



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199740
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 24 07 78
(21) (PV 161-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 07 77
(52-88352) Japonsko

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 57/12
C 07 F 9/09

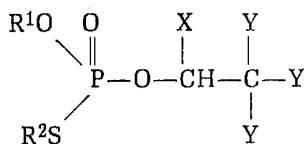
(72) Autor vynálezu SAITO JUNICHI, MITAKA, KUDAMATSU AKIO, KAWASAKI, KUME TOYOHICO a TSUBOI SHINICHI, HINO (Japonsko)
(73) Majitel patentu NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K. K., TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob výroby nových organických esterů kyseliny fosforečné

1

Vynález se týká způsobu výroby nových organických esterů kyseliny fosforečné, vyznačujících vynikající insekticidní, akaricidní a nematocidní účinek.

Sloučeniny vyráběné způsobem podle vynálezu odpovídají obecnému vzorci I



(I),

ve kterém znamená

R¹ alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

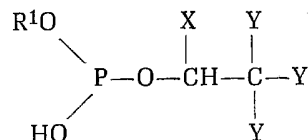
R² alkylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku,

X atom vodíku, trihalogenmethylovou skupinu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

Y atom fluoru nebo chloru.

V soulase s vynálezem se sloučeniny obecného vzorce I vyrábějí tak, že se fosfit obecného vzorce II

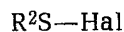
2



(II),

ve kterém

R¹, X a Y mají shora uvedený význam, nechá reagovat se sulfenylhalogenidem obecného vzorce III



(III),

ve kterém

R² má shora uvedený význam a Hal znamená atom halogenu.

Jako příklady fosfitů obecného vzorce II, které jsou vhodné jako výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu, se uvádějí

O-methyl-O-2,2,2-trifluorethylfosfit,
O-methyl-O-2,2,2-trichlorethylfosfit,
O-ethyl-O-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propylfosfit,
O-ethyl-O-1,1,1,3,3,3-hexachlor-2-propylfosfit,
O-ethyl-O-1-ethoxy-2,2,2-trifluorethylfosfit,
O-n-propyl-O-2,2,2-trifluorethylfosfit,

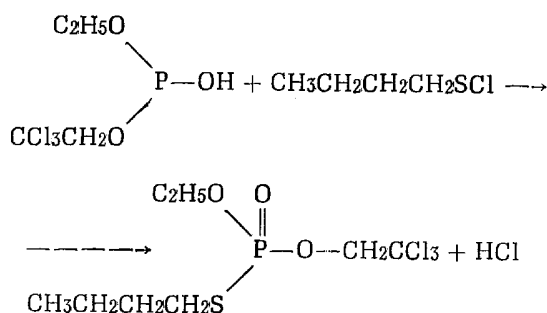
O-ethyl-O-2,2,2-trifluorethylfosfit a
O-ethyl-O-2,2,2-trichlorethylfosfit.

Jako příklady sulfenylhalogenidů obecného vzorce III, které jsou vhodné jako výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu, se uvádějí:

1-propansulfenylchlorid,
1-butansulfenylchlorid,
isobutansulfenylchlorid,
2-butansulfenylchlorid,
methoxyethansulfenylchlorid,
ethoxyethansulfenylchlorid,
n-propoxyethansulfenylchlorid,
isopropoxyethansulfenylchlorid a
n-butoxyethansulfenylchlorid,
jakož i odpovídající bromidy.

Všechny sulfenylchloridy nebo -bromidy je možno snadno připravit obvyklým způsobem, který spočívá v reakci odpovídajícího disulfidu s chlorem, bromem, sulfurylchloridem nebo sulfurylbromidem.

Použijí-li se při práci způsobem podle vynálezu jako výchozí látky O-ethyl-O-2,2,2-trichlorethylfosfit a 1-butansulfenylchlorid, je možno průběh této reakce popsat následujícím reakčním schématem:



Reakci podle vynálezu je možno provádět v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu. Jako příklady vhodných činidel vázajících kyselinu je možno uvést hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhličitany a alkoxidy alkalických kovů, jakož i terciární aminy, například triethylamin, diethylanilin nebo pyridin.

Reakce podle vynálezu se s výhodou provádí za použití rozpouštědla nebo ředidla. Jako příklady vhodných rozpouštědel nebo ředidel lze uvést vodu a inertní organická rozpouštědla, jako alifatické, alicyklické a aromatické uhlovodíky, [které mohou být popřípadě chlorované], jako například hexan, cyklohexan, petrolether, ligroin, benzen, toluen, xylén, methylenchlorid, trichlorethylen a chlorbenzen, dále ethery, jako například diethylether, methylethylether, diisopropylether, dibutylether, propylenoxid, dioxan a tetrahydrofuran, ketony, jako například aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylišobutylketon, nitrily,

jako například acetonitril, propionitril a akrylonitril, alkoholy, jako například methanol, ethanol, isopropanol, butanoly a ethylenglykol, estery, jako například ethylacetát a amylacetát, amidy kyselin, jako například dimethylformamid a dimethylacetamid, sulfony a sulfoxidy, jako například dimethylsulfoxid a dimethylsulfon, a organické báze, jako například pyridin.

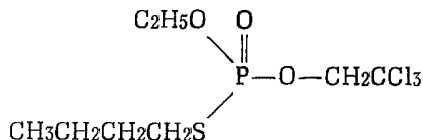
Reakci podle vynálezu je možno provádět v širokém teplotním rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě od -20°C do teploty varu reakční směsi, s výhodou při teplotě 0 až 100°C . Reakce se účelně provádí za atmosférického tlaku, lze ji však uskutečnit i za tlaku zvýšeného nebo sníženého.

