



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

264 735

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 57/16

(22) Prihlášené 28 09 87

(21) PV 6923-87.J

(40) Zverejnené 15 11 88

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

MACKO JOZEF ing. CSc., PEZINOK, ŽÁKOVÁ ĽUBOMÍRA ing., ŠENKVICE,
KOPINIČ VLADIMÍR ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby

O-(2-dietylamo-6-metylpyrimidin-4-yl)-O,O-dimetylfosforotioátu

(57) Spôsob výroby O-(2-dietylamo-6-metylpyrimidin-4-yl)-O,O-dimetylfosforotioátu sa rieši novým spôsobom v prostredí zmesného inertného rozpúšťadla. Rozpúšťadlo pozostáva z kombinácie polárneho rozpúšťadla typu ketónov, alkoholov, alebo esterov nižších mastných kyselín a nepolárneho aromatického rozpúšťadla. Uvedená zlúčenina má insekticídne vlastnosti a slúži ako účinná zložka viacerých typov prípravkov (Actellic).

Vynález sa týka spôsobu výroby 0-(2-dietylamino-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioátu. Uvedená zlúčenina má insekticídne účinky.

0-(2-dietylamino-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioát (pirimifos-metyl) patrí do skupiny organofosforových insekticídov a akaricídov vyznačujúcej sa rýchlym účinkom a veľmi nízkou toxicitou pre teplokrvné živočíchy. Voči širokému spektru škodcov má vynikajúci kontaktný a fumigačný účinok so schopnosťou prenikať do rastlinných buniek. Pri používaní v poľnohospodárstve, zeleninárstve, ovocinárstve, pri ochrane okrasných rastlín, v skladoch, v komunálnom sektore a pod., zaraďuje sa do skupiny relatívne bezpečných prípravkov.

Jeho syntéza a vlastnosti boli prvýkrát popísané v anglickom patente č. 1 204 552 (viď aj čs. pat. č. 154 596) a firma ICI Plant Protection Division ho neskôr uviedla na trh v rôznych aplikačných formách pod obchodným názvom ACTELIC.

Príprava 0-(2-dietylamino-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioátu vo vyššie citovanom anglickom patente sa uskutočnila reakciou molove ekvivalentných množstiev 2-dietylamino-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu a 0,0-dimetylchlórphosforotionátu za prítomnosti bezvodého uhličitanu draselného v etylacetáte pri refluxnej teplote a miešania zmesi cez noc. Spracovaním reakčnej zmesi bežným, rutinným spôsobom, získal sa 0-(2-dietylamino-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioát vo výťažku 80 % teórie. V popise vynálezu sa ako alternatívne rozpúšťadlo uvádza ešte možnosť použiť benzén.

Dlhý reakčný čas - cca 10-14 hodín - svedčí o tom, že reakcia za daných podmienok neprebíha uspokojivo, čo je v súlade s radom vynálezov na prípravu obdobných zlúčenín, ktoré na prekonanie tohto nedostatku používajú rôzne katalyzátory s väčším, alebo menším úspechom (viď francúzske pat. č. 1 272 685 a 1 282 891 a americké pat. č. 2 701 259 a 2 784 207).

Teraz sme zistili nový spôsob výroby 0-(2-dietylamino-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioátu reakciou alkalického soli 2-dietylamino-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu s 0,0-dimetylchlórphosforotionátom vyznačený tým, že reakcia sa uskutočňuje v prostredí zmesného inertného rozpúšťadla pozostávajúceho aspoň z jedného polárneho rozpúšťadla zo skupiny ketónov, alkoholov, alebo esterov nižších mastných kyselín a aspoň jedného nepolárneho aromatického rozpúšťadla.

Kombinácia polárneho a nepolárneho rozpúšťadla, ktoré sa vyznačujú odlišnými vlastnosťami, umožňuje dosiahnuť vyšší účinok, ktorý sa pri použití samotného polárneho, alebo nepolárneho rozpúšťadla nedá dosiahnuť. Použitie zmesné rozpúšťadlo urýchľuje reakciu, zvyšuje čistotu, výťažky a znižuje reakčnú teplotu, čím sa dosahuje obdobný účinok, ako pri katalyzovaných reakciách. Tento účinok je nový, v literatúre doposiaľ nepopísaný jav, ktorý sa vo výrobnej praxi zatiaľ nevyužíva.

Kombinácia polárneho a nepolárneho rozpúšťadla umožňuje súčasne zachovať homogenitu kvapalnej fázy aj za prítomnosti vody a to bez negatívnych následkov prejavujúcich sa znižovaním výťažkov, v dôsledku prípadnej hydrolýzy pirimifos-metylu, čo je nový a neočakávaný aspekt navrhovaného postupu a má značný praktický význam. Veľkou výhodou použitia zmesného rozpúšťadla podľa navrhovaného postupu je skutočnosť, že reakčné prostredie je homogénne, bezvodá alkalická soľ 2-dietylamino-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu dá sa dobre pripraviť azeotropickým oddestilovaním vody, pričom vzniklá alkalická soľ 2-dietylamino-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu je v danom prostredí pri refluxnej teplote rozpustená, takže tvorí pravý roztok.

To umožňuje znížiť potrebné množstvo zmesného rozpúšťadla na minimum, čím sa dosiahne niekoľkonásobne vyšší špecifický výkon výrobného zariadenia, než pri doposiaľ známych postupoch.

