



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 975

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 07 78
(21) (PV 4890-78)

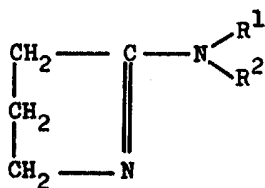
(51) Int. Cl.³ C 07 D 207/14

(40) Zveřejněno 31 08 79
(45) Vydáno 01 6 82

- (75) Autor vynálezu PROCHÁZKA JIŘÍ dr. ing.
PROCHÁZKA MICHAEL, PRAHA
- (54) Způsob přípravy amidinových nebo hydrazidinových derivátů 1-aza-1-cyklopentenu

1

Vynález se týká způsobu přípravy amidinových nebo hydrazidinových derivátů 1-aza-1-cyklopentenu obecného vzorce I



(I),

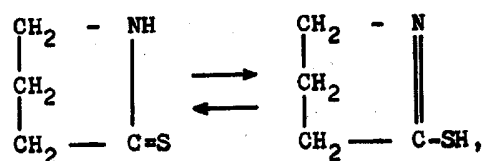
kde R^1 a R^2 znamenají atom vodíku, amino-, anilino-, o-nitroanilino- nebo m-chloranilino-skupinu, a jejich tautomerních forem v případě, kdy R^1 znamená atom vodíku.

Dále se vynález týká solí těchto amidinových nebo hydrazidinových derivátů s anorganickými kyselinami nebo kyselinou p-toluensulfonovou, které se postupem podle vynálezu jako první z reakční směsi izolují nebo se z volnýchází snadno získají.

Význam vynálezu zdůrazňuje dále ta okolnost, že sloučenin podle vynálezu lze použít buď samostatně, nebo ve směsi s jinými fungitoxickými látkami jako složek přípravků při potlačování rostlinných chorob způsobených napadením houbami, např. ze skupiny Phycomycetes, nebo plísněmi, např. plísní bramborovou, plísní zelnou, perenosporou révy vinné.

197 975

Postup přípravy sloučenin podle vynálezu se vyznačuje tím, že vychází z 1-azacyklopentan-2-thionu vzorce

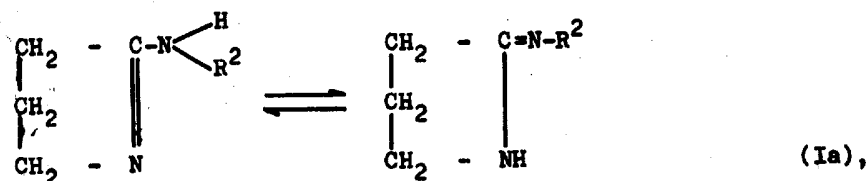


který, jak je ve schématu tautomerních stavů I plausibilních zvláště pro jeho amidinové nebo hydrazidinové deriváty mající na jednom z dusíkových atomů vodík, jak je tomu např. u 2-(m-chlorfenyl)-hydrazidino-1-aza-1-cyklopentenu, uvedeno, může také reagovat v jedné z hraničních mesomerních forem, a který se vystaví kondenzační reakci se sloučeninami obecného vzorce II



kde R^1 a R^2 mají výše uvedený význam, při teplotě místnosti v přítomnosti rozpouštědla na uvádění chlorovodíku.

Získané sloučeniny lze, pokud mají na nacyklickém dusíku k dispozici vodíkový atom, znázornit mezomerními strukturami obecného vzorce Ia



kde R^2 má výše uvedený význam.

Je pochopitelné, že v případě, kdy tomu tak není, tj. kdy vodík u nacyklicky vázaného dusíku vzorce Ia není přítomen, je schopná existence pouze jedna z uvedených mesomerních forem, znázorněná strukturou uvedenou na levé straně obecného vzorce Ia, v němž namísto vodíku je R^1 . K tomu dochází např. při reakci sekundárních aminů jako difenylaminu s 1-aza-2-thiocyklopentanem vzorce I.

Příprava sloučenin obecného vzorce II se provádí reakcí 1 mol 1-aza-2-thiocyklopentanu vzorce I a 1 mol sloučeniny ob. vzorce II nebo se solemi s anorganickými kyselinami, s výhodou chlorhydrátem nebo sulfátem, popřípadě s jejich malým přebytkem, např. 10 mol %, v ředidle, s výhodou v methanolu nebo ethanolu, za uvádění chlorovodíkového plynu a za chlazení a intenzivního míchání. Po skončení uvádění chlorovodíku se reakční směs zahřeje k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se vyloučené krystaly hydrochloridu odsají. Další podíly produktu se získají po oddestilování rozpouštědla za sníženého tlaku. Z hydrochloridů lze uvolnit báze koncentrovaným louhem. Volné báze lze převést přidávkou ekvivalentního množství kyseliny p-toluensulfonové na odpovídající soli.

