(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[2]
C07F 9/00

(45) 공고일자 1980년01월30일
(11) 공고번호 특1980-0000084

(21) 출원번호	특1974-0000144	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1974년01월04일	(43) 공개일자

(71) 출원인 메이지 세이가 가부시끼가이샤 나까가와 다께시
일본국 도오꾜도 쥬오우구 교바시 2쪼메 8

(72) 발명자 이노우에 시게 하루
일본국 가나가와겡 요꼬하마시 미도리구 스스지가오가 16-2
오가와 야스아끼
일본국 가나가와겡 요꼬하마시 쓰루미구 고마오까쪼 388-2
이가라시 히로시
일본국 가나가와겡 지가사끼시 하마미다이라 4-5-303
와다나베 데쓰로우
일본국 가나가와겡 요꼬하마시 가나가와구 마즈미쪼 2-390-3
니이다 다로우
일본국 가나가와겡 요꼬하마시 아사히구 나가기 보우가오가 127

(74) 대리인 백문구

심사관 : 이돈상 (책자공보 제463호)

(54) SF-1293 물질의 디티오카르바민산염의 제조법

요약

내용 없음.

명세서

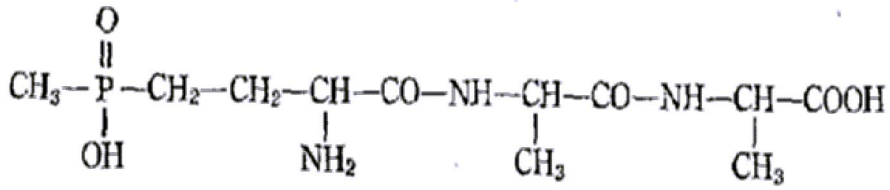
[발명의 명칭]

SF-1293 물질의 디티오카르바민산염의 제조법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규의 유용한 항미성(抗徹性) 화합물의 제조법에 관한 것으로서, 더 구체적으로 설명하면 하기 일반식(Ⅰ)로 표시되는 항생물질 SF-1293 물질(일본특허원 소 46-56032)에 2황화탄소와 금속이온을 염기성 조건하에 반응시켜 SF-1293 물질의 디티오카르바민산염을 제조하는 방법에 관한 것이다.

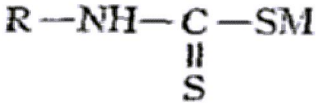
SF-1293 물질은 본 발명자 등이 의하여 발견된 인함유화합물로서 다음의 구조식(Ⅰ)으로 표시된다.



(Ⅰ)

본 발명의 방법은 SF-1293 물질에 염기성 조건하에서 금속이온과 이황화탄소를 반응시켜 전기한 금속이온과 SF-1293 물질 디티오카르바민산과의 염을 생성하고 여기에 다른 금속염을 반응시켜 복분해시키므로서 새로운 금속염을 제조하는 것이다.

SF-1293 물질은 상기한 구조식에서 알 수 있는 바와 같이 1급 아미노기가 1개 존재하는 바 이 1급 아미노기가 금속이온 및 2유화탄소와 반응하게 된다. 따라서 알칼리성 조건하에서 금속이온, 예를들면 나트륨 칼륨, 리튬 등의 알칼리금속, 칼슘, 마그네슘 등의 알칼리 토금속, 또는 아연, 철, 동, 닉켈, 코발트 등의 중금속이온의 존재하에 SF-1293 물질에 2유화탄소를 반응시키면 일반식



(위 식에서 R은 SF-1293 물질 분자에서 $-NH_2$를 제외한 나머지의 잔기를 표시하고, M은 나트륨, 칼륨, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 철, 동, 아연닉켈, 코발트 등의 금속을 나타낸다)으로 표시되는 SF-1293 물질 디티오카르바민산염이 생성된다. 또한 SF-1293 물질에는 2개의 산성기가 존재하므로 이들 산성기도 알칼리성 조건하에 존재하는 금속이온에 대응하는 금속염을 생성한다.

상기한 금속이온 예를들면 나트륨, 칼륨, 리튬, 칼슘, 마그네슘 등의 알칼리금속과 알킬리 토금속이온은 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 형으로 사용하므로서 반응용액을 알칼리성 조건으로 하기 위한 알칼리성 물질로 겸용된다. 또한 금속이온은 염기성 조건하에서 금속산화물, 염 등의 형으로 가하여 현장에서 형성하여도 좋다.

SF-1293 물질과 2유화탄소와의 반응은 상온에서도 충분히 이루어지나 가온하면 반응시간이 단축된다. 반응매질은 예를들면 물일 수도 있다. 2유화탄소의 첨가량은 SF-1293 물질의 1몰에 대하여 1몰 이상의 과일량이 좋다.

과잉의 2유화탄소는 반응종료 후 농축에 의하여 용이하게 제거된다. SF-1293 물질에 염기성 조건하에서 금속이온과 2유화탄소를 반응시켜 제조한 SF-1293 물질 디티오카르바민산의 염에 다른 금속염을 반응시킬 때는 일차 생성된 염을 단리하거나 또는 단리하지 않고 전기한 금속이온과 다른 제2의 금속이온으로 처리한다. 일차 금속염을 제조할 때 2유화탄소와 함께 반응시키는 금속이온은 알칼리금속이온이나 알칼리토류금속이온이 좋고 일차반응에서 생성한 디티오카르바민산염을 별종의 산염으로 바꾸는 복분해처리에 사용되는 제2의 금속이온은 중금속이온 예를들면 아연, 철, 동, 닉켈, 코발트 등이 좋다.

