

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11)

186 037

B

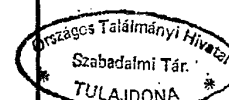
Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,C 07 F 9/14
CO7F 9/20,
CO7F 9/26
CO7F 9/42

A bejelentés napja: (22) 82.02.19. (21) 511/82

A bejelentés elsőbbsége: (33) DE:
(32) 81.02.21.
(31) (P 31 06 497.3)

A közzététel napja: (41) (42) 84.06.28.

Megjelent: (45) 1989. 01. 23.



Feltaláló(k): (72)

dr. KRUGER Bernd-Wieland, dr. RIEBEL
Hans-Jochem, vegyészek, dr. STENDEL Wilhelm
állatorvos, Wuppertal, dr. HAMMANN Ingeborg,
zoológus, Köln, dr. HOMEYER Bernhard Leverkusen,
DE

Szabadalmaz: (73)

BAYER AG., Leverkusen, DE

(54)

Eljárás ciano-alkil-foszforsav-észter-kloridok előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az új (I) általános képletű ciano-alkil-foszforsav-észter-kloridok előállítására. Az (I) általános képletben

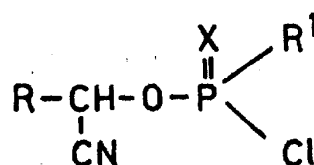
R jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, halogénatommal egyszeresen szubsztituált fenilcsoport, az alkilrészben 1-4 szénatomot tartalmazó alkil-benzil-csoport,

R¹ jelentése 1-4 szénatomos alkil-, alkoxo- vagy alkil-tio-csoport, fenilcsoport vagy alkilrészenként 1-4 szénatomot tartalmazó dialkil-amino-csoport és

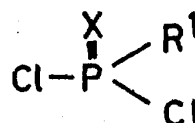
X jelentése oxigén- vagy kénatom.

A vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy valamely (II) általános képletű foszforsav-kloridot valamilyen (III) általános képletű aldehiddel közel ekvimoláris mennyiségű, vízben oldódó cianidok jelenlétében, víz és vízzel nem elegyedő szerves oldószer és katalizátor jelenlétében 0°C és 30°C közötti hőmérsékleten reagáltatnak.

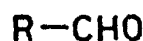
Az (I) általános képletű vegyületek peszticid hatású foszforsav-származékok előállításában intermediereként alkalmazhatók.



(I)



(II)



(III)

A találmány tárgya eljárás az új (I) általános képletű ciano-alkil-foszforsav-észter-kloridok előállítására. Az (I) általános képletű vegyületek peszticid hatású foszforsav-származékok előállításában intermediárként alkalmazhatók.

Peszticid hatású foszforsav-cianhidrin-észterek előállításához ismert egy olyan eljárás, amelynek során megfelelő foszforsav-észter-kloridokat cianhidrinekkel (α -hidroxi-karbonsav-nitrilekkel reagáltatnak (1 047 776 és 1 224 307 sz. NSZK-beli közzétételi irat). Az eljárás azonban alkalmas kiindulási vegyületek híján, illetve előállításuk nehézségei miatt csak korlátozottan alkalmazható, tehát szükség van új közben-ső termékekre a foszforsav-cianhidrin-észterek előállításához.

Azt találtuk, hogy az új (I) általános képletű ciano-alkil-foszforsav-észter-kloridokat – az (I) általános képletben

R jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, halogén-atommal egyszerűen szubsztituált fenilcsoport, az alkilrészben 1-4 szénatomot tartalmazó alkil-benzil-csoport,

R¹ jelentése 1-4 szénatomos alkil-, alkoxi-, vagy alkiltiocsoport, fenilcsoport vagy alkilrészénként 1-4 szénatomot tartalmazó dialkilaminocsoport és

X jelentése oxigén- vagy kénatom – úgy állíthatjuk elő, hogy valamely (II) általános képletű foszforsav-dikloridot – a (II) általános képletben R¹ és X jelentése a fenti – valamilyen (III) általános képletű aldehiddel – a (III) általános képletben R jelentése a fenti – közel ekvimoláris mennyiségű, vízben oldódó cianidok jelenlétében, víz és vízzel gyakorlatilag nem elegyedő szerves oldószer jelenlétében és adott esetben katalizátor jelenlétében 0°C és 30°C közötti hőmérsékleten reagáltatunk.

