



## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma IR wykonano dla związków w postaci krystalicznej po sprasowaniu z KBr. Widma  $^1\text{H}$  NMR (roztwory w  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) zarejestrowano aparatem Tesla (80 Hz).

1. 2,4,6-trihydroksykarbodikian *S-p*-nitrobenzylu (I)

Do TBK w 60% acetonie wprowadzono 5% NaOH do całkowitego zobojętnienia (wobec fenoloftaleiny), a następnie 0,1 M HCl do uzyskania odczynu słabo kwaśnego. Dodawano chlorek *p*-nitrobenzylu w acetonie. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 2h (jeżeli mieszanina w temperaturze wrzenia nie jest jednorodna, należy dodać acetonu). Gdy oziębiono roztwór, wydzielone kryształy przemywano wodą i rozpuszczano w gorącym etanolu. Następnie dodawano wody (do wystąpienia zmętnienia), nieco etanolu i pozostawiano do krystalizacji. Krystalizowano z alkoholu i wody (15:85). Jasnożółte płytki,  $t_f$  447–448 K. Wydajność 96%. Podobnie jak pozostałe związki (II–VI) jest dobrze rozpuszczalny w niższych alkoholach, acetonie, pirydynie, DMSO i roztworach zasad.

Analiza:

Dla wzoru  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{S}_2$  (347,38) obliczono: 48,41% C, 3,19% H, 18,46% S, 4,03% N;  
otrzymano: 48,70% C, 3,08% H, 18,63% S, 9,84% N.

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2930, 2850  $\nu_{s,as}$  CH(CH<sub>2</sub>); 1540  $\nu_{as}$ NO<sub>2</sub>, 1350  $\nu_s$ NO<sub>2</sub>, 1270 CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 980  $\delta$ CH(CH<sub>2</sub>)

$^1\text{H}$  NMR [ $\delta$ , ppm]: 8,13 d 2H (=C—H<sub>x,x</sub> wypełniony z efektem dachowym od strony pól wysokich); 7,72 d 2H (=C—H<sub>A,A</sub>); 4,85 s 2H(CH<sub>2</sub>).

2. 2,4,6-trihydroksybenzenokarbodikian *S-fenacylu* (II)

Związek otrzymano według przepisu dla (I), jednakże w celu wydzielenia substancji zastosowano 20% aceton. Pomarańczowe kryształy,  $t_f$  384–385 K. Wydajność 80%.

Analiza:

Dla wzoru  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$  (320,39) obliczono: 56,23% C, 3,77% H, 20,01% S;  
otrzymano: 56,75% C, 3,26% H, 19,88% S.

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3060  $\nu$ CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 2960, 2920  $\nu_{s,as}$  CH(CH<sub>2</sub>), 1680  $\nu_{as}$  C(=O), 1950, 1420  $\delta$ CH(CH<sub>2</sub>) 1180  $\delta$  CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$^1\text{H}$  NMR [ $\delta$ , ppm]: 8,13–7,81 m 2H (C—H<sub>x,x</sub>) multiplet z centrum przy 8,00 protonów w położeniu *o*- względem ugrupowania C(=O)CH<sub>2</sub>—; 7,70–7,25 m

3H (C—H<sub>AA'B</sub> z centrum przy 7,55; rozmyty od strony pól wysokich) 1,25 s 2H (CH<sub>2</sub>).

### 3. 2,4,6-trihydroksybenzenokarboditian *S*-benzylu (III)

Do TBK rozpuszczonego w 96% etanolu dodawano 25% roztwór amoniaku (v:v, 10:1), a następnie wprowadzano chlorek benzylu. Mieszaninę energicznie wstrząsano przez 24 h. Nadmiar chlorku benzylu hydrolizowano NaOH, a następnie mieszaninę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Do pozostałości dodawano benzen i wydzielano kryształy. Krystalizowano z etanolu i wody (1:1). Żółte kryształy, *t*, 498 K. Wydajność 86%.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>14</sub>H<sub>1</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (328,38) obliczono: 57,50% C, 4,13% H, 21,94%;  
otrzymano: 57,62% C, 4,02% H, 21,78% S.

IR [cm<sup>-1</sup>]: 2850 ν<sub>s</sub> CH(CH<sub>2</sub>); 2570 νSCH<sub>2</sub>; 1590 ν C=C (pierścień monopodstawiony) 1430 δ<sub>s</sub>CH(CH<sub>2</sub>) 1385 δ CH(=C—H), 1280, 1100, 760 δ CH (pierścień monopodstawiony).

<sup>1</sup>H NMR [δ, ppm]: 8,02–7,93 m 2H (C—H<sub>x,x'</sub>, *o*- względem SCH<sub>2</sub>); 7,64–7,15 m 3H (C—H<sub>AA'B</sub> z centrum przy 7,35; rozmyty od strony pól niskich); 4,68 s 2H (CH<sub>2</sub>).