Sloučeniny podle vynálezu působí jednak kurativně, jednak mají i systémový účinek, v důsledku toho lze jimi ošetřovat vedle reprodukčních částí rostlin nebo půdy i listoví, lodyhy nebo plody. S výhodou lze použít jejich synergického fungitoxického působení se sloučeninami z řady

2,4-dichlor-6-/o-chloranilino/-1,3,5-triazinu,
n-dodecylguanidinových solí např. alkylsulfonových kyselin,
3,5-difenyl-1-methyl-4/1H/-pyridonu,
alfa-/2-chlorfenyl/-alfa-/4-fluorfenyl/-5-pyrimidinmethanolu,
3-/4-chlorfenyl/-1,1-dimethylmočoviny,
N-//trichlormethyl/-thio/-ftalimidu a
arseničnanu olovnatého.

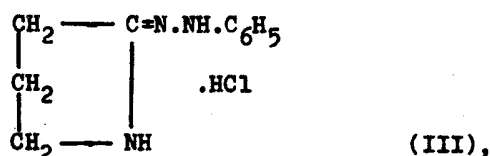
Při ošetření půdy se používá množství účinné látky s výhodou v rozmezí mezi 0,05 až 500 ppm hmotnosti půdy, při ošetření listů, lodyh nebo plodů v množství 0,1 až 5 kg na hektar a při ošetření zrna, hlíz, cibulek nebo jiných reprodukčních rostlin s výhodou v množství 0,5 až 100 g na 1 kg ošetřovaného rostlinného materiálu.

Dále uvedené příklady objasní podrobněji způsob přípravy sloučenin podle vynálezu.

Příklad 1

Příprava sloučeniny obecného vzorce II, kde $R = C_6H_5.NH -$.

Do roztoku 1 mol fenylylhydrazinu a 1,1 mol 1-azacyklopentan-2-thionu v 600 ml methanolu se uvádí za chlazení při 20 °C a za míchání chlorovodík do hmotnostního přírůstku 45 g. Monohydrochlorid vzorce III



má t.t. (za rozkladu) 250 až 255 °C. Uvolněná báze má t.v. 0,25 170 až 175 °C.

Příklad 2

Příprava sloučeniny obecného vzorce II, kde $R = /o-/NO_2.C_6H_4.NH -$.

Obdobným způsobem jako v příkladu 1, vycházející z o-nitrofenylhydrazinu a 1-azacyklopentan-2-thionu, byl získán monohydrochlorid o-nitrofenylhydrazonu 1-aza-2-thiocyklopentenu s t.t. (za rozkladu) 256 až 258 °C. Uvolněná báze měla t.t. 196 °C.

Příklad 3

Příprava sloučeniny obecného vzorce II, kde $R = /m-/Cl.C_6H_4.NH -$.

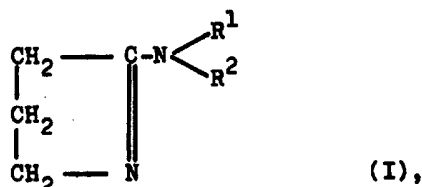
Obdobným způsobem jako v příkladu 1, vycházející namísto z fenylylhydrazinu z jeho m-chlorového analoga, byl získán monohydrochlorid m-chlorfenylhydrazonu 1-aza-2-thiocyklo-

197 975

pentenu s t.t. 260 °C.

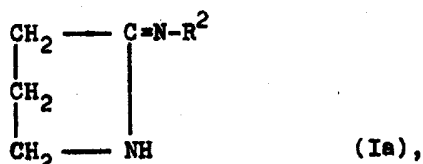
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy amidinových nebo hydrazidinových derivátů 1-aza-1-cyklopentenu obecného vzorce I



kde R^1 , R^2 znamenají atom vodíku, amino-, anilino-, o-nitroanilino- nebo m-chloranilino skupinu,

a jejich tautomerních forem obecného vzorce Ia



v případě, že R^1 znamená atom vodíku, a kde R^2 má výše uvedený význam,

a jejich adičních solí s anorganickými kyselinami nebo s kyselinou p-toluensulfonovou, vyznačený tím, že se na 1-azacyklopentan-2-thion působí sloučeninami obecného vzorce II



kde R^1 a R^2 mají výše uvedený význam, při teplotě místnosti v přítomnosti rozpouštědla za uvádění chlorovodíku.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakce se provádí v metanolu nebo v etanolu jako rozpouštědla.