Meglepőnek kell tekinteni, hogy a fenti eljárás szerint az új ciano-alkil-foszforsav-észter-kloridok jó hozammal és nagy tisztasággal állíthatók elő, ugyanis az volt várható, hogy a termékek a klór-atom lecserélésével továbbreagálnak.

Amennyiben kiindulási anyagként például metil-tiofoszforsav-dikloridot, acetaldehidet és nátrium-cianidot alkalmazunk, a reakciót az A) reakcióvázzal írhatjuk le. A találmány szerinti eljárásban kiindulási anyagként alkalmazható foszforsav-dikloridokat a (II) általános képlet definiálja. E képletben X és R¹ előnyös jelentése az (I) általános képlettel kapcsolatban előnyösnek mondott jelentésekkel egyezik.

A (II) általános képletű vegyületek például az alábbiakat nevezzük meg: metil-, etil-, propil-, butil- és furil-foszforsav-diklorid, valamint a megfelelő tiovegyületek metil-, etil-, n- és izopropil-, n-, izo- és szek-butil-, fenil- és benzil-foszforsav-észter-diklorid, valamint a megfelelő tiovegyületek, metil-, etil-, n- és izopropil-, n-, izo- és szek-butil-, fenil- és benzil-tiol-foszforsav-észter-diklorid, valamint a megfelelő tiovegyületek.

A (II) általános képletű vegyületek ismertek, illetve ismert módszerek segítségével állíthatók elő (Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. kiadás, 12/1. kötet (1963), 387-406. és 552-557. old., 12/2. kötet (1964), 212-215., 590-594. és 682-683. old. Thieme-Verlag Stuttgart).

A kiindulási anyagként alkalmazható aldehideket a (III) általános képlet definiálja. E képletben R elő-

nyös jelentése az (I) általános képlettel kapcsolatban előnyösnek mondott jelentéssel egyezik.

A (III) általános képletű aldehidek például az alábbiakat nevezzük meg: formaldehid, acetaldehid, propionaldehid, butiraldehid, izobutiraldehid, valeraldehid, izovaleraldehid, szek-valeraldehid, kapronaldehid, izokapronaldehid, szek-kapronaldehid, pivalaldehid, akrolein, krotonaldehid, metoxi-acetaldehid, metil-tio-acetaldehid, ciklohexánkarbaldehid, benzaldehid, 4-klór-benzaldehid, 4-metil-benzaldehid, 3,4-metilén-dioxi-benzaldehid, 4,5-metiléndioxi-2-nitro-benzaldehid, fenil-acetaldehid, α -fenil-propionaldehid, tiofen-2-karbaldehid, tiofen-3-karbaldehid, piridin-2-karbaldehid és piridin-3-karbaldehid.

A (III) általános képletű kiindulási anyagok ismertek.

Vízben oldódó cianidként a találmány szerinti eljárásban például alkálifém-cianidokat, így nátrium-cianidot és kálium-cianidot alkalmazhatunk, a nátrium-cianidot előnyben részesítjük.

Vízzel nem elegyedő oldószerként előnyösen egyenes vagy elágazó szénláncú, 5-10 szénatomos alkánokat vagy cikloalkánokat alkalmazunk, például az alábbiakat soroljuk fel: n-pentán, n-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, n-dekán, 2-metil-pentán, 3-metil-pentán, 2-metil-hexán, 2,2,4-trimetil-pentán, ciklohexán, metil-ciklohexán, továbbá metil-benzolok, így toluol vagy xilol, valamint a felsorolt szénhidrogének elegyei.

