

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68939

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,19/03

Zgłoszono: 23.XII.1969 (P 137 763)

Pierwszeństwo: 24.XII.1968 Niemiecka Republika
Federalna

MKP C07f 9/08

Opublikowano: 29.IX.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Claus Stölzer, Wolfgang Behrenz

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania estrów i amidów kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o właściwościach owadobójczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przeważnie dotąd nieznanych estrów i amidów kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o właściwościach owadobójczych.

Z niemieckiego opisu patentowego nr 968 486 wiadomo, że podstawione w położeniu 2 dwuoksofosfolany reagują z chlorem, dając pochodne kwasu 0-(2-chloroetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego. Ponadto w niemieckim opisie patentowym nr 1 232 961 podany jest sposób wytwarzania estrów niektórych kwasów fosforowych, między innymi estrów kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-0-metylo-fosforowego na drodze reakcji soli odpowiednio podstawionego kwasu fosforowego z estrem kwasu chlorowcomrówkowego.

Stwierdzono, że analogicznie zbudowane związki kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, niższą grupę chlorowcoalkilową lub niższą grupę alkenoksyalkilową, a X oznacza niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkiloaryloksylową, niższą grupę alkilotio, niższą grupę dwualkiloaminową, dwualkenyloaminową, lub niższą grupę 1-alkilo-2-alkoksykarbonylo-winyloksylową, można otrzymać z dużą wydajnością i o dużej czystości, poddając reakcji 1,3,2-dwuoksyfosfolany o ogólnym wzorze 2, w którym R i X posiadają wyżej wymienione znaczenie, z aldehydem bromodwuchlorooctowym o wzorze 3.

2

Stwierdzono nieoczekiwanie, że w przypadku zastosowania jako substancji wyjściowej związku o wzorze 3 tylko atom bromu powoduje rozerwanie pierścienia dwuoksyfosfolanowego i wchodzi do nowopowstałego, bocznego łańcucha. Ponieważ chloral, jak podano w wyżej cytowanym niemieckim opisie patentowym, powoduje z równą łatwością w reakcji egzotermicznej opisane rozerwanie łańcucha, należałoby oczekiwać, że przy użyciu aldehydu bromodwuchlorooctowego zamiast chloralu powstanie produkt mieszaniny, z atomami bromu i chloru statystycznie rozdzielonymi pomiędzy grupą chlorowcoalkilową i grupą dwuchlorowcoalkilową. Jednak wbrew temu produkty otrzymane w procesie wytwarzania według wynalazku są jednolite i odpowiadają ogólnemu wzorowi 1, jak to wynika na przykład z widma rezonansu jądrowego.

Przy zastosowaniu, jako materiałów wyjściowych 2-metoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego, przebieg reakcji przedstawia załączony schemat.

1,3,2-dwuoksyfosfolany odpowiadają wzorowi 2. We wzorze tym R oznacza korzystnie rodnik alkilowy lub grupę chlorowcoalkilową o 1—4 atomach węgla, lub grupę alkenoksyalkilową, zawierającą korzystnie 3—6 atomów węgla, a X oznacza grupę alkoksylową lub alkilotio zawierającą korzystnie 1—4 atomów węgla, ponadto niższą grupę (1-alkilo-2-alkoksykarbonylo)-winyloksylową, korzystnie (1-metylo-2-etoksykarbonylo)-winyloksylową, niż-

szą grupę alkiloaryloksylową, korzystnie niższą grupę alkilofenoksylową, grupę dwualkiloaminową zawierającą korzystnie 2—8 atomów węgla i grupę dwualkenyloaminową zawierającą korzystnie 4—8 atomów węgla.

