

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

82017

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.07.1972 (P. 157 001)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1975

Kl. 12o,19/03
12o,26/01
451,9/36

MKP C07f 9/08
A01n 9/36



Twórca wynalazku: Bohdan Śledziński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania związków o działaniu owadobójczym, zwłaszcza stonkobójczym

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania bromopochodnych endofosforanów, które są aktywnymi substancjami owadobójczymi o bardzo silnym działaniu stonkobójczym.

Znane są z opisu patentowego NRF (Ger. Offen. nr 2059071) związki typu enolofosforanów a mianowicie fosforany 0,0-dwualkilo-0-1-(2,4-dwuchlorofenyl)-2-bromowinylowe o wzorze ogólnym 1 w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy. Związki te, szczególnie gdy R oznacza grupę etylową lub metylową wykazują bardzo silne działanie owadobójcze, zwłaszcza stonkobójcze przy czym są mniej toksyczne dla zwierząt wyższych od innych bardzo skutecznych insektycydów stonkobójczych – chlorfenwinfosu, propoksuru, lindanu.

Związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się przez kondensację fosforynów trójalkilowych z bromkiem 2,4-dwuchlorofenacylidenu (2,2,2',4'-dwubromo-dwuchloroacetofenonem). Znany jest także z opisu patentowego NRF (Ger. Offen. nr 1903356) sposób otrzymywania enolofosforanów przedstawionych wzorem ogólnym 2 w którym między innymi X oznacza atom tlenu, R¹ i R² oznaczają rodniki alkilowe R³ – oznacza podstawioną atomami chloru grupę fenylową a R⁴ i R⁵ oznaczają atomy wodoru, chloru lub bromu. Enolofosforany o wzorze ogólnym 2, w którym X, R¹ R² R³, R⁴ i R⁵ mają m.in. znaczenie podane wyżej otrzymuje się według opisu wymienionego patentu w reakcji fosforynów dwualkilowych z odpowiednio chlorowcowanymi acetofenonami oraz czynnikami zasadowymi, szczególnie z amoniakiem lub z dwuizobutyloaminą. Związki o wzorze ogólnym 1 dają się przedstawić bardziej obszernym w swym zasięgu wzorem ogólnym 2. Stąd więc związki o wzorze 1 winny powstawać w warunkach podanych dla wytwarzania związków o wzorze 2, a mianowicie przez reakcję fosforynów dwualkilowych z bromkiem 2,4-dwuchlorofenacylidenu i czynnikiem zasadowym, szczególnie z amoniakiem lub dwuizobutyloaminą. Jednakże, jak stwierdzono, sposób ten prawidłowy dla przypadku gdy użyje się chlorek 2,4-dwuchlorofenacylidenu, jest nieprzydatny dla przypadku zastosowania bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu i wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1

W wyniku reakcji fosforynów dwualkilowych z bromkiem 2,4-dwuchlorofenacylidenu i czynnikiem zasadowym na przykład z amoniakiem lub dwuizobutyloaminą w warunkach podanych w opisie patentowym RFN (Gen. Offen 1903356) powstaje złożona mieszanina szeregu związków. Jedynie, gdy użyje się jako czynnika zasadowego trójetyloaminę to w produktach reakcji występują związki o wzorze 1 wykrywalne bardzo czułą

metodą chromatografii cienkowarstwowej, chromatografii gazowej i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, jednakże w znikomych ilościach bez praktycznego znaczenia.

Z wymienionych wyżej względów spośród znanych metod tylko sposób polegający na kondensacji fosforynów trójalkilowych z bromkiem 2,4-dwuchlorofenacylidenu prowadzi do otrzymania związków insektobójczych o wzorze ogólnym 1. W sposobie tym dużą trudność sprawia półprodukt – bromek 2,4-dwuchlorofenacylidenu, który nie powstaje w ogólnie znanej reakcji Friedel-Craftsa w konkretnym przypadku acylowania m-dwuchlorobenzenu halogenkiem dwubromoacetylu wobec chlorku glinu. Jedynym praktycznym sposobem otrzymania bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu jest sposób polegający na bromowaniu 2,4-dwuchloroacetofenonu. Reakcja bromowania 2,4-dwuchloroacetofenonu nie przebiega jednakże selektywnie i dlatego w produktach reakcji bromowania obok głównego produktu – bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu występują związki o mniejszej i większej zawartości bromu w cząsteczce a mianowicie bromek 2,4-dwuchlorofenacylu i bromek 2,4-dwuchlorofenacylidynu. Usunięcie tych dwóch substancji z mieszaniny poreakcyjnej, nieskuteczne metodą destylacji próżniowej, stwarza poważne trudności dotąd nierozwiązane. Ponieważ każdy z trzech wymienionych bromków jest związkiem α -chlorowcokarbonylowym, reaguje więc z fosforem trójalkilowym i zgodnie z zasadą Perkowa otrzymuje się odpowiednie enolofosforany w postaci ciekłej mieszaniny. Z bromku 2,4-dwuchlorofenacylu poza odpowiednim enolofosforanem (fosforanem 0,0-dwualkilo-0-1-(2,4-dwuchlorofenilo-winylowym) w reakcji z fosforem trójalkilowym powstaje także ubocznie odpowiedni ketofosforan jako produkt znanej reakcji Arbuzowa. Tak więc insektycydy o wzorze ogólnym 1 otrzymywane z zanieczyszczonego bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu nie występują w postaci jednorodnych koncentratów. Obecność zanieczyszczeń znacznie obniża z różnych względów, wartość użytkową preparatów insektobójczych.

