



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232324

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 237/10
(C 07 D 237/10,
237/16,
237/18)

(22) Prihlášené 27 12 82
(21) (PV 9709-82)

(40) Zverejnené 16 04 84

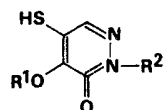
(45) Vydané 15 07 86

(75)
Autor vynálezu

KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) 2-substituované-4-alkoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazíny a spôsob
ich prípravy

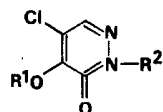
Vynález sa týka 2-substituovaných-4-
-alkoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazínov,
všeobecného vzorca I



/I/

v ktorom R¹ znamená alkyl s 1 až 4 atómami
uhlíka, R² znamená alkyl s 1 až 4 atómami
uhlíka, cyklohexyl, benzyl, fenyl prípadne
substituovaný 1 až 2 substituentami zo sku-
piny chlór, metylskupina, trifluórmetylskupina.

Uvedené zlúčeniny sa pripravujú reakciou
2-substituovaných-4-alkoxy-5-chlór-3-oxo-
-2H-pyridazínov všeobecného vzorca II



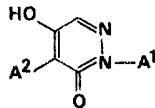
/II/

v ktorom R¹ a R² majú už uvedený význam,
a hydrogénsulfidom sodným alebo draselným
v prostredí alkoholu pri teplote -10 až
+ 60 °C.

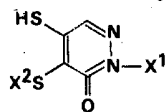
Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu
použiť ako medziprodukty pri syntéze pesti-
cidne účinných látok.

Vynález sa týka 2-substituovaných-4-alkoxy-5-merkpto-3-oxo-2H-pyridazínov ako aj spôsobu ich prípravy. Uvedené zlúčeniny slúžia ako medziprodukty pri syntéze pesticídne účinných látok.

Z literatúry sú známe rôzne 2,4-disubstituované-3-oxo-2H-pyridazín-5-oly všeobecného vzorca

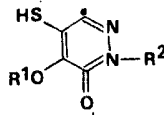


v ktorom A¹ znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, fenyl, aralkyl, cyklohexyl, A² znamená halogén, alkoxy, alkyltio apod., používané ako medziprodukty pri syntéze esterov kyseliny uhličitej, fosforečnej a tiofosforečnej (Čs. pat. č. 140 062 a 146 172). Taktiež sú známe 2-substituované-4-alkyltio-3-oxo-2H-pyridazín-5-tioly všeobecného vzorca



v ktorom X¹ znamená alkyl s 1 až 6 atómami uhlíka, cyklohexyl, fenyl, X² znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka ako medziprodukty k syntéze organických látok, hlavne esterov kyseliny fosforečnej /Čs. AO č. 188 517/.

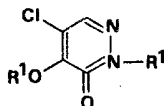
Teraz boli nájdené 2-substituované-4-alkoxy-5-merkpto-3-oxo-2H-pyridazíny všeobecného vzorca I



/I/,

v ktorom R¹ znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R² znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklohexyl, benzyl, fenyl prípadne substituovaný 1 až 2 substituentami zo skupiny zahrňujúcej chlór, metylskupinu, trifluórmetylskupinu.

Súčasne bol nájdený spôsob prípravy zlúčenín všeobecného vzorca I reakciou 2-substituovaných-4-alkoxy-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazínov všeobecného vzorca II



/II/,

v ktorom R¹ a R² majú už uvedený význam s hydrogénsulfidom sodným alebo draselným v prostredí alkoholu zo skupiny zahrňujúcej metylalkohol, etylalkohol alebo propylalkohol pri teplote -10 až +60 °C.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Pr í k l a d 1

Spôsob prípravy 2-metyl-4-metoxi-5-merkpto-3-oxo-2H-pyridazínu

K 0,86 mólu etanolického hydrosulfidu draselného (11,73 %-ného) sa pri 15 °C po častiach, za miešania, pridalo 0,43 mólu 2-metyl-4-metoxi-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazínu. Reakčná zmes sa miešala 6 h pri 20 °C a 15 minút pri refluxe. Po ochladení sa tuhá látka oddelila filtráciou a vysušila. Po premiešaní s vodou sa nerozpustná časť odfiltrovala, filtrát sa okyselil

na pH 1. Vylúčená tuhá látka sa oddelila filtráciou. Z etanolickeho filtrátu sa za zníženého tlaku oddestiloval etylalkohol. Zbytok sa extrahoval vodou, po dvojnásobnom premytí toluénom sa vodný roztok okyselil kyselinou chlorovodíkovou na pH 1. Vylúčená tuhá látka sa spojila s už získanou tuhou látkou z vodného roztoku. Po vysušení a kryštalizácii z cyklohexánu sa získala tuhá biela látka o t.t. 88 až 90 °C v 81 %-nom výťažku, ktorá mala nasledujúce zloženie:

Analýza pre $C_6H_8N_2O_2S$ /m.h. 172,13/

Vypočítané: 16,27 % N 18,63 % S

Nájdené: 16,11 % N 18,30 % S

IČ spektrá v CCl_4 : ν_{SH} : 2 573 cm^{-1}
 $\nu_{C=O}$: 1 661 cm^{-1}
 $\nu_{C=N}$: 1 580 cm^{-1}

UV spektrá v CH_3OH : λ_{max} /nm/, /log ϵ / 215 /4,07/; 262 /4,22/ 342 /3,97/

Rovnakým postupom boli pripravené aj nasledujúce zlúčeniny:

2-fenyl-4-metoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazín

t.t. 140-142 °C, výťažok 87 %

Analýza pre $C_{11}H_{10}N_2O_2S$ /m.h. 234,26/

Vypočítané: 11,96 % N 13,69 % S

Nájdené: 12,11 % N 13,81 % S

2-/3'-trifluórmetyl-4'-chlórphenyl/-4-metoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazín

t.t. 97-100 °C, výťažok 80,6 %

Analýza pre $C_{12}H_8F_3ClN_2O_2S$ /m.h. 336,70/

Vypočítané: 8,32 % N 9,52 % S

Nájdené: 8,50 % N 9,68 % S

2-fenyl-4-etoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazín

t.t. 104-106 °C, výťažok 84,6 %

Analýza pre $C_{12}H_{12}N_2O_2S$ /m.h. 248,28/

Vypočítané: 11,28 % N 12,91 % S

Nájdené: 11,42 % N 13,04 % S

2-fenyl-4-izopropoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazín

t.t. 78-80 °C, výťažok 91,4 %

Analýza pre $C_{13}H_{14}N_2O_2S$ /m.h. 262,30/

Vypočítané: 10,69 % N 12,22 % S

Nájdené: 10,81 % N 12,37 % S

2-/4'-chlórphenyl/-4-metoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazín

t.t. 147-149 °C, výťažok 78,5 %

Analýza pre $C_{11}H_9ClN_2O_2S$ /m.h. 268,44/

Vypočítané: 10,43 % N 11,94 % S 13,21 % Cl

Nájdené: 10,30 % N 12,19 % S 13,22 % Cl

2-/4'-tolyl/-4-metoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazín

t.t. 116-119 °C, výťažok 87,9 %

Analýza pre $C_{12}H_{22}N_2O_2S$ /m.h. 248,28/

Vypočítané: 11,28 % N 12,91 % S

Nájdené: 11,29 % N 12,74 % S

2-cyklohexyl-4-metoxy-5-merkaptó-3-oxo-2H-pyridazín

t.t. 28-31 °C, výťažok 73,2 %

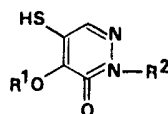
Analýza pre $C_{11}H_{16}N_2O_2S$ /m.h. 240,31/
 Vypočítané: 11,66 % N 13,34 % S
 Nájdéné: 11,73 % N 13,38 % S

2-metyl-4-propoxy-5-merkpto-3-oxo-2H-pyridazín
 t.t. 52-54 °C, výťažok 90,1 %
 Analýza pre $C_8H_{12}N_2O_2S$ /m.h. 200,24/
 Vypočítané: 13,99 % N 16,01 % S
 Nájdéné: 14,11 % N 16,22 % S

2-benzyl-4-metox-5-merkpto-3-oxo-2H-pyridazín
 t.t. 77-79 °C, výťažok 74,2 %
 Analýza pre $C_{12}H_{12}N_2O_2S$ /m.h. 248,28/
 Vypočítané: 11,28 % N 12,91 % S
 Nájdéné: 11,47 % N 13,16 % S

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

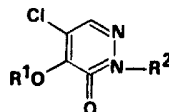
1. 2-substituované-4-alkoxy-5-merkpto-3-oxo-2H-pyridazíny všeobecného vzorca I



/I/,

v ktorom R^1 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R^2 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklohexyl, benzyl, fenyl prípadne substituovaný 1 až 2 substituentami zo skupiny zahrňujúcej chlór, metylskupinu, trifluórmetylskupinu.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa nechá reagovať 2-substituovaný-4-alkoxy-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazín všeobecného vzorca II



/II/,

v ktorom R^1 a R^2 majú už uvedený význam, s hydrogénsulfidom sodným alebo draselným v prostredí alkoholu zo skupiny zahrňujúcej metylalkohol, etylalkohol alebo propylalkohol pri teplote -10 až +60 °C.