Jako przykłady stosowanych według wynalazku 1,3,2-dwuoksyfosfolanów wymienić można 2-metoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-etoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-izopropoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-butoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-dwumetyloamino-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-dwumetylo-amino-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-dwualliloamino-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-dwufenyloamino-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-(N-metylo-N-fenylo)-amino-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-fenoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-(4-III-rzęd.-butylo)-fenoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-metylomerkapto-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-etylomerkapto-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-butylomerkapto-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-tiofenylo-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-winyloksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-(1'-metylo-2'-etoksykarbonylo)-winyloksy-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-metoksy-4-metylo-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-metoksy-4-chlorometylo-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-metoksy-4-bromometylo-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-metoksy-4-metoksymetylo-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-metoksy-4-alliloksymetylo-1,3,2-dwuoksyfosfolan, 2-etylomerkapto-4-chlorometylo-1,3,2-dwuoksyfosfolan.

Produkty wyjściowe o ogólnym wzorze 2 są znane i można je otrzymać także w skali technicznej. Reakcję sposobem według wynalazku można prowadzić w obecności rozcieńczalnika.

Jako rozcieńczalniki wchodzi w rachubę wszystkie organiczne rozpuszczalniki obojętne w stosunku do reagentów, korzystnie aromatyczne węglowodory, takie jak benzen i toluen, chlorowane węglowodory alifatyczne jak dwuchlorometan, tróchlorometan i czterochlorek węgla oraz etery, jak na przykład eter dwuetylowy. Zasadniczo można także przeprowadzić reakcję bez rozpuszczalnika.

Temperatury reakcji mogą zmieniać się w dużym zakresie. Zasadniczo stosuje się temperaturę 0°—100°C, korzystnie 30°—70°C. Temperatura ustala się samoczynnie przy egzotermicznym przebiegu reakcji, albo może być regulowane przez dodatek aldehydu.

W celu przeprowadzenia procesu sposobem według wynalazku rozpuszcza się odpowiedni 1,3,2-dwuoksyfosfolan o wzorze 2 ewentualnie w jednym z wymienionych rozpuszczalników i wkrapla do niego równocześnie ilość aldehydu bromodwuchlorooctowego o wzorze 3.

Otrzymany roztwór przemywa się do odczynu obojętnego, suszy i zateża. Produkty otrzymane w ten sposób można oczyścić przez destylację. Jeżeli jest to niemożliwe z powodu niebezpieczeństwa rozkładu, to surowe produkty uwalnia się od resztek niżej wrzących domieszek przez destylację pod znacznie zmniejszonym ciśnieniem. Związki otrzymane sposobem według wynalazku są przeważnie nowe i znajdują zastosowanie jako środki ochrony roślin. Następujące przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Do 30,5 g (0,25 mola) 2-metoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolanu w 200 cm³ benzenu powoli

dodaje się, mieszając, 48 g (0,25 mola) aldehydu bromodwuchlorooctowego. Temperatura wzrasta przy tym do 70°C. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się na dwie lub trzy godziny, mieszając, przy czym temperatura jej opada do temperatury pokojowej. Roztwór reakcyjny przemywa się wodą do odczynu obojętnego, suszy nad siarczanem sodowym, odsącza i zateża. Oleistą pozostałość można przedestylować w celu oczyszczenia.

Otrzymuje się ester 0-metylowy kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 4 w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 110°C pod ciśnieniem 0,01 tor i o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,4876$.

Wydajność: 60,4 g (77,0% wartości teoretycznej). Wyniki analizy obliczono dla C₆H₈BrCl₂O₄P (313,9): 9,88% P oznaczono 9,77% P.

Przykład II. Wytwarza się analogicznie, jak w przykładzie I, z 2-izopropoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego ester 0-izopropylowy kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 5 w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 115°C pod ciśnieniem 0,01 tor i o współczynniku załamania światła $n_D^{23} = 1,4773$.

Wydajność: 72,5% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla C₇H₁₂BrCl₂O₄P (342,0): 9,07% P oznaczono 9,27% P.

Przykład III. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-etylomerkapto-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego ester S-etylowy kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 6, w postaci żółtego oleju o temperaturze wrzenia 140°C pod ciśnieniem 0,3 tor i o współczynniku załamania światła $n_D^{23,5} = 1,5267$.

