

2
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48542

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.XII.1962 (P 100 267)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.X.1964

Kl. 12 o, 5/04

MKP C 07 **9/18**

UKD

Współtwórcy wynalazku: Romuald Malinowski, Wiesław Adamczyk,
Franciszek Pastwa.

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania 0,0-dwumetylo-0-/2, 4, 5-trójchlorofenylo/-tiofosforanu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 0,0-dwumetylo- 0-/2, 4, 5-trójchlorofenylo/-tiofosforanu o wzorze 1, o właściwościach insektycydów fosforo-organicznych, o znikomej toksyczności dla organizmów ciepłokrwistych.

Związek ten ze względu na swoją niską toksyczność może być również stosowany jako środek weterynaryjny do zwalczania niektórych pasożytów przewodu pokarmowego u bydła bez żadnych szkodliwych następstw dla organizmu zwierząt.

Znane dotychczas metody otrzymywania 0,0-dwumetylo- 0-/2, 4, 5-trójchlorofenylo/-tiofosforanu polegają na działaniu na ester 2, 4, 5-trójchlorofenylo- w kwasu dwuchlorotiofosfinowego nadmiarem alkoholu metylowego wobec alkaliów, albo roztworem alkohololanu metylowego w alkoholu metylowym. Metody te wymagają znacznego nadmiaru alkoholu metylowego, poza tym te z nich, w których stosuje się alkohololan metylowy wymagają operowania sodem metalicznym. Ze względu na znaczne straty alkoholu metylowego, trudności w otrzymywaniu i oczyszczaniu wyjściowego estru 2, 4, 5-trójchlorofenylo- w kwasu dwuchlorotiofosfinowego, wymienione metody są bardzo czasochłonne i drogie w eksploatacji.

Sposób wytwarzania 0,0-dwumetylo- 0-/2, 4, 5-trójchlorofenylo/-tiofosforanu według wynalazku polega na działaniu 2, 4, 5-trójchlorofenolanu sodowego na 0,0-dwumetylochlorotiofosforan w środowisku rozpuszczalników organicznych, ewentualnie

2

w mieszaninach lub zawiesinach wodnoorganicznych tych rozpuszczalników, w temperaturze do 120°C. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem podanym na rysunku — wzór 2.

5 Sposób według wynalazku eliminuje konieczność stosowania nadmiaru alkoholu metylowego, upraszcza operacje technologiczne w porównaniu ze znanymi metodami, skracając czas prowadzenia procesu, obniżając tym samym koszty produkcji 0,0-dwumetylo-0-/2, 4, 5-trójchlorofenylo/-tiofosforanu oraz
10 pozwala prowadzić proces technologiczny w sposób bezpieczny.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej następujące przykłady.

15 Przykład I. 0,0-dwumetylo- 0-/2, 4, 5-trójchlorofenylo/-tiofosforan można otrzymywać następująco:

Do kolby o pojemności 1,5 litra zaopatrzonej w mieszałkę, termometr i chłodnicę destylacyjną wlewa się 100 ml wody, w której rozpuszcza się następnie 20 g wodorotlenku sodowego, poczym
20 powoli w ciepłym jeszcze roztworze ługu rozpuszcza się 100 g 2, 4, 5-trójchlorofenolu. Do klarownego roztworu 2, 4, 5-trójchlorofenolanu dodaje się 800 ml toluenu i ogrzewa oddestylowując, przy jednoczesnym szybkim mieszaniu, mieszaninę azeotropową toluen-woda. W miarę ubytku toluenu odpro-
25 wadzanego z destylatem uzupełnia się okresowo jego ilość w kolbie porcjami po 50 ml do ilości początkowej. Po oddestylowaniu wody, obniża się temperaturę zawartości kolby do 40°C i dodaje
30

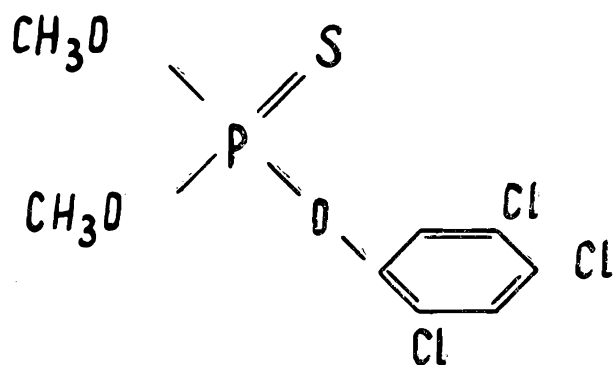
80 g 0,0-dwumetylotiochlorofosforanu. Wymienia się chłodnicę destylacyjną na zwrotną i intensywnie mieszając masę reakcyjną, ogrzewa całość z taką szybkością, by w przeciągu 1,5 godziny osiągnąć temperaturę 100–110°C. W tej temperaturze utrzymuje się ciecz reakcyjną przez okres 2 godzin, poczym obniża się temperaturę do 25°C i dodaje 300 ml wody, dobrze wytrząsa i w rozdzielaczu oddziela warstwę organiczną, a wodę odrzuca. Warstwę organiczną jeszcze dwukrotnie wytrząsa się 2 porcjami po 150 ml 3%-owego roztworu NaHCO_3 . Przemytą warstwę organiczną suszy się nad bezwodnym chlorkiem wapnia lub bezwodnym siarczanem magnezu. Suchy roztwór toluenowy zateża się odparowując toluen pod zmniejszonym ciśnieniem (30–40 mm Hg), poczym właściwy produkt destyluje się zbierając frakcję 148–157°C przy 1–1,5 mm Hg. Uzyskuje się 130 g produktu w postaci oleistej bezbarwnej cieczy o $n_{\text{D}}^{35} = 1,5592$ krzepnącej następnie w temperaturze 35°C z wytworzeniem blaszkowatych kryształów.