Wymienione trudności rozwiązuje sposób wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1 z bromku 2,4-dwuchlorofenacylu i tlenochlorku fosforu w obecności czynnika zasadowego oraz przez następną estryfikację powstałego produktu alkoholem alifatycznym w obecności czynnika wiążącego chlorowodór. Proces wytwarzania związków o wzorze 1 prowadzi się sposobem według wynalazku w dwóch następujących po sobie stadiach. W pierwszym etapie przez działanie na bromek 2,4-dwuchlorofenacylu tlenochlorkiem fosforu w obecności czynnika zasadowego nie reagującego z tlenochlorkiem fosforu otrzymuje się dwuchlorek 0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromowinylofosforylowy. W drugim etapie działając na wymieniony wyżej dwuchlorek fosforylowy niższym alkoholem alifatycznym w obecności czynników wiążących chlorowodór otrzymuje się fosforan 0,0-dwualkilo-0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromowinyloowy o wzorze ogólnym 1. Proces według wynalazku prowadzi się w obecności rozpuszczalnika organicznego w temperaturze od -20° do 80°C , korzystnie w 0 – 30°C . Jako czynnik zasadowy oraz środek wiążący chlorowodór używa się trzeciorzędowe aminy alifatyczne lub aromatyczne albo inne zasady zawierające azot trzeciorzędowy jak na przykład pirydynę, pikolinę, chinolinę, dwuazyny i inne. Powstające wraz ze związkami o wzorze 1 chlorowodorki zasad organicznych wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej i można je poddać alkalizacji regenerując zasadę organiczną.

Bromek 2,4-dwuchlorofenacylu substancja dotąd nieznana jest w stanie czystym w warunkach normalnych związkiem stałym, krystalicznym. Może być otrzymany drogą bromowania 2,4-dwuchloroacetofenonu i krystalizacji produktu bromowania z węglowodorów alifatycznych lub z mieszaniny węglowodorów alifatycznych z innymi rozpuszczalnikami. Krystalizowany bromek 2,4-dwuchlorofenacylu o temperaturze topnienia 22 – 23°C jest praktycznie substancją jednorodną, pozbawioną zanieczyszczeń 2,4-dwuchloroacetofenonu i chlorku 2,4-dwuchlorofenacylidenu. Używany nadmiar tlenochlorku fosforu – taniego surowca wytwarzanego w dużych ilościach, może być regenerowany prawie całkowicie i ponownie wykorzystywany.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być oczyszczane przez odparowanie lotnych składników pod zmniejszonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze oraz drogą destylacji próżniowej. Związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się z wysoką wydajnością około 90%, o czystości 92–98%. Czystość związków o wzorze 1, określano metodą chromatografii cienkowarstwowej i gazowej, strukturę zaś metodami spektrofotometrii w podczerwieni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i analizy elementarnej.

Sposób wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1 ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. Do kolby szklanej o poj. 250 ml zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr, zabezpieczenie od dostępu wilgoci wprowadza się 30,7 g (0,2 mola) tlenochlorku fosforu, 26,8 g (0,1 mola) bromku 2,4-dwuchlorofenacylu oraz 150 ml toluenu. Zawartość kolby mieszając ochładza się do 0°C i wkrapla 10,1 g (0,1 mola) trójetyloaminy utrzymując wymienioną temperaturę podczas okresu wkraplania. Następnie zawartość kolby miesza się 0,5 godziny w temperaturze 0°C oraz 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną filtruje się, osad chlorowodorku aminy przemywa się 50 ml toluenu i kieruje do regeneracji aminy. Z filtratu oddestylowuje się rozpuszczalnik oraz nadmiar tlenochlorku fosforu ogrzewając filtrat do 60°C i obniżając ciśnienie do 10 mm Hg. Otrzymuje się techniczny dwuchlorek 0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromo-winylofosforylowy w ilości 38,4 g. Następnie w kolbie umieszcza się 19,2 g dwuchlorku