Wydajność: 50,6% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla C₆H₁₀BrCl₂O₃PS (344,0): 9,02% P; 9,31% S oznaczono: 9,23% P; 9,80% S.

Przykład IV. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-metoksy-4-metylo-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego ester 0-metylowy kwasu 0-(2-bromo-1-metyloetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 7, w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 110°C pod ciśnieniem 0,1 tor i o współczynniku załamania światła $n_D^{23,5} = 1,4839$.

Wydajność: 37,1% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla C₆H₁₀BrCl₂O₄P (328,0): 9,45% P oznaczono 9,56% P.

Przykład V. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-dwumetyloamino-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego N,N-dwumetyloamid kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 8, w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 130°C pod ciśnieniem 0,4 tor i o współczynniku załamania światła $n_D^{23,5} = 1,4951$.

Wydajność: 56,4% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla C₆H₁₁BrCl₂NO₃P (327,0): 4,28% N; 9,48% P oznaczono dla 4,57% N; 9,57% P.

Przykład VI. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-dwualliloamino-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego N,N-dwualliloamid kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 9, w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 132°C pod ciśnieniem 0,01 tor i o współczynniku światła $n_D^{23,5} = 1,5021$.

Wydajność: 56,0% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla $C_{10}H_{15}BrCl_2NO_3P$ (379,0): 3,69% N; 8,17% P oznaczono 4,12% N; 8,04% P.

Przykład VII. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-(1'-metylo-2'-etoksykarbonylo)-winyloksy-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego ester 0-(1-metylo-2-karboetoksy)-winyloxy kwasu 0-(2-bromoetylo)-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 10 w postaci żółtawego oleju o temperaturze wrzenia 180°C pod ciśnieniem 0,1 tor i o współczynniku załamania światła $n_D^{26} = 1,4922$.

Wydajność: 44,2% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla $C_{10}H_{14}BrCl_2O_6P$ (412,0): 7,53% P oznaczono 7,61% P.

Przykład VIII. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-(4'-III-rzęd.-butylo)-fenoksy-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego, przeprowadzając wtórne mieszanie w temperaturze 50°–60°C ester 0-(4-III-rzęd.-butylo)-fenyloxy kwasu 0-(2-bromoetylo)-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 11 w postaci żółtawego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{23} = 1,5210$.

Wydajność: 44,7% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla $C_{14}H_{18}BrCl_2O_4P$ (431,1): 7,18% P oznaczono 6,44% D.

Przykład IX. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-metoksy-4-chlorometylo-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego ester 0-metyloxy kwasu 0-(1-chlorometylo-2-bromo)-etylo-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 12, w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{21} = 1,5059$.

Wydajność: 26,1% wartości teoretycznej. Wynik analizy obliczono dla $C_8H_9BrCl_2O_4P$ (362,4): 8,53% P oznaczono 9,01% P.

Przykład X. Wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I z 2-metoksy-4-alkiloksymetylo-1,3,2-dwuoksyfosfolanu i aldehydu bromodwuchlorooctowego ester 0-metyloxy kwasu 0-(1-alkiloksymetylo-2-bromo)-etylo-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforowego o wzorze 13, w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{23} = 1,4909$.

Wydajność: 44,0% wartości teoretycznej. Wyniki analizy obliczono dla $C_8H_9BrCl_2O_4P$ (384,0): 8,06% P oznaczono 8,25% P.

Następujące przykłady obrazują właściwości owadobójcze substancji otrzymywanych sposobem według wynalazku.

Przykład XI. Próba LT_{100} dla dwuskrzydłych. Owad testowy: Aedes aegypti. Rozpuszczalnik: aceton.