본 발명의 방법에서 원료로서 사용되는 SF-1293 물질은 광범위한 항미활성 범위를 가지며 농약으로서 유용한 물질이나 사용방법에 따라서는 식물에 약해를 가져오는 경우가 있음이 밝혀졌다. 본 발명 방법에서 생성된 SF-1293 물질 디티오카르바민산염은 SF-1293 물질과 유사한 항미활성 범위를 가지므로 항미제로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 SF-1293 물질보다 약해가 적은 이점이 있다. 예를들면 다음의 제1표는 벼문고병 및 도열병에 대한 SF-1293 물질, 디티오카르바민산 철염 및 디티오카르바민산 나트륨염과 비교하기 위하여 SF-1293 물질 나트륨염의 방제효력과 약해(약반의 정도)의 관계를 표시한것 이다.

[제1표]

		벼문고병 방제효과 (a)	도 열 병 방제효과 (b)	벼 약반 (c)
SF—1293 물질 디티오카르바민산 철염	수화제 100r/cc	++	70%	—
〃	수화제 400r/cc	++	94	—
〃	분제 0.3%	+	61	—
〃	분제 3%	++	95	—
SF—1293 물질 디티오카르바민산 나트륨염	수화제 100r/cc	++	95	+
SF—1293 물질 나트륨염(대조용)	수화제 100r/cc	++	95	++
〃	분제 0.3%	+	76	—
〃	분제 3%	++	94	+

주 : (a) - : 무효, + : 유효, ++ : 강력한 효과

(b) 무처리구 병반수를 0으로 한 경우의 처리구 병반수의 비(%)

(c) - : 약반없음, + : 약반경미, ++ : 약반명료, +++ : 약반현저.

상기한 제1표의 결과로부터 분명한 바와 같이 본 발명의 방법으로 제조된 신규화합물은 SF-1293 물질과 등등한 효과를 가지나 약해는 경감됨을 알 수 있다.

[실시예 1]

SF-1293 물질 1g을 1N 수산화나트륨 수용액 3cc에 용해하고 2유화탄소 3cc를 가하여 8시간 동안 신온에서 교반한다. 반응액을 감압농축하고 아세톤을 다량 가하여 침전을 생성시킨 다음 침전물을 여별하고 아세톤으로 세척하여 SF-1293 물질 디티오카르바민산 나트륨염 1.2g을 얻는다. 본품은 담황색 분말로 흡습성이었다.

융점 : 100-105℃ 습윤, 121-123℃ 발포분해

원소분석치 : $C_{12}H_{19}N_3O_6PS_2Na$로서의

이론치 S 13.8%

실측치 S 12.5%

[실시예 2]

실시예 1에서 얻은 SF-1293 물질 디티오카르바민산 나트륨염 600mg을 물 5cc에 용해하고 염화철 600mg을 물 2cc이 용해시킨 용액을 가하면 회흑색 침전이 생성된다. 생성한 침전을 여별하고 수세한 후 건조하여 SF-1293 물질 디티오카르바민산 철염 530mg을 얻는다.

융점 : 명료한 융점을 나타내지 않고 210-270° 사이에서 서서히 흑화 분해.

원소분석치 : $C_{12}H_{19}N_3O_6PS_2Fe$로서의

이론치 S 14.2%

실측치 S 13.5%

[실시예 3]

SF-1293 물질 5g을 2N 수산화칼륨수용액 23cc에 용해하고 2유화탄소 10cc를 가하여 실온에서 3시간 교반한다. 반응액에 염화철 4g을 가하고 생성된 희흑색 침전을 여별하여 수세한 후 건조하여 SF-1293 물질 디티오카르바민산 철염 4.5g을 얻었다.

[실시예 4]

SF-1293 물질 1g을 수산화바륨수용액 3cc에 용해하고 2유화탄소 3cc를 가하여 40℃에서 5시간 교반한다. 이하 실시예 1과 같이 처리하여 SF-1293 물질 디티오카르바민산 바륨염 1.1g을 얻었다.

융점 : 150-200℃ 사이에서 서서히 습윤 분해.

[실시예 5]

실시예 4에서 얻은 SF-1293 물질 디티오카르바민산 바륨염 860mg을 물 20cc에 용해하고 여기에 황산아연 320mg을 소량의 물에 용해하여 가한다. 석출한 황산 바륨의 침전을 여별하고 여액을 농측한 후 다량의 아세톤을 가한 다음 석출한 침전물을 여과하고 건조하여 SF-1293 물질 디티오카르바민산 아연염 830mg을 얻는다.

융점 : 170-220℃ 사이에서 서서히 흑화 분해.

(57) 청구의 범위

청구항 1

SF-1293 물질에 염기성 조건하에서 금속이온과 2유화탄소를 반응시켜 SF-1293 물질 디티오카르바민산의 금속염을 생성하고 다른 제2의 금속이온으로 처리하여 전기한 제2의 금속이온과 SF-1293 물질디티오카르바민산과의 염을 형성하는 SF-1293 물질 디티오카르바민산염의 제조법.