Przykład II. 0,0-dwumetylo-0-/2, 4, 5-trójklorofenylo/-tiofosforan otrzymuje się umieszczając w 1,5 litrowej kolbie zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, 20 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 100 ml wody, poczym do-

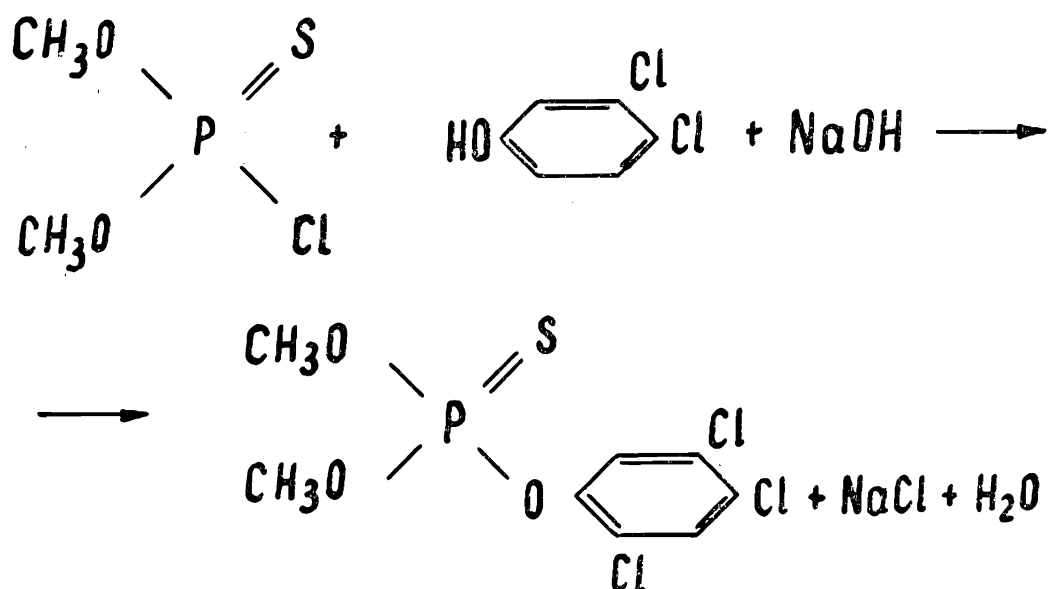
daje się 100 g 2, 4, 5-trójklorofenolu, ewentualnie lekko podgrzewa do zupełnego sklarowania roztworu. Przy mieszaniu, całość traktuje się 600 ml toluenu, a następnie zwiększając intensywność mieszania dodaje się 80 g 0,0-dwumetylotiochlorofosforanu. Temperaturę masy reakcyjnej podnosi się w czasie 1,5 godziny do 80–90°C i utrzymuje w ciągu 2 godzin. Następnie obniża się temperaturę do 20–25°C, oddziela warstwę organiczną, przemywa dwukrotnie porcjami po 200 ml wody i suszy bezwodnym chlorkiem wapnia lub bezwodnym siarczanem magnezu. Toluenu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie destyluje się produkt właściwy zbierając frakcję wrzącą 135–142°C przy ciśnieniu 0,6–1,0 mm Hg. Produkt jest bezbarwną cieczą o $n_{\text{D}}^{35} = 1,5594$ krzepnącą w 35–36°C. Wydajność 120 g, co stanowi około 70% teorii.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 0,0-dwumetylo-0-/2, 4, 5-trójklorofenylo/-tiofosforanu znamienny tym, że na 2,4,5-trójklorofenolan sodowy działa się dwumetylotiochlorofosforanem w temperaturze do 120°C w środowisku rozpuszczalników organicznych lub mieszaninach wodnych tych rozpuszczalników.



wzór 1



wzór 2