



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201934
(11) (B1)

(22) Prihlásené 12 02 79
(21) (PV 924-79)

(40) Zverejnené 31 03 80

(45) Vydané 15 10 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 149/32
A 01 N 47/48

(75) Autor vynálezu KURUC LUDOVÍT RNDr. CSc., KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc. a KURCOVÁ MAGDA ing., BRATISLAVA

(54) Amóniové soli substituovaných 4-tiokyanofenolov a spôsob ich prípravy

Predmetom vynálezu sú nové amóniové soli substituovaných 4-tiokyanofenolov ako i spôsob ich prípravy.

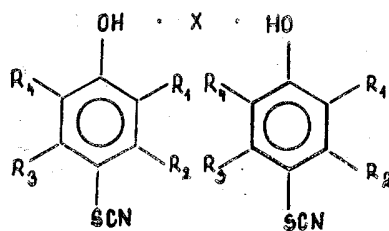
Uvedené zlúčeniny sú fungicídne účinné.

Z literatúry sú známe ako insekticíd a fungicíd 2-metyl-4-tiokyno-6-brómfenol (USA pat. č. 3 389 162), ako fungicíd 2-bróm-4-tiokyno-6-izopropylfenol (USA pat. č. 3 389 163), ako fungicidy alkylsubstituované 4-tiokyanofenoly (USA pat. č. 3 202 690), ako herbicidy substituované 4-tiokyanofenylalkylétery a substituované 4-tiokyanofenylalkoxyestery (Franc. pat. č. 1 528 727). Sú známe herbicídne, fungicídne, baktericídne a nematocídne účinné karbamáty 4-tiokyanofenolov, ako aj ich spôsob prípravy (Franc. pat. č. 1 543 418, Švajč. pat. č. 468 982). Taktiež sú známe ako fungicidy a insekticidy karbamáty a karbonáty 2,3,6-substituovaných 4-tiokyanofenolov (ČSSR pat. č. 149 001), ako i ich amóniové soli (ČSSR pat. č. 150 063).

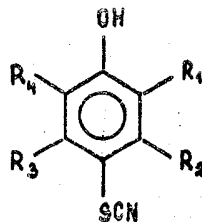
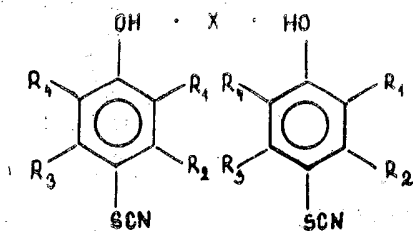
Zistilo sa, že doteraz neznáme amóniové soli substituovaných 4-tiokyanofenolov všeobecného vzorca

v ktorom R_1 znamená metyl, halogén alebo nitroskupinu, R_2 znamená vodík, metyl alebo etylskupinu, R_3 znamená vodík alebo metylskupinu, R_4 znamená halogén alebo nitroskupinu, pričom v R_2 a R_3 je súčasne najviac 1 atóm vodíka a v R_1 , R_2 a R_3 sa nachádzajú súčasne 1 až 2 metylskupiny alebo metyl a etylskupina, X znamená etyléndiamín, N-metyletyléndiamín, hexametyléndiamín a piperazín, sú účinné ako fungicidy.

Súčasne bol zistený spôsob prípravy substituovaných tiokyanofenolov všeobecného vzorca



v ktorom R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a X majú už uvedený význam, reakciou 4-tiokyanofenolu vzorca



v ktorom R_1 , R_2 , R_3 a R_4 majú už uvedený význam, s diamínom X, ktorého význam je už uvedený, v prostredí organického riedidla ako benzén, toluén, chlórbenzén, dioxán, éter, acetón, tetrahydrofurán a acetonitril pri teplote 10 až 100 °C.

Účinné látky podľa vynálezu je možné upraviť na roztoky, emulzie, suspenzie, prášky, pasty a granuláty. Tieto sa pripravujú osebe známymi spôsobmi, napríklad zmiešaním účinnej látky s pomocnými látkami, ako kvapalnými rozpúšťadlami alebo pevnými nosnými látkami, prípadne za použitia povrchovoaktívnych látok, ako sú emulgátory alebo dispergátory. Pri použití vody ako rozpúšťadla možno použiť ako pomocné rozpúšťadlo i rozpúšťadlo organické. Ako kvapalné rozpúšťadlá prichádzajú do úvahy hlavne xylén a toluén, chlórované aromatické uhľovodíky ako chlórbenzén, niektoré ropné frakcie, alkoholy ako metanol a butanol, silne polárne rozpúšťadlá ako dimetylformamid a dimetylsulfoxid a tiež voda. Ako pevné nosné látky sa používajú napríklad kaolín, kysličník hlinitý, mastek, krieda, vysokodisperzná kyselina kremičitá a silikáty. Emulgátory sa môžu použiť neionogenné a anionické ako napríklad polyoxysterý masných kyselín, polyoxyetyletery masných alkoholov ako alkylarylpolyglykolétery, alkylsulfonáty a arylsulfonáty. Ako dispergátory prichádzajú do úvahy napríklad lignín, sulfitové výluhy a metylcelulóza.

Účinné látky podľa vynálezu je možné použiť i s inými pesticídne účinnými látkami.

Obsah účinnej látky v použitej aplikačnej forme sa môže pohybovať v širokom rozmedzí v závislosti od účelu použitia.

Obecne obsahujú používané prípravky 0,001 až 5 % hmotnostných, výhodne 0,01 až 0,5 % hmotnostných účinnej látky.

Nasledujúce príklady bližšie osvetľujú, ale nijako neobmedzujú spôsob prípravy a vlastnosti zlúčenin podľa vynálezu.