Ďalšou významnou výhodou navrhnutého postupu prípravy pirimifos-metylu je možnosť efektívne využiť rozpúšťacie teplo prípravy alkalického soli 2-dietylamino-6-metyl-4-hydroxypyri-

midínu a hlavne reakčné teplo vlastnej prípravy pirimifosmetylu, čo vedie k energetickým úsporám v dôsledku nižších nárokov na technicko-hospodárske normy energií.

Vzájomný pomer oboch zvolených typov rozpúšťadiel je možné voliť v širokom rozsahu, od 1:99 až po 99:1. Umožňuje presnú voľbu reakčnej teploty, zabezpečenú refluxom použitého zmesného rozpúšťadla, dá sa ním ovplyvniť reakčný čas, obsah pyrimifos-metylu a vznik nežiadúcich vedľajších produktov. Navrhnutý spôsob otvára cestu k optimalizácii reakčných podmienok, je spoľahlivý a prevádzkovo ľahko realizovateľný.

Navrhovaný spôsob umožňuje použiť pri reakcii 0,0-dimetylchlórforotioát aj vo forme roztoku v inertnom aromatickom rozpúšťadle, čo je z hľadiska výrobnéj praxe dôležité.

Použité rozpúšťadlá je možné bežnými spôsobmi regenerovať, malé množstvá sprievodných nečistôt v použitom rozpúšťadle sa môžu prípadne rozložiť alkalickou hydrolyzou pri zvýšenej teplote, pričom výhodná je skutočnosť, že tieto pri opätovnom použití pri regenerácii nemusia byť bezvodé.

Vyššie uvádzané výhody nového postupu ilustrujú, no neobmedzujú nasledovné príklady, ktoré ale nepredstavujú dosažiteľné optimum:

P r í k l a d 1

Do pollitrovej trojhrdlej banky s guľatým dnom opatrenej teplomerom, miešadlom, azeotropickým nastavcom, spätným chladičom a prikvapkávacím lievikom sa vlialo 250 ml toluénu a navážilo sa 36,9 g 98%-ného 2-dietylamíno-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu a 13,2 g 85%-ného granulovaného KOH. Zmes sa za miešania pri refluxe zahrieva tak dlho, pokiaľ sa uvoľňovala voda, ktorá sa v azeotropickom nastavci oddeľovala, pričom vznikla hustá, ťažko miešateľná suspenzia draselnej soli 2-dietylamíno-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu v toluéne. Obsah banky sa ochladil na 60 °C, pridalo sa 100 ml metylketonu a v miešaní sa pokračovalo pokiaľ nevznikol číry roztok, ku ktorému sa po kvapkách pridalo 34,4 g 98%-ného 0,0-dimetylchlórforotioátu. Zmes sa potom za miešania pri refluxnej teplote 94-95 °C zahrieva po dobu 2 hodín, pričom postupne vypadával v reakcii vzniklý KCl. Potom sa odstavil záchrev a do banky sa vlialo 100 ml studenej vody. Obsah banky sa nechal miešať ešte 10 minút. Po zastavení miešania nechali sa vydeliť po dobu 15 min. dve vrstvy a spodná, vodná vrstva sa odpustila. Organická vrstva obsahujúca pirimifos-metyl sa premyla 100 ml 2%-ným vodným roztokom NaOH a 100 ml vody. Z organickej vrstvy sa oddestiloval za mierneho vákuu pri teplote vodného kúpeľa 70-90 °C použitý metyletylketón a z toluénového roztoku pirimifos-metylu sa toluén vydestiloval azeotropicky vodnou parou. Vlhký pirimifos-metyl sa na vodnom kúpeli pri teplote 75 °C vákuove vysušil. Získalo sa 55,8 g suchého 0-(2-dietylamíno-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioátu o čistote 95,8 %, čo predstavuje 87,6%-ný výťažok teórie.

P r í k l a d 2

Do laboratórnej zostavy podľa príkladu 1 sa vlialo 100 ml toluénu, 100 ml acetónu a za miešania sa vsypalo 36,9 g 98%-ného 2-dietylamíno-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu a 13,2 g 85%-ného granulovaného KOH. Zmes v banke sa miešala pokiaľ nevznikol číry roztok, pričom teplota vystúpila na 35 °C. Z prikvapkávacieho lievika sa potom tenkým prúdom pridalo 34,4 g 98%-ného 0,0-dimetyldichlórforotioátu, pričom teplota vystúpila na 55-60 °C. Obsah banky sa potom za miešania 6 hod. refluxoval pri teplote 74 °C.

Ďalším postupom podľa príkladu 1 získalo sa 52,4 g suchého 0-(2-dietylamíno-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioátu o čistote 96,2 %, čo predstavuje 82,6%-ný výťažok teórie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 0-(2-dietylamiño-6-metylpyrimidin-4-yl)-0,0-dimetylfosforotioátu reakciou alkalickéj soli 2-dietylamiño-6-metyl-4-hydroxypyrimidínu s 0,0-dimetylchlôrfosfotioátom vyznačený tým, že reakcia sa uskutočňuje v prostredí zmesného inertného rozpúšťadla pozostávajúceho aspoň z jedného polárneho rozpúšťadla zo skupiny ketónov, alkoholov alebo esterov nižších mastných kyselín a aspoň jedného nepolárneho aromatického rozpúšťadla.