A találmány szerinti eljárásban katalizátorként előnyösen olyan vegyületeket alkalmazunk, amelyek vízből és vízzel nem elegyedő szerves oldószerből álló kétfázisú rendszerben a reakcióknak a fázisok közötti transzportját biztosítják. Fázistranszfer-katalizátorként első sorban alkilcsoportonként 1-10, főleg 1-8 szénatomot tartalmazó, arilrészként előnyösen fenilcsoportot és az aralkil alkilrészében előnyösen 1-4, főleg 1 vagy 2 szénatomot tartalmazó tetraalkil- és trialkil-aralkil-ammóniumsók, főleg a halogénidek, így a kloridok, bromidok és jodidok, különösen a kloridok és bromidok jönnek szóba. Példaként a tetrabutil-ammónium-bromidot, a benzil-tri-til-ammónium-kloridot és a metil-trioktil-ammónium-kloridot nevezzük meg.

A találmány szerinti eljárásban a reakcióhőmérséklet 0°C és 80°C között, előnyösen 0°C és 30°C között van. Az eljárást előnyösen légköri nyomáson fogantatosítjuk.

Egy mól (II) általános képletű foszforsav-dikloridra általában 0,6–1,1 mól, előnyösen 0,75–1,0 mól (III) általános képletű aldehidet, 1,0–1,5 mól, előnyösen 1,1–1,3 mól cianidot és adott esetben 0,001–0,05 mól, előnyösen 0,01–0,03 mól katalizátort számítunk.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös fogantatosítási módja szerint a (II) és (III) általános képletű kiindulási anyagokat, valamint a katalizátort a vízzel nem elegyedő oldószerben feloldjuk és az oldathoz lassan hozzáadjuk a cianid vizes oldatát, adott esetben külső hűtéssel ügyelve arra, hogy a reakcióhőmérséklet 0°C és 10°C között maradjon. A komplett reakcióelegyet utána szobahőfokon több órán át keverjük.

Feldolgozás céljából adott esetben további, vízzel nem elegyedő oldószerrel adunk a reakcióelegyhez, majd a szerves fázist elválasztjuk, vízzel mos-

suk, szárítjuk és szűrjük. A szűrletből csökkentett nyomáson végzett desztillálással az oldószert eltávolítjuk. A nyers termék olajos maradékként keletkezik.

A találmány szerinti eljárással előállítható ciáno-alkil-foszforsav-észter-kloridok a peszticid hatású (IV) általános képletű foszforsav-származékok előállításához közbelső termékként használhatók fel. A (IV) általános képletben

X, R és R¹ jelentése a fenti, míg

R² adott esetben szubsztituált, előnyösen 1-5 szénatomos alkil-amino-, alkil-tio-, vagy alkoxicsoprotot, arilrészként előnyösen fenilcsoprotot tartalmazó aril-oxi-, aril-tio-, vagy aril-amino-csoprotot, vagy arilrészként előnyösen fenilcsoprotot és az alkilrészhöz előnyösen 1-5 szénatomot, főleg 1 vagy 2 szénatomot tartalmazó aralkoxi-, aralkil-tio- vagy aralkil-amino-csoprotot jelent. A megfelelő (I) általános képletű vegyületekből a (IV) általános képletű ciáno-alkil-foszforsav-észter-származékokat úgy állítjuk elő, hogy az (I) általános képletű vegyületet valamely (V) általános képletű nukleofil reagenssel – az (V) általános képletben R² jelentése a fenti, és

M hidrogénatomot, nátrium-, kálium- vagy ammóniumiont jelent, adott esetben savmegkötőszert, így trietil-amin vagy kálium-karbonát jelenlétében és adott esetben hígítószert, így toluol vagy acetonnitril jelenlétében 10°C és 100°C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk.

Feldolgozóskor a reakcióelegyet adott esetben vízzel nem elegyedő szerves oldószerekkel, például toluollal vagy metilén-kloriddal hígítjuk, vízzel mossuk, szárítjuk és szűrjük. A szűrletből az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, a maradék lényegében a (IV) általános képletű termékből áll.

