7	11,4
44	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	101 až 105	1,491	87 : 13	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
45	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	98	1,488	90 : 10	43,0	7,2	5,0	11,4	11,9
46	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	104 až 105	1,490	95 : 5	46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
47	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	111	1,489	95 : 5	46,3	7,8	4,8	9,9	10,2
48	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	102 až 103	1,487	90 : 10	46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
49	i-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	96 až 97	1,490	cis	47,0	7,7	5,0	10,2	11,0
50	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	95 až 96	1,488	cis	48,3	8,1	4,3	9,6	9,9
51	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	104 až 105	1,486	cis	48,9	8,3	3,7	9,7	10,4
52	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	94 až 96	1,483	cis	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
53	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	91	1,499	93 : 7	45,0	7,9	5,1	10,8	11,2
54	CH ₃	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	95 až 97	1,495	95 : 5	46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
55	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	86	1,492	85 : 15	46,3	7,8	4,7	10,3	10,3
56	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	91 až 93	1,492	97 : 3	48,3	8,1	4,3	9,6	9,9
57	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	90 až 92	1,486	95 : 5	48,0	8,1	3,9	9,6	9,9
									48,0	8,1	3,9	9,6	9,9
									40,4	6,8	5,2	11,6	12,0
									40,4	6,7	4,8	11,6	12,0
									44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
									44,4	7,4	4,8	10,8	12,0
									44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
									45,4	8,0	4,9	10,3	10,8
									42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
									43,3	7,3	5,0	10,7	11,6
									46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
									46,5	7,7	4,6	10,0	10,3

příklad č.	R ₁	R ₂	R ₃	sumární vzorec	moleku- lová váha	bod varu °C/5.10 ⁻³ torr	n _D ²⁰	poměr cis—trans isomerie ve zbytku kyseliny krotonové	Analýza (%) vypočteno				
									C	H	N	P	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9					
58	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	106	1,488	90 : 10	48,3	8,1	4,3	9,6	9,9
59	n-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	95 až 97	1,490	97 : 3	48,1	7,9	4,3	9,9	9,9
60	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	98 až 99	1,488	93 : 7	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
61	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	101 až 103	1,487	97 : 3	45,2	7,6	4,7	10,8	11,2
62	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	97 až 98	1,485	97 : 3	46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
63	n-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₂₈ NO ₄ PS	337,4	100 až 103	1,483	cis	47,3	7,8	4,7	10,2	10,8
64	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	90 až 92	1,488	cis	48,3	8,1	4,3	9,6	9,9
65	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	90 až 92	1,485	cis	48,3	8,1	4,3	9,6	9,9
66	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	99 až 101	1,485	cis	48,4	8,1	4,3	9,6	9,9
67	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4	86	1,482	cis	47,9	7,9	4,8	10,0	10,0
68	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	97 až 99	1,499	88 : 12	48,3	8,1	4,3	9,6	9,9
69	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	87 až 90	1,497	88 : 12	47,9	8,0	3,9	10,2	9,9
70	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	102	1,496	90 : 10	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
71	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	96	1,493	90 : 10	42,7	7,1	4,9	11,1	11,9
72	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	104 až 106	1,493	95 : 5	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
									42,7	7,4	4,9	10,9	12,1
									44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
									45,4	7,4	4,6	11,1	12,3
									44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
									44,3	7,2	4,8	10,3	10,9
									44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
									44,9	7,3	4,5	10,2	10,8

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby nových esteramidů kyseliny thiofosforečné obecného vzorce I

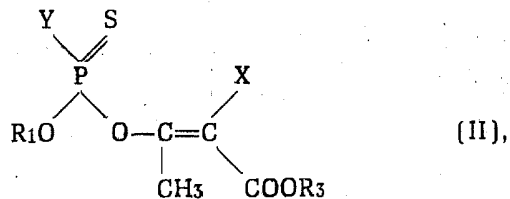


ve kterém

R₁ a R₂ znamenají stejné nebo rozdílné alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₃ je alkylová skupina s 1 až 5 atomy uhlíku a

X představuje atom vodíku, chloru nebo bromu, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II



ve kterém

R₁ R₃ a X mají shora uvedený význam a Y je atom halogenu, jako chloru nebo bromu, nechá reagovat s aminem obecného vzorce III



ve kterém R₂ má shora uvedený význam v přítomnosti akceptoru kyseliny.