### 4. Kwas (2,4,6-trihydroksybenzenokarboditio) *S*-metanokarboksylowy (IV)

Do TBK w 96% etanolu wprowadzono 25% roztwór amoniaku (v:v, 10:1). Przy pH 7 dodawano kwas bromometanokarboksylowy. Ogrzewano mieszaninę przez 2 h, a po ochłodzeniu rozcieńczano wodą, zakwaszono 0,1 M HCl i ekstrahowano eterem etylowym. Ekstrakty przemywano 10% NaHCO<sub>3</sub>. Warstwę wodną zakwaszono 1,0 M HCl do odczynu kwaśnego. Wydzielony produkt krystalizowano z etanolu i wody (1:4). Żółte płytki, *t*, 498–499 (R) K. Wydajność 69%.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (260,29) obliczono: 41,53% C, 3,05% H, 24,61% S;  
otrzymano: 41,22% C, 3,45% H, 24,28% S.

IR [cm<sup>-1</sup>]: 2929, 2850 ν<sub>s,as</sub> CH(CH<sub>2</sub>); 1700 ν<sub>as</sub> C(=O) 1210 ν<sub>as</sub> (C—CO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H NMR [δ, ppm]: 11,2–10,8 s H (CO<sub>2</sub>H szeroki, rozmyty); 4,15 s 2H (CH<sub>2</sub>).

### 5. Kwas (2,4,6-trihydroksybenzenokarboditio) *S*-etanokarboksylowy (V)

Związek otrzymano według przepisu dla (IV). Krystalizowano z etanolu i wody (1:3). Żółto-pomarańczowe płytki, *t*, 416–417 K. Wydajność 63%.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (274,32) obliczono: 43,78% C, 3,67% H, 23,38% S;  
otrzymano: 43,36% C, 4,01% H, 23,10% S.

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3200  $\nu_{as}$  (CO<sub>2</sub>H); 2980  $\nu$  CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 1695  $\nu_{as}$  C(=O); 1400  $\delta$  OH(CO<sub>2</sub>H); 1190  $\delta$  CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR [ $\delta$ , ppm]: 10,87 s H (CO<sub>2</sub>H szeroki, rozmyty); 4,65 q H<sub>x</sub> (CH sym. J<sub>AX3</sub>=6; 1,58 3H<sub>a</sub> (CH<sub>3</sub>, sym.) J<sub>A3X</sub>=8 Hz.

6. Ester [O-etylowy (kwasu 2,4,6-trihydroksybenzenokarboditio-S-metanokarboksylowego)] (VI)

Do TBK w 96% etanolu dodawano 0,5 M NaOH, a następnie rozc. HCl (do uzyskania pH 7–8) i chlorooctan etylu. Po 6 h rozpuszczalnik odparowano, a do pozostałości dodawano 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i wymywano nieprzereagowany chlorooctan etylu eterem etylowym. Produkt wydzielano po dodaniu 0,5 M HCl. Krystalizowano z etanolu i wody (1:1). Żółte kryształy, t<sub>f</sub> 413–415 (R) K w zatopionej kapilarze. Wydajność 72%.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O (306,14) obliczono: 45,82% C, 4,19% H, 22,24% S; otrzymano: 45,66% C, 4,53% H, 21,93% S.

IR [cm<sup>-1</sup>]: 1685  $\nu_{as}$  C(=O); 1470, 1370  $\delta$  CH(CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); 1220  $\nu_{as}$  (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>1</sup>H NMR [ $\delta$ , ppm]: 4,15 q 2H<sub>a</sub> (OCH<sub>2</sub> sym. J<sub>A2B3</sub>= 6Hz); 4,05 s 2H<sub>x</sub>SCH<sub>2</sub>C(=O); 1,25 t 3H<sub>b</sub>(CH<sub>3</sub>, sym. J<sub>A2B3</sub>= 6Hz.

## LITERATURA

- [1] Niewiadomy A.: Rozprawa habilitacyjna, Akad. Roln., Lublin 1989.
- [2] Niewiadomy A.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XXXIX/XL (1984/1985).
- [3] Bakuniak E., Bakuniak J.: *Pestycydy*, 4, 12–18 (1978).
- [4] Lyr H.: *Antifungal Comp.*, 2, 301–332 (1977).
- [5] Lyr H.: *Tag. Ber. Akad. Landwirtschaft. Wiss.*, 222–263 (1984).
- [6] Cunningham P. C., Dunne B.: *Farm. a. Food Res.*, 7, 4–26 (1976).
- [7] Syrowatka T.: Rozprawa habilitacyjna, PZH, Warszawa 1970.
- [8] Klöpping H. L.: Chemical Constitution and Antifungal Action of Sulfur Compounds, Utrecht 1971, 68–93.
- [9] Ny E. K., Carr D. J.: *Physiol. Plan.*, 12, 275 (1979).

## SUMMARY

Methods of obtaining and physico-chemical properties of new fungicidal compounds were presented. These compounds are not phytotoxic, they inhibit spore germination and development of colonies of pathogenic fungi. Alkylcarboxyl esters of 2,3,6-trihydroxybenzenecarbo-dithioic acid may possibly exhibit properties of plant growth regulators.