



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

215463

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlásené 03 12 80

(21) (PV 8416-80)

(40) Zverejnené 30 10 81

(45) Vydané 01 01 85

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/24

(75)

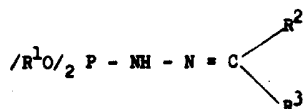
Autor vynálezu

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

(54) Nové fosforyl(tiofosforyl)hydrazono(substituované maleinové) kyseliny a spôsob ich prípravy

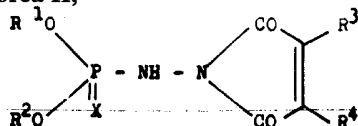
Predmetom vynálezu sú nové fosforyl(tiofosforyl)hydrazono (substituované maleinové) kyseliny ako aj spôsob ich prípravy. Uvedené zlúčeniny môžu byť použité ako fungicídy.

Z literatúry sú známe reakcie tiofosforylhydrazínov s aldehydmi a ketónmi za vzniku rôznych tiofosforylhydrazónov všeobecného vzorca I,

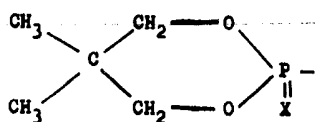


v ktorom znamená R^1 alkyl, R^2 alkyl, R^3 alkyl, cykloalkyl (USP 2,965.667).

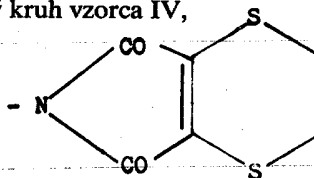
Teraz sa zistili nové fosforyl(tiofosforyl)hydrazono (substituované maleinové) kyseliny všeobecného vzorca II,



v ktorom R^1 a R^2 znamenajú rovnaký alebo rôzny alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo spolu s kyslíkmi a fosforom vytvárajú heterocyklický kruh vzorca III

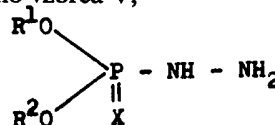


R^3 a R^4 znamenajú halogén, najmä chlór, etyltio, alebo vytvárajú spolu s melainimido skupinou ditiinový kruh vzorca IV,

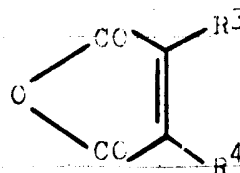


X znamená kyslík alebo síru.

Súčasne bol zistený spôsob prípravy zlúčenín vzorca II reakciou fosforyl, tiofosforylhydrazínov všeobecného vzorca V,



v ktorom R^1 , R^2 a X majú už uvedený význam, s anhydridom substituovanej maleinovej kyseliny vzorca VI,



v ktorom R^3 a R^4 majú už uvedený význam, v prostredí organického riedidla, ako je benzén, toluén, xylén, heptán, cyklohexán, etylalkohol a podobne, pri teplote 80 až 120 °C.

Nasledujúce príklady bližšie osvetľujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

0,0-Dietyltiofosforylhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina

K 0,1 mólu dichlórmaleinanhydridu v 120 ml benzénu sa za miešania pridalo 0,1 mólu 0,0-dietyltiofosforylhydrazínu. Reakčná zmes sa vyhriala k refluxu a azeotropicky s benzénom sa vydeleno 1,8 ml reakčnej vody. Po ochladnutí sa vylúčený produkt oddelil filtráciou, získalo sa 30,6 g bielej kryštalickej látky s t.t. = 82–83 °C.

Analýza pre

$C_8H_{11}Cl_2N_2O_4PS$ Vyp.: 9,31 % P 9,62 %
S 21,31 % Cl,
(m.h. = 333,10) Zist.: 9,13 % P 10,01 %
S 21,07 % Cl.

Štruktúra zlúčeniny bola potvrdená IČ spektroskopiou.

