



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

214 384
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 15 12 80
(21) PV 8814-80

(51) Int. Cl.³ C07 F 9/24
//C 07 C 159/00
//A 01 N 57/10

(40) Zverejnené 15 09 81
(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

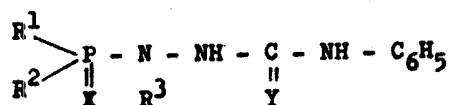
WOLFSHÖRNDLOVÁ JOZEFÍNA ing., PEZINOK
KONEČNÝ VÁCLAV RNDr.CSc., BRATISLAVA

(54) 1-fosforyl(tiofosforyl)semikarbazidy a tiosemikarbazidy

1

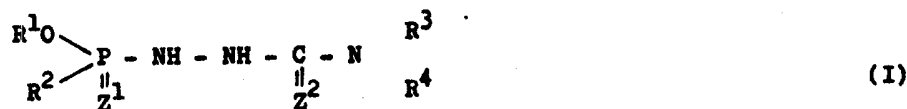
Predmetom vynálezu sú nové 1-fosforyl(tiofosforyl)semikarbazidy a tiosemikarbazidy ako aj spôsob ich prípravy. Zlúčeniny podľa vynálezu sa môžu použiť ako insekticídy.

Z literatúry sú známe 1-fosforylované (tiofosforylované) semikarbazidy a tiosemikarbazidy vzorca:



v ktorom R^1 a R^2 znamená fenylskupinu voľnú alebo substituovanú, fenoxyskupinu voľnú alebo substituovanú, R^3 znamená vodík, alebo etyl, X a Y znamená kyslík, alebo síru (Ž.obšč.chim. 1979, 49 (11) 2467).

Teraz sa zistili nové 1-fosfonyl (tiofosfonyl) semikarbazidy a tiosemikarbazidy všeobecného vzorca (I)



v ktorom R^1 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R^2 znamená alkoxy, N-alkylamido,

alebo N,N-dialkylamidorskupinu vždy s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylovej časti.

R^1 a R^2 spolu so susedným atómom fosforu môžu tvoriť kruh vzorca (II)



R^3 znamená vodík, alebo metyl, R^4 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, fenyl voľný, alebo substituovaný 1 až 2 atómami halogénu, metyl, alebo trifluormetyl skupinu Z^1 a Z^2 znamenajú kyslík alebo síru nezávisle na sebe.

Súčasne bol zistený spôsob prípravy zlúčenín všeobecného vzorca (I) reakciou fosforyl-, tiofosforylhydrazínu všeobecného vzorca (III)



v ktorom R^1 , R^2 a Z^1 majú už uvedený význam s izokyanatom, alebo izotiokyanatanom všeobecného vzorca (IV)



v ktorom R^2 a Z^2 majú už uvedený význam v prostredí organického riedidla ako hexán, heptán, cyklohexán, benzén, toluén, xylén, acetonitril, dioxán, dietyléter, metyletylketón a pod., pri teplote 15 až 110 °C s výhodou v prítomnosti pyridínu, trietylaminu ako katalyzátora.

Nasledujúce príklady osvetľujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

1-(O-etyl-O-izopropyl)tiofosforyl-4,4-dimetylsemikarbazid (1)

K 0,07 mólu O-etyl-O-izopropyltiofosforylhydrazínu v 80 ml toluénu sa pridalo 0,07 mólu dimetylkarbamoylchloridu a 0,07 mólu trietylaminu. Reakčná zmes sa za miešania vyhriala na teplotu 70 °C, pri ktorej sa zmes miešala 2 hodiny. Po ukončení reakcie sa reakčná zmes ochladila a po filtrácii sa oddestiloval toluén. Destilačný zvyšok sa prečistil kryštalizáciou z cyklohexánu. Získala sa biela kryštalická látka s t.t. = 79-80 °C (70%-ný výťažok).

Analyza pre $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$	Vyp.: 11,46%P	11,91%S	15,60%N
/m.h.=269,12)	Zist.: 11,27%P	11,95%S	15,97%N

Štruktúra zlúčeniny bola potvrdená spektrálnou metódou

IC v CCl_4	$\nu_{(\text{N-H})}$: 3360 a 3295 cm^{-1}	$\nu_{(\text{C-N})}$: 1060 cm^{-1}
	$\nu_{(\text{C=O})}$: 1690 cm^{-1}	$\nu_{(\text{P=S})}$: 665 cm^{-1}

Príklad 2

1-(O-etyl-O-metyl)tiofosforyl-4-fenyltiosemikarbazid (2)

K 0,067 mólu O-etyl-O-metylthiofosforylhydrazínu v 80 ml toluénu sa pridalo 0,07 mólu fenylizokyanátu a 0,07 mólu pyridínu. Reakčná zmes sa za miešania vyhriala na teplotu 80 °C, pri ktorej sa miešala 2 hodiny. Po ukončení reakcie sa reakčná zmes ochladila, oddestiloval sa toluén. Destilačný zvyšok sa prečistil kryštalizáciou z heptánu. Získala sa oranžovo-červená kryštalická látka s t.t. = 60 - 63 °C so 60%-ným výťažkom.

