



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 11.IV.1963 (P 101 278)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 21. III. 1966

Kl. 45 I, 9/36

MKP A 01 n

9/36

UKD

632.951.2:  
:547.953.

Współtwórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Franciszek Pastwa

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa, (Polska)

### Sposób wytwarzania insektycydu zawierającego jako składnik biologicznie aktywny 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-tróchlorofenylotiofosforan

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania koncentratu insektycydu 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-tróchlorofenylotiofosforanu (I). Związek ten występujący w preparatach handlowych pod różnymi nazwami jest insektycydem wykazującym wysoką skuteczność w zwalczaniu wielu szkodników roślin, muchy domowej, gza bydłęcego oraz pasożytów na przykład przewodu pokarmowego bydła, a jednocześnie posiadającym bardzo małą toksyczność dla organizmów stałocieplnych.

Dla otrzymania produktu (I) znajdują praktyczne zastosowanie sposoby oparte na reakcji 0,0-dwumetylochlorotiofosforanu (II) z 2,4,5-tróchlorofenolem sodowym (III) w roztworze wodnym lub organicznych rozpuszczalnikach.

Decydujące znaczenie dla zastosowania produktu (I) jako leku weterynaryjnego ma odpowiednie jego oczyszczenie od domieszek czynnych biologicznie i toksycznych dla organizmów stałocieplnych, powstających ubocznie w warunkach procesów technologicznych.

W sposobach otrzymywanie produktu (I) największą trudnością jest przygotowanie półproduktu (II) o odpowiedniej czystości oraz uwolnienie produktu (I) od szkodliwych, toksycznych domieszek.

Domieszki występujące w technicznym półprodukcie (II) (np. O-metylodwuchlorotiofosforan, S-metylodwuchlorotiofosforan, 0,0,0-trójmetylotiofosforan) w warunkach jego kondensacji z półproduktem III zanieczyszczają koncentrat (I), a także są przyczyną tworzenia się innych nowych zanie-

2

czyszczeń głównie dwuarylopo pochodnych kwasu tiofosforowego.

Od ilości i rodzaju zanieczyszczeń występujących w technicznym półprodukcie (II) zależy wydajność i jakość otrzymywanego koncentratu (I), a szczególnie toksyczność w stosunku do organizmów stałocieplnych i skuteczność działania na szkodniki.

Praktyczne zastosowanie z uwagi na ekonomię procesu posiada sposób przygotowania półproduktu (II) oparty na reakcji tiochloru fosforu z metanolem i wodorotlenkiem sodowym w temperaturze poniżej 0°C (Ż.O.Ch. 26, 2577, 1956 r.).

Półprodukt II w postaci technicznej, otrzymany według znanego sposobu zawiera znaczne ilości zanieczyszczeń. Wytworzony z niego koncentrat (I) charakteryzuje się stosunkowo niską zawartością (około 70%) składnika zasadniczego i dużą zawartością różnych zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia te usuwa się przez frakcjonowanie produktu (I) pod ciśnieniem około 1 mm Hg w temperaturze powyżej 130°C (opis patentowy nr 48542), a więc w warunkach bardzo niebezpiecznych, z uwagi na możliwość egzotermicznego rozkładu tionofosforanów alkilarylowych i osiągalnych praktycznie jedynie w skali laboratoryjnej.

Zastosowanie do wytwarzania koncentratu (I) czystego półproduktu II (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2928864), otrzymanego z reakcji tiochloru fosforu, metanolu i sodu metalicznego (JAm Chem. Soc. 72, 2768—9(1950) bardzo podwyższa koszty produkcji ze względu na

niską (około 28%) wydajność w stosunku do tiochloru fosforu.

Wymienione trudności otrzymywania insektycydu I z półproduktów II i III omija sposób według wynalazku polegający na reakcji 2,4,5-tróchlorofenolanu sodowego w środowisku wodnym w temperaturze 50–60°C, z technicznym, nieoczyszczanym 0,0-dwumetylochlotiofosforanem przygotowanym w szczególnych warunkach, a mianowicie przez dodanie do tiochloru fosforu w temperaturze 0°–10°C metanolu w ilości 3,8–4,0 moli oraz wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w ilości 2,6 mola w stosunku do 1 mola tiochloru fosforu i odrzuceniu wodnej warstwy powstałej mieszaniny reakcyjnej.