2 części wagowe substancji biologicznie czynnej rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się rozpuszczalnikiem do pożądaných niższych stężeń. 2,5 ml roztworu substancji biologicznie czynnej odpipetowuje się na szalkę Petri'ego, na dnie której znajduje się sączek z bibuły filtracyjnej o średnicy 9,5 cm. Szalkę Petri'ego pozostawia się otwartą aż do całkowitego odparowania rozpuszczalnika.

Zależnie od stężenia roztworu substancji czynnej różna jest ilość substancji czynnej przypadająca na m^2 bibuły filtracyjnej. Następnie umieszcza się około 25 sztuk owadów testowych w szalce Petri'ego i przykrywa ją szklaną pokrywką. Stan owadów testowych kontroluje się na bieżąco i ustala czas potrzebny dla uzyskania 100% śmiertelności. Owady testowe, rodzaje substancji biologicznie czynnych, stężenia ich i okresy czasu, w których nastąpiła 100% śmiertelność, zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1

Próba LT_{100} dla dwuskrzydłych

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej roztwór %	LT_{100} minuty
Związek o wzorze 7	0,2	60
	0,02	60
	0,002	60
	0,0002	180
Związek o wzorze 12	0,2	60
	0,02	120
	0,002	180
Związek o wzorze 5	0,2	60
	0,02	120
Związek o wzorze 6	0,2	60
	0,02	60
	0,002	180
Związek o wzorze 8	0,2	60
	0,02	120

Przykład XII. Próba LT_{100} dla dwuskrzydłych. Owad testowy: mucha domowa (Musca domestica). Rozpuszczalnik: aceton.

2 części wagowe substancji biologicznie czynnej rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się rozpuszczalnikiem do pożądaných niższych stężeń. 2,5 ml roztworu substancji biologicznie czynnej odpipetowuje się na szalkę Petri'ego, na dnie której znajduje się sączek z bibuły filtracyjnej o średnicy 9,5 cm. Szalkę Petri'ego pozostawia się otwartą aż do całkowitego odparowania rozpuszczalnika.

Zależnie od stężenia roztworu substancji czynnej, ilość substancji czynnej przypadająca na m^2 bibuły filtracyjnej jest różna. Następnie umieszcza się około 25 sztuk owadów testowych w szalce Petri'ego i przykrywa ją szklaną pokrywką. Stan owadów testowych kontroluje się na bieżąco i ustala

czas potrzebny dla uzyskania 100% śmiertelności. Owady testowe, rodzaje substancji biologicznie czynnych, stężenia ich i okresy czasu, w których nastąpiła 100% śmiertelność, zamieszczono w tabelicy 2.

Tablica 2

Próba LT₁₀₀ dla dwuskrzydłych

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej roztwór ‰	LT ₁₀₀ minuty
Związek o wzorze 7	0,2	15
	0,02	40
	0,002	130
Związek o wzorze 12	0,2	50
	0,02	50
	0,002	480
Związek o wzorze 5	0,2	30
	0,02	55
	0,002	480
Związek o wzorze 6	0,2	55
	0,02	180
	0,002	480
Związek o wzorze 8	0,2	75
	0,02	210

Przykład XIII. Próba LD₁₀₀. Owad testowy: *Sitophilus granarius*. Rozpuszczalnik: aceton.

2 części wagowe substancji biologicznie czynnej rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się rozpuszczalnikiem do pożądaných niższych stężeń. 2,5 ml roztworu substancji biologicznie czynnej odpipetowuje się na szalkę Petri'ego, na dnie której znajduje się sączek z bibuły filtracyjnej o średnicy 9,5 cm. Szalkę Petri'ego pozostawia się otwartą aż do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Zależnie od stężenia roztworu substancji czynnej różna jest ilość tej substancji przypadająca na m² bibuły filtracyjnej. Następnie umieszcza się około 25 sztuk owadów testowych w szalce Petri'ego i pokrywa się ją szklaną pokrywką.

Stan owadów testowych skontrolowano po 3 dniach od założenia próby. Oznaczono śmiertelność w procentach. Rodzaje substancji czynnych, stężenia ich, owady testowe i wyniki zamieszczono w tabelicy 3.