Analýza pre $C_{10}H_{16}N_3O_2PS_2$	Vyp.:	10,15%P	21,00%S	13,75%N
(m.h.=305,20)	Zist.:	10,87%P	21,26%S	43,80%N

IČ v $CHCl_3$: $\nu_{(N-H)}$: 3415, 3320 a 3167 cm^{-1}
 $\nu_{(C-N)}$: 1040 cm^{-1}
 $\nu_{(P=S)}$: 695 cm^{-1}

Príklad 3

1-(O-etyl-N-izopropylamino)tiofosforyl-4-metylsemikarbazid (3)

K 0,045 M O-etyl-N-izopropylaminotiofosforylhydrazínu v 80 ml heptanu sa pridalo 0,05 M metylizokyanátu. Reakčná zmes sa za miešania vyhriala na teplotu 30 °C, pri ktorej sa miešala asi 2 hodiny a pred ukončením reakcie sa zmes vyhriala na teplotu 80 °C asi na 15 minút. Potom sa zmes ochladila. Vylúčená kryštalická látka sa oddelila filtráciou a na filtri premyla toluénom. Získala sa biela kryštalická látka s t.t. = 119 - 120 °C so 94%-ným výťažkom.

Analýza pre $C_7H_{19}N_4O_2PS$	Vyp.:	12,18%P	12,62%S	22,04%N
(m.h.=254,12)	Zist.:	11,91%P	13,01%S	22,16%N

IČ v $CHCl_3$: $\nu_{(N-H)}$: 3430, 3415, 3330 a 3255 cm^{-1}
 $\nu_{(C=O)}$: 1685 cm^{-1}
 $\nu_{(C-N)}$: 1030 cm^{-1}
 $\nu_{(P=S)}$: 688 cm^{-1}

Podobným postupom boli pripravené nasledovné zlúčeniny:

1-(O-etyl-O-metyl) tiofosforyl-4-metylsemikarbazid (4)

t.t. = 112 - 113 °C (86,3%-ný výťažok)

Analýza pre $C_5H_{14}N_3O_3PS$	Vyp.:	13,64%P	14,11%S	18,49%N
(m.h.=227,09)	Zist.:	13,85%P	14,15%S	18,08%N

1-(O-etyl-O-metyl)tiofosforyl-4-butylsemikarbazid (5)

t.t. = 40 - 41 °C (60,5%-ný výťažok)

Analýza pre $C_8H_{20}N_3O_3PS$	Vyp.: 11,50%P	11,90%S	15,60%N
(m.h.=269,11)	Zist.: 11,28%P	11,59%S	15,87%N

1-(O-etyl-O-propyl)tiofosforyl-4-metylsemikarbazid (6)

t.t. = 67 - 70 °C (83,7%-ný výťažok)

Analýza pre $C_7H_{18}N_3O_3PS$	Vyp.: 12,13%P	12,56%S	16,46%N
(m.h.=255,11)	Zist.: 12,26%P	12,35%S	16,73%N

1-(O-etyl-O-izopropyl)tiofosforyl-4-metylsemikarbazid (7)

t.t. = 77 - 78 °C (95,6%-ný výťažok)

Analýza pre $C_7H_{18}N_3O_3PS$	Vyp.: 12,13%P	12,56%S	16,46%N
(m.h.=255,11)	Zist.: 12,35%P	12,48%S	16,82%N

1-(O,O-diizobutyl)tiofosforyl-č-metylsemikarbazid (8)

t.t. = 75 - 77 °C (98,9%-ný výťažok)

Analýza pre $C_{10}H_{24}N_3O_3PS$	Vyp.: 10,42%P	10,79%S	14,13%N
(m.h.=297,14)	Zist.: 10,32%P	10,60%S	14,97%N

1-(O-etyl-N,N-diethylamino)tiofosforyl-4-metylsemikarbazid (9)

Analýza pre $C_8H_{21}N_4O_2PS$	Vyp.: 11,55%P	11,20%S	20,89%N
(m.h.=268,12)	Zist.: 11,82%P	11,41%S	21,05%N

1-(5,5-dimetyl-2-tio-1,3,2-dioxafosforinan-2-yl)-4-metylsemikarbazid (10)

t.t. = 163 - 165 °C (97%-ný výťažok)

Analýza pre $C_7H_{16}N_3O_3PS$	Vyp.: 12,23%P	12,66%S	16,59%N
(m.h.=253,11)	Zist.: 11,88%P	12,56%S	16,77%N