IČ v chloroforme:

(N-N) : 3395 cm^{-1}

(C=O) : 1804 cm^{-1}

(C=O) : 1760 cm^{-1}

(P=S) : 665 cm^{-1}

(P-N) : 1026 cm^{-1}

Podľa postupu v príklade 1 sa pripravili nasledujúce zlúčeniny:

0-etyl-0-izopropyltiofosforylhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina

t.t. = 40–42 °C

Analýza pre

$C_9H_{13}Cl_2N_2O_4PS$ Vyp.: 8,07 % N 8,93 %
P 20,45 % Cl
9,23 % S

(m.h. = 347,13) Zist.: 8,22 % N 9,03 % P
20,79 % Cl

9,38 % S

0,0-dietylfosforylhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina

t.t. = 130–132 °C

Analýza pre

$C_8H_{11}Cl_2N_2O_5P$ Vyp.: 8,89 % N 9,84 %
P 22,56 % Cl
(m.h. = 315,04) Zist.: 8,84 % N 9,80 %
P 22,37 % Cl

5,5-dimetyl-2-tiono 1,3,2-dioxafosforinanhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina

t.t. = 129–131 °C

Analýza pre

$C_9H_{11}Cl_2N_2O_4PS$ Vyp.: 8,92 % P 9,27 %
S 20,54 % Cl
(m.h. = 345,57) Zist.: 8,90 % P 9,36 %
S 20,41 % Cl

0,0-dietyltiofosforylhydrazono-3,6-ditio-3,4,5,6-tetrahydroftalová kyselina

t.t. = 154–156 °C

Analýza pre

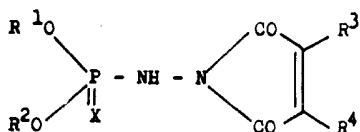
$C_{10}H_{15}N_2O_4PS_3$ Vyp.: 8,75 % P 7,91 %
N 27,12 % S
(m.h. = 354,38) Zist.: 9,03 % P 7,92 %
N 27,24 % S

Tabuľka 1

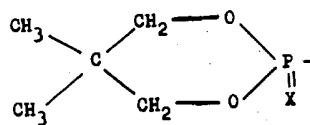
Zlúčenina podľa vynálezu	Dávka v g/100 kg	% účinnosti
0,0-dietyltiofosforylhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina	10	100
O-etyl-0-izopropyltiofosforylhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina	10	100
0,0-dietylfosforylhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina	10	90
5,5-dimetyl-2-tiono-1,3,2-dioxafosforinanhydrazono-3,4-dichlórmaleinová kyselina	10	52
0,0-dietyltiofosforylhydrazono-3,6-ditia-3,4,5,6-tetrahydroftalová kyselina	10	67
metylénrodanid — štandard	10	100

PREDMET VYNÁLEZU

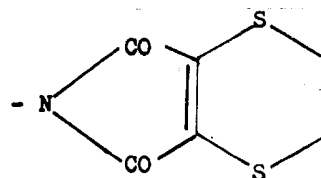
1. Nové fosforyl (tiofosforyl/hydrazono/substituované maleinové) kyseliny všeobecného vzorca II,



v ktorom R^1 a R^2 znamenajú rovnaký alebo rôznych alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo spolu s kyslíkmi a fosforom vytvárajú heterocyklický kruh vzorca III,

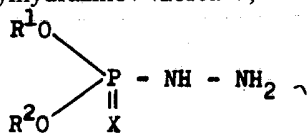


R^3 a R^4 znamenajú halogén, najmä chlór, etylio, alebo vytvárajú spolu s maleinimido skupinou ditiínový kruh vzorca IV.

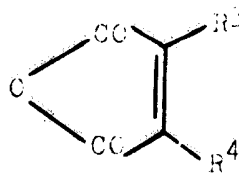


X znamená kyslík alebo síru.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1, vyznačený tým, že sa nechá reagovať fosforyl, tiofosforylhydrazínov vzorca V,



v ktorom R^1 , R^2 a X majú uvedený význam, s anhydridom substituovanej maleinovej kyseliny vzorca VI,



v ktorom R^3 a R^4 majú už uvedený význam, v prostredí organického riedidla, ako je benzén, toluén, xylén, heptán, cyklohexán, etylalkohol, pri teplote 80 až 120 °C.