0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromowinylofosforylowego oraz 100 ml toluenu. Do kolby wkrapla się mieszaninę złożoną 2,3 g (0,05 mola) etanolu, 4 g (0,05 mola) pirydyny i 50 ml toluenu utrzymując temperaturę około 10°C. Po wkropleniu mieszaniny zawartość kolby miesza się przez 2 godziny w temperaturze pokojowej po czym odsącza osad przemywając go toluenem. Filtrat przemywa się 100 ml 1-% roztworem kwasu solnego, 50 ml wody 50 ml 2% roztworu węglanu sodu oraz ponownie 50 ml wody. Przemytą warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem sodu i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

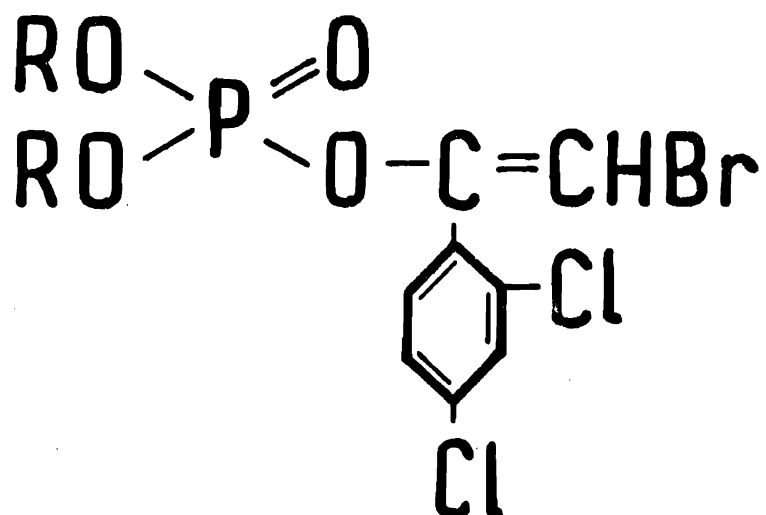
Otrzymuje się 20,1 g surowego produktu, z którego drogą destylacji próżniowej wydziela się 18,3 g fosforanu 0,0-dwuetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromowinyloвого, temperatura wrzenia frakcji 128–131°C/0,001 mm Hg, n_D^{20} – 1,5438.

Przykład II. Do kolby wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i zabezpieczenie od dostępu wilgoci wprowadza się 19,2 g dwuchlorku 0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromowinylofosforylowego otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I oraz 100 ml toluenu. Wkraplając mieszaninę złożoną z 1,6 g (0,05 mola) metanolu, 4 g (0,05 mola) pirydyny i 50 ml toluenu i postępując jak podano w przykładzie I.

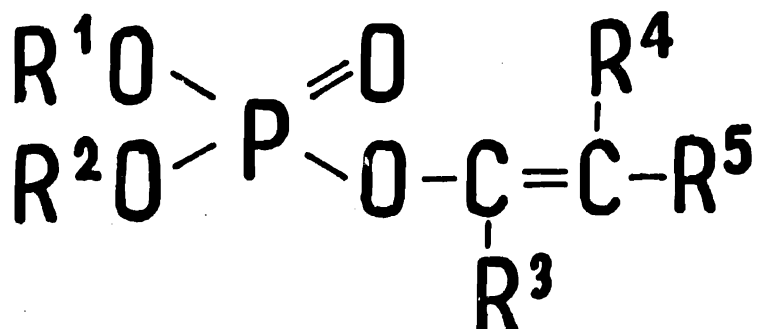
Otrzymuje się 17,0 g fosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromowinyloвого, temperatura wrzenia frakcji 117–120°C/0,001 mm Hg, temperatura topnienia 65–66°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania związków o działaniu owadobójczym, zwłaszcza stonkobójczym, stanowiących fosforany 0,0-dwualkilo-0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromo-winyłowe o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, z n a m i e n n y t y m, że tlenochlorek fosforu kondensuje się z bromkiem 2,4-dwuchlorofenacylu w obecności czynnika zasadowego, po czym otrzymany dwuchlorek 0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-bromowinylo-fosforyłowy estryfikuje się niższym alkoholem alifatycznym w obecności czynnika wiążącego chlorowódor.



wzór 1



wzór 2