



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 976

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 07 78
(21) (PV-4891-78)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 211/56

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

(75)
Autor vynálezu

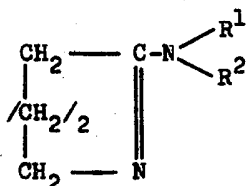
PROCHÁZKA JIŘÍ dr. ing.

PROCHÁZKA MICHAEL, PRAHA

(54) Způsob přípravy amidinových nebo hydrazidinových derivátů 1-aza-1-cyklohexenu

1

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



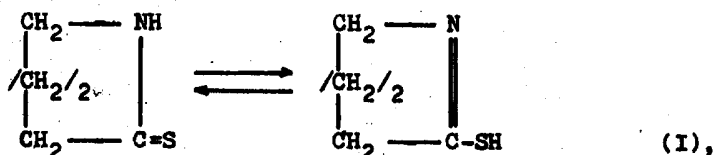
(I),

kde R^1 a R^2 znamenají atom vodíku, amino- nebo o-,p-dinitroanilinoskupinu, a jejich tautomerních forem v případě, kdy R^1 znamená atom vodíku.

Dále se vynález týká přípravy solí těchto amidinových nebo hydrazidinových derivátů s anorganickými kyselinami nebo kyselinou p-toluensulfonovou.

Sloučenin připravených podle vynálezu lze použít jako účinných složek fungicidních prostředků při potlačování rostlinných chorob.

Postup přípravy podle vynálezu se vyznačuje tím, že se vychází z 1-aza-2-thio-cyklohexanu vzorce I

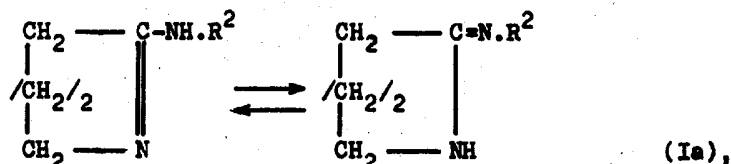


který, jak je ve schématu tautomerních stavů I uvedeno, může také reagovat v tautomerní desmotropní formě jako 1-azacyklohexan-2-thion, na který se působí sloučeninami obecného vzorce II



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

Získané sloučeniny lze, pokud mají na necyklickém dusíku k dispozici vodíkový atom, znázornit hraničními mesomerními strukturami obecného vzorce Ia



v němž R^2 má výše uvedený význam.

Je pochopitelné, že v případě, kdy tomu tak není, tj. kdy vodík necyklicky vázaného dusíku vzorce Ia není přítomen, je možná pouze jedna hraniční forma, znázorněná strukturou uvedenou na levé straně obecného vzorce Ia, v němž přirozeně místo vodíku je R^1 .

Příprava sloučenin obecného vzorce I se provádí reakcí 1 mol 1-azacyklohexan-2-thionu s 1 mol sloučeniny obecného vzorce II, s výhodou s jejím malým přebytkem, např. 10 mol %, v rozpouštědle, s výhodou methanolu nebo ethanolu, za uvádění plynného chlorovodíku a za chlazení a míchání. K ukončení reakce se reakční směs zahřeje k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se vyloučené krystaly odsají a po oddestilování rozpouštědla za sníženého tlaku se získají další krystalické podíly.

Sloučeniny podle vynálezu jsou aktivní i vůči nejzhubnějším houbám zemědělských užitkových plodin, jako jsou fykomyce, a vzhledem k tomu, že vedle kurativního působení mají i systémový účinek, lze jimi ošetřovat vedle reprodukčních částí rostlin nebo pády i listy, lodyhy nebo ovoce. 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 použité množství pohybuje s výhodou mezi 0,05 až 500 ppm hmotnosti půdy, při ošetření listů, lodyh nebo plodů od 0,1 až 5 kg na hektar a při ošetření zrna, hlíz, cibulek nebo jiných reprodukčních částí rostlin s výhodou v rozmezí od 0,5 až 100 g na 1 kg ošetřovaného rostlinného materiálu.

Dále uvedený příklad objasní podrobněji způsob přípravy sloučenin podle vynálezu.

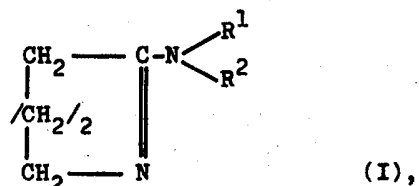
Příklad 1

Příprava sloučeniny obecného vzorce II, kde $R = /o-,p-/NO_2-C_6H_3NH-$.

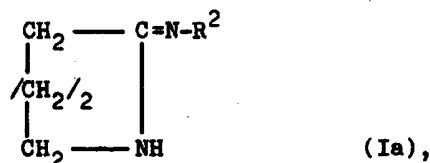
Do roztoku 7 mol $/o-,p-/di$ -nitrofenylhydrazinu a 7,7 mol 1-aza-2-thio-cyklohexanu v 5 000 ml methanolu se uvádí za chlazení a míchání při teplotě 20 °C chlorovodík do hmotnostního přírůstku 310 g. Po skončeném uvádění chlorovodíku se zahřeje k varu pod zpětným chladičem. Po zchladnutí na teplotu místnosti se vyloučené krystaly odsají a filtrát se za sníženého tlaku zahustí na objem přibližně 2 000 ml. Po zchlazení na teplotu 14 °C vyloučí se další podíly, které svým složením odpovídají monohydrochloridu 2- $/o-,p-/$ -dinitrofenyl/-hydrazino-1-aza-1-cyklohexenu. Zalkalizováním hydrochloridu lze získat volnou destilující bázi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



kde R^1 a R^2 znamenají atom vodíku, amino- nebo $o-,p$ -dinitroanilinoskupinu, 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-azacyklohexan-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.

187 978

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