Stwierdzono, że przez odpowiedni dobór parametrów reakcji uzyskuje się produkt I o wyższej czystości aniżeli według dotychczasowych metod, zawierający jako jedyne zanieczyszczenie 0,0,0-trójmetylotiofosforan. Zastosowana kontrola analityczna produktu oraz kontrola międzyoperacyjna, oparta na analizie chromatograficznej i spektrofotometrycznej wykazała, że w warunkach procesu według wynalazku nie dopuszcza się do tworzenia innych, poza wymienionym wyżej, zanieczyszczających produktów I, związków.

Otrzymany według wynalazku koncentrat I o wysokiej zawartości składnika zasadniczego, wynoszącej około 88% wykazuje cenne właściwości biologiczne. Charakteryzuje się niską toksycznością ostrą w stosunku do organizmów stałocieplnych o LD<sub>50</sub> 1600 mg/kg wagi szczura, i jest w pełni przydatny do sporządzania różnego rodzaju preparatów użytkowych na przykład do oprysku zewnętrznego.

Sposób według wynalazku nie przewiduje stosowania operacji skomplikowanych technologicznie lub niebezpiecznych, jest prosty i ekonomiczny. Przykład. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i rurkę odpowietrzającą wprowadza się 169,4 g tiochloru fosforu (1 mol), ochładza do 0°C i mieszając wkrapla 128 g (4 mole) bezwodnego metanolu w ciągu około 1 godziny. Temperatura wewnątrz kolby winna być utrzymywana w granicach 0°–10°C. W tym zakresie temperatury

wkrapla się energicznie mieszając 260 g 40%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w ciągu około 2 godzin, po czym w ciągu godziny podwyższa się powoli temperaturę do 20°C. Następnie dodaje się 275 g wody, miesza przez 15 minut i rozdziela odrzucając górną, wodną warstwę. Dolną warstwę wkrapla się do mieszaniny złożonej z 99,2 g wody, 33,3 g wodorotlenku sodowego (0,83 mola) oraz 158 g (0,80 mola) 2,4,5-tróchlorofenolu w ciągu 40 minut w temperaturze do 60°C.

Całość miesza się i ogrzewa w temperaturze 60°C przez jedną godzinę. Następnie obniża się temperaturę do 40°C, wprowadza 190 g 5%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, miesza się w ciągu 15 minut w temperaturze 40°C; oddziela się dalszą warstwę (organiczną) od górnej warstwy wodnej. Z warstwy wodnej przez zakwaszenie regeneruje się nadmiar nieprzereagowanego 2,4,5-tróchlorofenolu. Oddzieloną uprzednio dolną warstwę (organiczną) przemywa się dwukrotnie wodą w ilości po 140 g o temperaturze około 40°C, rozdziela i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w podwyższonej temperaturze. Otrzymuje się 205 g produktu o temperaturze krzepnięcia 26–28°C i zawartości około 88% 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-tróchlorofenylotiofosforanu zestalającego się w postaci bezbarwnych kryształów.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania insektycydu zawierającego jako składnik biologicznie aktywny 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-tróchlorofenylotiofosforan, otrzymany z 2,4,5-tróchlorofenolanu sodowego na drodze reakcji w środowisku wodnym z 0,0-dwumetylochlotiofosforanem w podwyższonej temperaturze **znamienny tym**, że do 2,4,5-tróchlorofenolanu sodowego w roztworze wodnym wprowadza się w temperaturze 50–60°C techniczny, 0,0-dwumetylochlotiofosforan przygotowany przez dodanie do tiochloru fosforu w temperaturze 0°–10°C metanolu w ilości 3,8–4,0 mola oraz wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w ilości 2,6 mola w stosunku do 1 mola tiochloru fosforu i odrzucenie wodnej warstwy powstałej mieszaniny.