Príklad 1

N,N-etyléndiamóniová soľ bis-(2,6-dibróm-3-metyl-4-tiokyanofenolu) K 12,9 g 2,6-dibróm-3-metyl-4-tiokyanofenolu (0,04 mólu) v 80 ml benzénu sa pri 60 °C prikvapkalo 1,2 g etyléndiamínu (0,02 mólu) rozpusteného v 20 ml benzénu. V miešaní sa pokračovalo ešte 15 minút pri uvedenej teplote a potom sa nechala reakčná zmes samovoľne za miešania ochladiť. Po ochladení sa vylúčilo 10,7 g pevnej bielej kryštalickej látky s. t. t. 100 až 102 °C nasledovného zloženia:

Pre $C_{18}H_{18}Br_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 706,14)
Vypoč.: 7,93 % N 9,07 % S
Zist.: 8,10 % N 9,24 % S

Podobným postupom boli pripravené nasledovné látky:

Príklad 2

N,N-etyléndiamóniová soľ bis-(2,6-dibróm-3,5-dimetyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{20}H_{22}Br_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 734,16)
Vypoč.: 7,64 % N 8,74 % S
Zist.: 7,44 % N 8,79 % S

t. t. = 143 až 4 °C

Príklad 3

N-metyl-N,N'-etyléndiamóniová soľ bis-(2,6-dichlór-3-metyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{19}H_{20}Cl_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 542,37)
Vypoč.: 10,31 % N 11,83 % S
Zist.: 9,8 % N 11,78 % S

t. t. = 84 až 7 °C

Príklad 4

N,N'-hexametyléndiamóniová soľ bis-(2,6-dichlór-3-metyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{22}H_{26}Cl_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 584,45)
Vypoč.: 9,60 % N 10,92 % S
Zist.: 9,28 % N 10,86 % S

t. t. = 140 až 3 °C

Príklad 5

N,N'-piperazoniová soľ bis-(2,6-dichlór-3-metyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{20}H_{20}Cl_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 554,38)
Vypoč.: 10,12 % N 11,56 % S
Zist.: 10,06 % N 11,41 % S

t. t. = 139 až 140,5 °C

Príklad 6

N,N'-etyléndiamóniová soľ bis-(2,6-dichlór-3,5-dimetyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{20}H_{22}Cl_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 556,38)
Vypoč.: 10,06 % N 11,38 % S
Zist.: 10,68 % N 11,35 % S

t. t. = 149 až 151 °C

Príklad 7

N,N'-piperazoniová soľ bis-(2,6-dichlór-3,5-dimetyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{22}H_{24}Cl_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 582,42)
Vypoč.: 9,62 % N 11,02 % S
Zist.: 9,68 % N 11,15 % S

t. t. = 157 až 8 °C

Príklad 8

N,N'-etyléndiamóniová soľ bis-(2,6-dichlór-3-metyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{18}H_{18}Cl_4N_4O_2S_2$ (m. h. = 528,34)
Vypoč.: 10,6 % N 12,1 % S
Zist.: 10,62 % N 11,37 % S

t. t. = 135 až 7 °C

Príklad 9

N,N' -etyléndiamóniová soľ bis-(2-chlór-3,6-dimetyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{20}H_{24}Cl_2N_4O_2S_2$ (m. h. = 487,34)
 Vypoč.: 11,52 % N 13,15 % S
 Zist.: 12,3 % N 12,39 % S

t. t. = 108 až 110 °C
 14,55 % Cl
 14,70 % Cl

Príklad 10

N,N' -etyléndiamóniová soľ bis-(2-bróm-3,6-dimetyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2S_2$ (m. h. = 576,40)
 Vypoč.: 9,90 % N 11,12 % S
 Zist.: 9,93 % N 10,81 % S

t. t. = 93 až 95 °C
 27,73 % Br
 27,11 % Br

Príklad 11

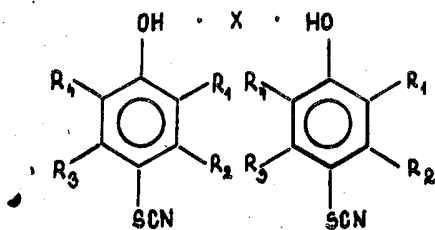
N,N' -etyléndiamóniová soľ bis-(2,6-dinitro-3-metyl-4-tiokyanofenolu)

Pre $C_{18}H_{18}N_8O_{10}S_2$ (m. h. = 570,54)
 Vypoč.: 20,36 % N 11,64 % S
 Zist.: 19,88 % N 11,12 % S

t. t. = 285 až 8 °C

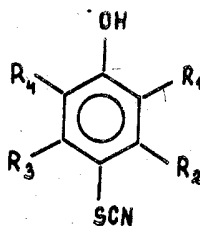
PREDMET VYNÁLEZU

1. Amóniové soli substituovaných 4-tiokyanofenolov všeobecného vzorca



v ktorom R_1 znamená metyl, halogén alebo nitroskupinu, R_2 znamená vodík, metyl alebo etylskupinu, R_3 znamená vodík alebo metylskupinu, R_4 znamená halogén alebo nitroskupinu, pričom v R_2 a R_3 je súčasne najviac 1 atóm vodíka a v R_1 , R_2 a R_3 sú súčasne 1 až 2 metylskupiny alebo metyl a etylskupina, X znamená etyléndiamín, N -metyletyléndiamín, hexametyléndiamín a piperazín.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa pôsobí na substituovaný 4-tiokyanofenol všeobecného vzorca



v ktorom R_1 , R_2 , R_3 a R_4 majú už uvedený význam, diamínom vzorca X , ktorý má už uvedený význam, v prostredí organického riedidla ako benzén, toluén, chlórbenzén, dioxán, éter, acetón, tetrahydrofuran a acetonitril pri teplote 10 až 100 °C.