



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 814280

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 13.06.79 (21) 2775804/23-04

(23) Приоритет - (32) 15.06.78

(31) P-207639 (33) ПНР

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

C 07 F 9/09  
//A 01 N 57/10

Опубликовано 15.03.81, Бюллетень № 10

(53) УДК 547.26<sup>3</sup>.118.  
.07(088.8)

Дата опубликования описания 15.03.81

(72) Авторы  
изобретения

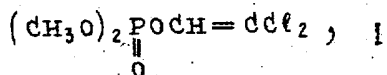
Иностранцы  
Богдан Следзиньски, Эдзислав Зерковски,  
Януш Свентославски, Анджей Силовецки и Марек Цеслак  
(ПНР)

(71) Заявитель

Иностранное предприятие  
"Институт Пшемислу Органичного"  
(ПНР)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
0,0-ДИМЕТИЛ-0-2,2-ДИХЛОРВИНИЛФОСФАТА

Изобретение относится к химии фосфорорганических соединений, а именно к новому способу получения 0,0-диметил-0-2,2-дихлорвинилфосфата (дихлофоса) формулы



являющегося фосфорорганическим инсектицидом. Это вещество находит широкое применение в виде различных препаратов для борьбы с вредителями в ветеринарии и в санитарной гигиене.

Известен способ получения дихлофоса путем взаимодействия триметилфосфита с хлоралем. Целевой продукт получают с высоким выходом (~90%) и высокой степени чистоты [1].

Недостатком этого способа является необходимость применения исходных реагентов высокой степени чистоты, что увеличивает стоимость производства дихлофоса.

Наиболее близок по технической сущности и достигаемым результатам к предлагаемому способу получения дихлофоса дегидрохлорированием

1-окси-2,2,2-трихлорэтил-0,0-диметилфосфоната (хлорофоса) щелочными реагентами, например гидратами окисей или карбонатами щелочных металлов, или аммиаком, в водной среде в присутствии органического растворителя, не смешивающегося с водой. Выход целевого продукта составляет 48-58%. При этом стоимость производства дихлофоса данным способом низкая [2].

Скорость превращения хлорофоса в дихлофос растет с увеличением щелочности реагента, связывающего выделяющийся хлористый водород, и с увеличением температуры процесса. Превращение хлорофоса в дихлофос в присутствии щелочи сопровождается побочными реакциями разложения дихлофоса и хлорофоса, главным образом реакциями гидролиза и дезалкилирования. Особенно чувствительным к гидролитическому разложению в щелочном водном растворе является дихлофос, период полураспада которого при 28°C и pH 11 составляет 12 мин. Выход дихлофоса, получаемого из хлорофоса, зависит главным образом от протекания побочных реакций и поэтому разные варианты

этого метода основаны на подборе условий, ограничивающих протекание побочных реакций, например на снижении температуры, сокращении времени процесса, подборе соответственно низких концентраций и вида щелочного реагента, применении органического растворителя, не смешивающегося с водой. Кроме того, при реализации данного способа получения дихлофоса имеет место недостаточно высокий выход целевого продукта и его низкая степень чистоты ввиду наличия большого количества примесей.

Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения 0,0-диметил-0-2,2-дихлорвинилфосфата формулы (1) дегидрохлорированием 0,0-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфоната щелочным агентом в водной среде в присутствии органического растворителя, не смешивающегося с водой, и четвертичной соли аммония и/или третичного амина, взятых в количестве 0,1-10 вес.% по отношению к 0,0-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфонату.

Отличительным признаком предлагаемого способа является проведение процесса в присутствии четвертичной соли аммония и/или третичного амина, взятых в количестве 0,1-10 вес.% по отношению к 0,0-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфонату.

Предлагаемый способ позволяет увеличить выход целевого продукта до 89%.