A (IV) általános képletű vegyületek a szokásos készítmények, így emulziók, oldatok, porok, granulátumok alakjában inszekticid és akaracid készítményként használhatók fel. A készítmények általában 0,1–95% súly% hatóanyagot és a szokásos hígító- és segédanyagokat, így szerves oldószereket, például xilolt, metil-etil-ketont, természetes kölisztet, így kaolint, és felületaktív anyagokat, például alkil-aril-poli(glikol-éter-t tartalmaznak. A felhasználási formák hatóanyag-koncentrációja általában 0,001 és 1% közé esik. A (IV) általános képletű vegyületek a növényvédelemben, a raktározott készletek védelmében és az állattartásban rovarok és atkák pusztításához alkalmazhatók.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákkal részletesebben ismertetjük.

1. példa

O-etil-O-(1-ciano-2-metil-propil)-tio-foszforsav-diészter-klorid

233 g (1,3 mól) -etil-tiofoszforsav-észter-diklorid, 72 g (1,0 mól) izobutiraldehid és 6 g tetrabutil-ammoniumbromid 1 liter hexánnal készített elegyéhez 0–5°C belső hőmérséklet mellett erős keverés közben 56 g (1,1 mól) nátrium-cianid 100 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük. Az adagolás befejeztével a hőmérsékletet lassan 20°C-ra emeljük. Az elegyet még 12 órán át keverjük. Utána a fázisokat szétválasztjuk és a szerves fázist 100 ml vízzel mossuk, majd nátrium-szulfáttal szárítjuk. Az oldószert

vízszugárvágyattal létesített vákuumban eltávolítjuk és a felesleges kiindulási anyagot ledesztilláljuk. 173 g (az elméleti hozam 72%-a) cím szerinti terméket kapunk olajos maradék alakjában. n_D²⁰: 1,4806.

Az 1. példa szerint eljárva az alábbi (I) általános képletű vegyületeket állítjuk elő:

	Példa sor-száma	R	R ¹	X	törésmutató n _D ²⁰
5	2	α -metil-benzil	C ₂ H ₅ O-	S	1,5510
	3	-C ₃ H ₇ -izo	n-C ₃ H ₇ S-	S	1,4961
10	4	4-klór- α -izopropil-benzil	C ₂ H ₅ O-	S	
15	5	α -metil-benzil	n-C ₃ H ₇ S-	S	1,5771
	6	4-klór-fenil	C ₂ H ₅ T-	S	1,5559
	7	α -metil-benzil	N(CH ₃) ₂	S	1,5442
20	8	-C ₃ H ₇ -izo	C ₂ H ₅ -	O	1,4479
	9	-C ₃ H ₇ -izo	fenil	S	1,5586
	10	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	S	1,5046

25 A (IV) általános képletű vegyületek előállítása

(1) 12,3 g (0,11 mól) nátrium-szek-butil-merkaptid 100 ml acetonnitrillel készített elegyéhez 0–20°C belső hőmérséklet mellett lassan 30,3 g (0,1 mól) O-etil-(1-ciano-2-fenil-propil)-tiofoszforsav-klorid 40 ml acetonnitrillel készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 60°C-on 12 órán át keverjük, utána vízszugárvágyattal létesített vákuumban betömnyítjük és a maradékhoz metilén-kloridot adunk. A szerves fázist 2x50 ml híg nátrium-hidroxid-oldattal, utána 2x50 ml vízzel mossuk, majd nátrium-szulfáttal szárítjuk. Az oldószert eltávolítása után 22,3 g (az elméleti hozam 62%-a) (etil-O-(1-ciano-2-fenil-propil)-S-szek-butil-ditiofoszfátot kapunk olajos maradék alakjában. n_D²⁰: 1,5600.

Azonos módon a (VI) és a (VII) képletű vegyületet is nyerjük.

40

A (IV) általános képletű vegyületek inszekticid hatásának kimutatása

45 Oldószert: 3 súlyrész acetont

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poli(glikol-éter)

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 súlyrész hatóanyagot összekeverünk a megadott mennyiségű oldószerekkel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

50

Káposztaleveleket (Brassica oleracea) a kívánt koncentrációjú készítménybe mártunk, majd betelepítjük a bagolylepke (Laphygma frugiperda) hernyóival, míg a levelek még nedvesek.