Jak již bylo uvedeno výše, vykazují sloučeniny podle vynálezu vynikající insekticidní, akaricidní a nematocidní účinek. Tyto látky lze proto nasazovat k potírání škůdců rostlin a škůdců vyskytujících se v oblasti hygieny a při ochraně zásob, popřípadě materiálů. Zmíněné látky přitom vykazují kombinaci nízké fytotoxicity s dobrým účinkem proti bodavému a kousavému hmyzu a roztočovitým.

Testy účinnosti sloučenin vyrobených způsobem podle vynálezu, jakož i popis složení a přípravy vhodných prostředků obsahujících sloučeniny obecného vzorce I jako účinné látky, jsou uvedeny v čs. patentu číslo 199 738.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1



1,78 g n-butyldisulfidu se rozpustí v 10 ml toluenu a k roztoku se při teplotě -5°C přikape 1,35 g sulfurylchloridu. Po skončeném přidávání se směs 30 minut míchá při teplotě místnosti, pak se ochladí na -5°C a přikape se k ní 4,83 g O-ethyl-O-(2,2,2-trichlorethyl)fosfitu. Po skončeném přikapávání se směs 30 minut nechá při teplotě místnosti, pak se promyje vodou s ledem, 5% vodným roztokem hydroxidu draselného a vodou, vysuší se bezvodým síranem sodným, toluen se odpaří a zbytek se destiluje za sníženého tlaku. Získá se 5,6 g O-ethyl-S-n-butyl-O-2,2,2-trichlorethylfosforothioátu o teplotě varu 134 až $136^\circ\text{C}/80\text{ Pa}$ a indexu lomu $n_D^{20} = 1,4885$.

Analogickým způsobem je možno připravit rovněž následující sloučeniny shrnuté do níže uvedené tabulky:

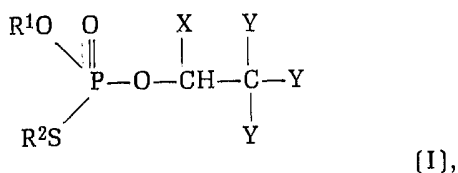


Příklad číslo	R ¹	R ²	X	Y	Fyzikální konstanty
2	CH ₃ -	n-C ₃ H ₇ -	H	Cl	teplota varu 125—128 °C/67 Pa; n _D ²⁰ = 1,4997
3	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	CF ₃	F	n _D ²⁰ = 1,3898
4	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	CCl ₃ -	Cl	n _D ²⁰ = 1,5194
5	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-OC ₂ H ₅	F	teplota varu 90—92 °C/107 Pa
6	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	H	F	teplota varu 80—83 °C/67 Pa; n _D ²⁰ = 1,4155
7	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	H	F	teplota varu 77—80 °C/27 Pa; n _D ²⁰ = 1,4242
8	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	CF ₃ -	F	teplota varu 80—82 °C/27 Pa; n _D ²⁰ = 1,4040
9	C ₂ H ₅ -	iso-C ₄ H ₉ -	H	Cl	n _D ²⁰ = 1,4852
10	C ₂ H ₅ -	iso-C ₄ H ₉ -	H	F	n _D ²⁰ = 1,4165
11	C ₂ H ₅ -	sek.C ₄ H ₉ -	H	Cl	teplota varu 81—83 °C/27 Pa; n _D ²⁰ = 1,4200
12	C ₂ H ₅ -	sek.C ₄ H ₉ -	H	Cl	teplota varu 122—124 °C/27 Pa; n _D ²⁰ = 1,4895
13	C ₂ H ₅ -	sek.C ₄ H ₉ -	CF ₃	F	teplota varu 74—76 °C/80 Pa; n _D ²⁰ = 1,3965
14	C ₂ H ₅ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	teplota varu 86—91 °C/53 Pa; n _D ²⁰ = 1,4227
15	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	teplota varu 90—91 °C/27 Pa; n _D ²⁰ = 1,4203
16	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	Cl	teplota varu 143—145 °C/ /133 Pa; n _D ²⁰ = 1,4901
17	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	CF ₃ -	F	teplota varu 79—81 °C/53 Pa; n _D ²⁰ = 1,3975
18	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	teplota varu 98—102 °C/40 Pa; n _D ²⁰ = 1,4260
19	C ₂ H ₅ -	iso-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	teplota varu 94—98 °C/27 Pa; n _D ²⁰ = 1,4269
20	C ₂ H ₅ -	iso-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	Cl	teplota varu 127—132 °C/27 Pa; n _D ²⁰ = 1,4843
21	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂	H	F	teplota varu 109—112 °C/53 Pa; n _D ²⁰ = 1,4261

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby nových organických esterů kyseliny fosforečné, obecného vzorce I

vyznačující se tím, že se fosfit obecného vzorce II



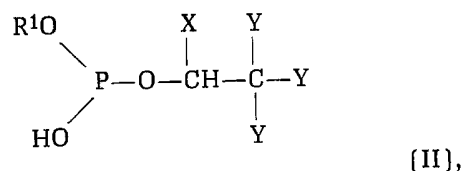
ve kterém znamená

R¹ alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

R² alkylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku nebo alkoxylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku,

X atom vodíku, trihalogenmethylou skupinu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

Y atom fluoru nebo chloru,



ve kterém

R¹, X a Y mají shora uvedený význam, nechá reagovat se sulfenylhalogenidem obecného vzorce III



ve kterém

R² má shora uvedený význam a Hal znamená atom halogenu.