Установлено, что добавка четвертичной аммониевой соли и/или третичного амина в количестве от 0,1 до 10 вес.% по отношению к хлорофосу влечет за собой увеличение степени превращения хлорофоса под действием щелочных реагентов, а также в значительной степени ограничивает гидролитическое разложение образовавшегося дихлофоса в широком диапазоне щелочного pH. При применении каталитических количеств четвертичных аммониевых солей и третичных аминов можно использовать смесь вышеуказанных компонентов в соотношении (1-10):(10-1) соответственно. В процессе реализации предлагаемого способа можно применять различные аммониевые соли, в особенности аммониевые соли, содержащие в молекуле один алкильный остаток с числом атомов углерода выше 6 и/или полиоксиэтиленовый остаток, содержащий по крайней мере 6 звеньев  $-O_2C_2H_4$ . В качестве третичных аминов желатель-

но использовать триалканоламины. Предлагаемый способ получения дихлофоса заключается в превращении хлорофоса под воздействием щелочных реагентов, связывающих хлористый

водород, таких, как гидраты окисей или карбонаты щелочных металлов, например натрия и калия, а также кальция, или аммиака, которые можно применять в виде водных растворов в широком диапазоне концентраций.

Наиболее подходящей является концентрация 5-25 вес.% щелочного реагента в водном растворе. Для обеспечения протекания процесса в нужном направлении применяют избыток щелочного реагента по отношению к хлорофосу. Количество щелочи, необходимой для превращения хлорофоса в дихлофос, зависит от вида и концентрации щелочного реагента, а также от температуры и времени протекания процесса. Желательно использовать молярное отношение щелочного реагента к хлорофосу (1,2-1,6):1.

Процесс получения дихлофоса из хлорофоса предлагаемым способом можно проводить в широком интервале температур (от  $-20$  до  $100^{\circ}C$ ) в зависимости от вида и концентрации щелочного реагента. Наилучшие результаты достигаются при проведении процесса превращения хлорофоса под действием гидратов окисей щелочных металлов при  $0-50^{\circ}C$ , а под действием карбонатов щелочных металлов - при  $30-80^{\circ}C$ .

При осуществлении предлагаемого способа применяют органические растворители, не смешивающиеся с водой и не реагирующие при температуре от  $-20$  до  $+100^{\circ}C$  с гидратами окислов и карбонатами щелочных металлов, например бензол, толуол, хлорбензол, хлористый метилен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод и другие. Наиболее пригодны растворители, растворимость в которых хлорофоса и дихлофоса сравнительно высока.

Возможность быстрого проведения реакции при сравнительно высокой температуре и с облегченным тем самым отбором теплоты реакции, а также малая чувствительность дихлофоса к гидролитическому разложению в щелочной среде в присутствии четвертичной аммониевой соли и/или третичного амина приводит к тому, что предлагаемый способ может быть применен в периодическом или непрерывном процессе, очень удобен для практического применения, особенно в промышленном масштабе, более производителен и менее зависим от неблагоприятного влияния случайных колебаний параметров по сравнению с известными методами получения дихлофоса.

При мер 1. В стеклянную колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, вводят 27,1 г хлорофоса, содержащего 95% 1-окси-2,2,2-три-

хлор-1-окси-2,2,2-три-

хлорэтил-0,0-диметилфосфоната, 100 мл хлористого метилена и 0,8 г триэтанолamina. Содержимое колбы перемешивают при 20°C и в течение 10 мин добавляют при охлаждении 56,1 г 20%-ного водного раствора гидрата окиси калия, после чего перемешивание продолжают при этой же температуре в течение 30 мин. Разделяют слои, и органический слой упаривают на выпарной установке при 50°C и 20 мм рт.ст. Получают 20,3 г дихлофоса, содержащего 96% 0,0-диметил-2,2-дихлорвинилфосфата, с выходом 88%. Продукт идентифицируют методом протонного и фосфорного магнитного резонанса, а количественно определяют спектрометрическим методом в инфракрасной области.

Проводя процесс, как описано выше, но без добавки третичного амина, получают 13,4 г 86%-ного дихлофоса с выходом 52%.

**Пример 2:** В колбу, снабженную, как указано в примере 1, вводят 27,1 г 95%-ного хлорофоса, 100 мл хлороформа и 0,8 г метилди(ундекаоксиэтилен)стеариламмонийхлорида. Содержимое колбы перемешивают при 60°C, и в течение 10 мин вводят по каплям 79,5 г 20%-ного водного раствора карбоната натрия, а затем продолжают перемешивание при этой же температуре в течение 30 мин. После охлаждения отделяют органический слой, упаривают его в выпарном аппарате при 50°C 20 мм рт.ст. Получают 20,6 г 94%-ного дихлофоса с выходом 87%.