55

3 nap elteltével meghatározzuk a pusztulási fókot százalékban. 100% azt jelenti, hogy az összes hernyó elpusztult, míg 0% azt jelenti, hogy egy hernyó sem pusztult el. Az (1a) példa szerint előállított vegyület, valamint a (VI) és a (VII) képletű vegyület 0,1% hatóanyag-koncentráció esetén 100%-os pusztulást eredményezett.

60

186037

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű ciano-alkil-foszforsav-észter-kloridok – az (I) általános képletben R jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, halogén-atommal egyszeresen szubsztituált fenilcsoport, az alkilrészben 1-4 szénatomot tartalmazó alkil-benzil-csoport,

R¹ jelentése 1-4 szénatomos alkil-, alkoxi- vagy alkiltio-csoport, fenilcsoport vagy alkilrészenként 1-4 szénatomot tartalmazó dialkil-amino-csoport és X jelentése oxigén- vagy kénatom – előállítására, azzal j e l l e m e z v e, hogy valamely

5

(II) általános képletű foszforsav-dikloridot – a (II) általános képletben R¹ és X jelentése a tárgyi körben megadott – valamilyen (III) általános képletű aldehiddel – a (III) általános képletben R jelentése a tárgyi körben megadott – közel ekvimoláris mennyiségű, vízben oldódó cianidok jelenlétében, víz és vízzel nem elegyedő szerves oldószer és fázistranszfer-katalizátor jelenlétében 0–30°C-on reagáltatunk.

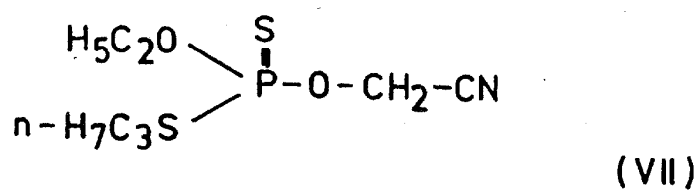
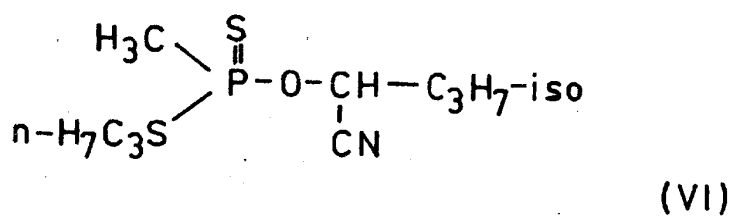
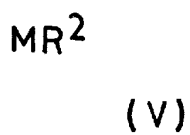
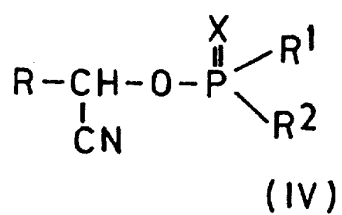
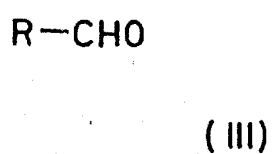
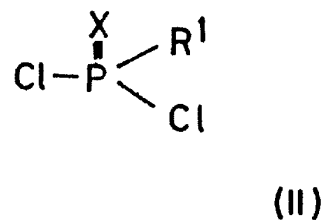
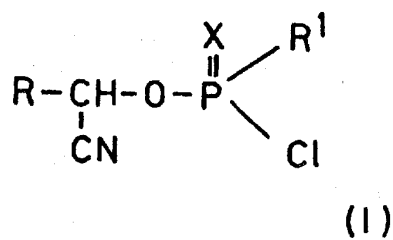
10

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal j e l l e m e z v e, hogy fázistranszfer-katalizátorként alkilcsoportként 1-4 szénatomot tartalmazó tetraalkil-ammonium-sót, előnyösen tetrabutil-ammonium-bromidot alkalmazunk.

 2 db rajz

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
 Felelős kiadó: Himer Zoltán o.v.

 KÓDEX



A reakcióvázlat