Príklad 4

1-(O-etyl-O-metyl)tiofosforyl-4-fenylsemikarbazid (11)

K 0,025 mólu O-etyl-O-metylthiofosforylhydrazínu v 80 ml cyklohexánu sa pridalo 0,025 mólu fenylizokyanatu. Reakčná zmes sa za miešania vyhriala na teplotu 60 °C, pri ktorej sa miešala 2 hodiny. Po ukončení reakcie sa zo zmesi oddestiloval toluén a destilačný zvyšok sa prečistil kryštalizáciou z heptánu. Získala sa biela kryštalická látka s t.t. 85 - 86 °C s 90%-ným výťažkom.

Analýza pre $C_{10}H_{16}N_3O_3PS$	Vyp.: 10,70%P	11,08%S	14,52%N
(m.h.=289,14)	Zist.: 10,43%P	10,94%S	14,98%N

ν v CCl_4 $\nu_{(\text{N-H})}$: 3415, 3260 a 3165 cm^{-1}
 $\nu_{(\text{C=O})}$: 1700 cm^{-1}
 $\nu_{(\text{C-N})}$: 1035 cm^{-1}
 $\nu_{(\text{P=S})}$: 700 cm^{-1}

Podobným postupom boli pripravené nasledovné zlúčeniny:

1-(O-etyl-O-metyl)tiofosforyl-4-(m-trifluormetyl)fenylsemikarbazid (12)

t.t. = 89 - 91 °C (77%-ný výťažok)

Analýza pre $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{PSF}_3$	Vyp.: 8,65%P	8,95%S	11,73%N
(m.h.=357,12)	Zist.: 8,74%P	8,87%S	11,95%N

1-(O-etyl-O-metyl)tiofosforyl-4-(p-fluor)fenylsemikarbazid (13)

t.t. = 112 - 114 °C (82%-ný výťažok)

Analýza pre $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{PSF}$	Vyp.: 10,05%P	10,40%S	13,63%N
(m.h.=307,12)	Zist.: 9,87%P	9,95%S	13,43%N

1-(O-etyl-O-metyl)tiofosforyl-4-/3'-chlór-4'-metyl/fenylsemikarbazid (14)

t.t. = 125 - 126 °C (82,9%-ný výťažok)

Analýza pre $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{PSCl}$	Vyp.: 9,17%P	9,49%S	12,44%N
(m.h.=337,64)	Zist.: 9,15%P	8,98%S	12,67%N

1-(O,O-diizobutyl)tiofosforyl-4-(m-chlór)fenylsemikarbazid (15)

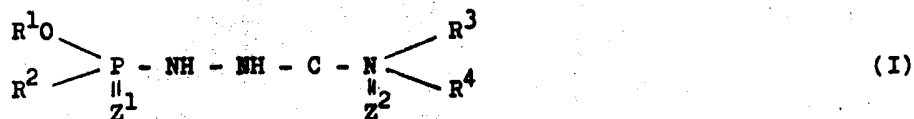
t.t. = 95 - 96 °C (95,5%-ný výťažok)

Analýza pre $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{PSCl}$	Vyp.: 7,86%P	8,14%S	10,67%N
(m.h.=393,70)	Zist.: 7,27%P	8,79%S	11,33%N

Zlúčeniny 1,4,7,8,10,12 - 15 vykazali v koncentrácii 0,5%-nej 100%-nú účinnosť v ovicídnom účinku na vajčička *Tetranychus urticae* Koch.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

1. 1-fosforyl(tiofosforyl)semikarbazidy a tiosemikarbazidy všeobecného vzorca (I)



v ktorom R^1 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R^2 znamená alkoxy-, N-alkylamido-, alebo N,N-dialkylamidorskupinu vždy s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylovej časti, R^3 a R^4 spolu so susedným atómom fosforu môžu tvoriť kruh všeobecného vzorca (II)



R^3 znamená vodík, alebo metyl, R^4 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, fenyl voľný alebo substituovaný 1 až 2 atómami halogénu, metyl alebo trifluormetylskupinu, Z^1 a Z^2 znamenajú nezávisle na sebe kyslík alebo síru.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že reaguje fosforyl-, tiofosforylhydrazín všeobecného vzorca (III)



v ktorom R^1 , R^2 a Z^1 majú už uvedený význam s izokyanatom alebo izotiokyanátom všeobecného vzorca (IV)



v ktorom R^2 a Z^2 majú už uvedený význam, v prostredí organického riedidla ako hexán, heptán, cyklohexán, benzén, toluén, xylén, acetonitril, dioxán, dietyléter, metyletylketón, pri teplote 15 až 110 °C a výhodou za prítomnosti katalyzátora ako pyridín, trietylamín.