Проводя процесс в условиях, как указано выше, но без добавки четвертичной соли аммония, получают 15,9 г 86%-ного дихлофоса с выходом 62%.

**Пример 3.** В колбу, снабженную, как указано в примере 1, вводят 26,1 г 95%-ного хлорофоса, 100 мл хлористого метилена, 0,5 г триэтанолamina и 0,5 г метилди(ундекаоксиэтилен)стеариламмонийхлорида. Содержимое колбы перемешивают при 20°C, и в течение 10 мин вводят по каплям 36 г 20%-ного водного раствора гидрата окиси натрия при одновременном охлаждении, затем продолжают перемешивание при той же температуре в течение 30 мин. Разделяют слои, и органический слой упаривают в выпарном аппарате при 50°C и 20 мм рт.ст. Получают 20,5 г дихлофоса, содержащего 96% 0,0-диметил-0-2,2-дихлорвинилфосфата с выходом 89%.

**Пример 4.** 27,1 г 95%-ного хлорофоса, 100 мл хлороформа и 2,7 г бензилтриэтиламмонийбромид помещают в колбу, снабженную как указано в примере 1. Реагенты перемешивают при 20°C, после чего охла-

дают в водяной бане. Затем в течение 10 мин вводят по каплям 56,1 г 20%-ного водного раствора гидрата окиси натрия. Полученную смесь перемешивают при 20°C в течение 15 мин. Затем отделяют органическую фазу и концентрируют во вращающемся испарителе, поддерживая температуру 50°C и давление 20 мм рт.ст.

Получают 20,8 г 88%-ного дихлофоса (выход 83%).

**Пример 5.** 27,1 г 95%-ного хлорофоса, 100 мл метилхлорида и 2,7 г трибутиламина помещают в колбу, снабженную, как указано в примере 1. Реагенты перемешивают при 20°C, затем охлаждают в водяной бане и добавляют 36 г 20%-ного водного раствора гидрата окиси натрия по каплям в течение 10 мин. Полученную смесь перемешивают при 20°C в течение 30 мин. Затем отделяют органическую фазу и концентрируют во вращающемся испарителе, поддерживая температуру 50°C и давление 20 мм рт.ст.

Получают 20,8 г 89%-ного дихлофоса (выход 84%).

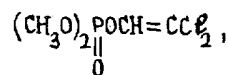
**Пример 6.** 27,1 г 95%-ного хлорофоса, 150 мл метилхлорида и 0,03 г метилди(ундекаоксиэтилен)стеариламмонийбромида перемешивают и охлаждают до 50°C, после чего добавляют по каплям 36 г 20%-ного водного раствора гидрата окиси натрия в течение 20 мин и перемешивают при температуре 5°C в течение 1 ч. Затем отделяют органическую фазу и концентрируют во вращающемся испарителе, поддерживая температуру 50°C и давление 20 мм рт.ст.

Получают 18,7 г 92%-ного дихлофоса (выход 78%).

45 Формула изобретения

Способ получения 0,0-диметил-0-2,2-дихлорвинилфосфата формулы

50



55

дегидрохлорированием 0,0-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфоната щелочным агентом в водной среде в присутствии органического растворителя, не смешивающегося с водой, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, процесс проводят в присутствии четвертичной соли аммония и/или третичного амина, взятых в количестве 0,1-10 вес.% по отноше-

65

нию к 0,0-диметил-2,2,2-трихлор-1-  
-оксиэтилфосфонату.

Источники информации,  
принятые во внимание при экспертизе.

1. Шрадер Г. Новые фосфороргани-  
ческие инсектициды. М., "Мир",  
1965, с. 51.

2. Патент ФРГ № 1003720, кл.120,  
19/03, опублик. 1973 (прототип).

Составитель М. Красновская

Редактор А. Гук

Техред М. Голинка

Корректор Г. Назарова

Заказ 845/83

Тираж 397

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4