Tablica 3

Próba LD₁₀₀

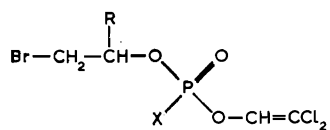
Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej roztwór ‰	Śmiertelność w ‰
Związek o wzorze 7	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
	0,0002	50
Związek o wzorze 12	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 5	0,2	100
	0,02	30
Związek o wzorze 8	0,2	100
	0,02	90
Związek o wzorze 13	0,2	100
	0,02	100

Zastrzeżenia patentowe

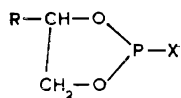
1. Sposób wytwarzania estrów i amidów kwasu 0- (2- bromoetylo)- 0- (2,2- dwuchlorowinylo)- fosforowego o właściwościach owadobójczych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, niższą grupę chlorowcoalkilową lub niższą grupę alkenoksyalkilową, a X oznacza niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkiloaryloksylową, niższą grupę alkilotio, niższą grupę dwualkiloaminową, dwualkenyloaminową lub niższą grupę (1-alkilo-2-alkoksykarbonylo)-winyloksylową, **znamienny tym**, że 1,3,2-dwuoksyfosfolan o ogólnym wzorze 2, w którym R i X posiadają wyżej wymienione znaczenie, poddaje się reakcji z aldehydem bromodwuchlorooctowym o wzorze 3.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach obojętnych w stosunku do reagentów, takich jak benzen, toluen, dwuchlorometan, tróchlorometan i czterochlorek węgla lub eter etylowy.

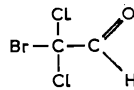
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 0°—100°C.



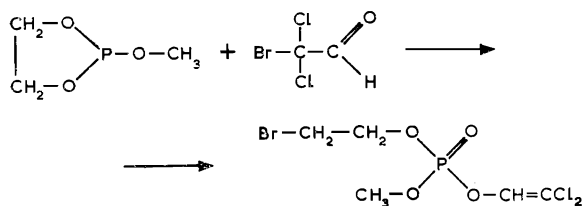
WZÓR 1



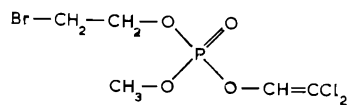
WZÓR 2



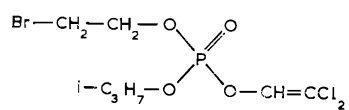
WZÓR 3



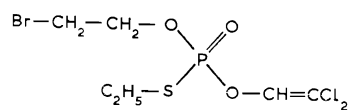
SCHEMAT



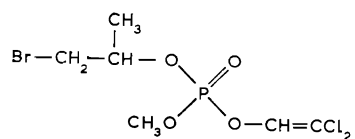
WZÓR 4



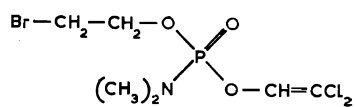
WZÓR 5



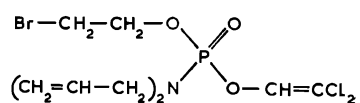
WZÓR 6



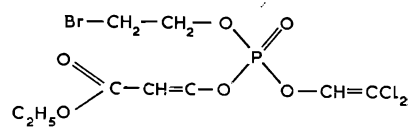
WZÓR 7



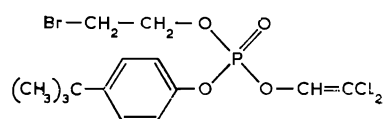
WZÓR 8



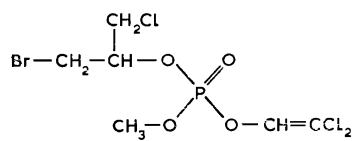
WZÓR 9



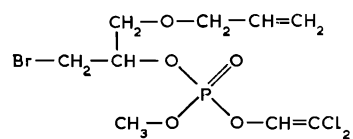
WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13