



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. VI. 1966 (P 115 012)

Pierwszeństwo: 09. VI. 1965 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30. X. 1970

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 f, 9/16

UKD

Współtwórcy wynalazku: Otto Scherer, Gerhard Stähler

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst A. G. vormals Meister Lucius u.
Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Republika
Federalna)

Sposób wytwarzania estrów kwasu dwutiofosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasu dwutiofosforowego o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, przy czym w przypadku gdy $n=1$, atom chloru znajduje się w położeniu 5 lub 6 pierścienia benzoksazolowego, a w przypadku gdy $n=2$, atomy chloru znajdują się w położeniach 5 i 7 pierścienia benzoksazolowego.

Według brytyjskiego opisu patentowego nr 819850 znany jest sposób wytwarzania analogicznych estrów kwasu fosforowego lub tiofosforowego, niepodstawionych jednak w pierścieniu benzenowym, takich jak 2—0, 0-dwuetylodwutiofosforylometylobenzoksazol.

Nowe związki podstawione atomami chloru w pierścieniu benzenowym otrzymane sposobem według wynalazku wykazują dobre działanie owadobójcze, roztoczobójcze i grzybobójcze, a wyróżniają się szczególnie niską toksycznością dla organizmów ciepłokrwistych, co pozwala na stosowanie ich do zwalczania szkodników w domu i zabudowaniach gospodarskich i do zwalczania pasożytów zewnętrznych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że sole kwasu dwuetylodwutiofosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym B oznacza atom metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, grupę amonową lub rodnik zasady organicznej, poddaje się reakcji z benzoksazolem o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom chlorowca lub grupę kwa-

2

su sulfonowego, a n posiada wyżej podane znaczenie, korzystnie w środowisku organicznego rozpuszczalnika obojętnego wobec reagentów, w temperaturze 20° — 100°C .

2-chlorowcometylobenzoksazole i estry kwasu sulfonowego odpowiednich 2-hydroksymetylobenzoksazoli, stosowane jako związki wyjściowe nie są dotychczas opisane w literaturze.

Nowe związki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują korzystniejsze działanie jako środki szkodnikobójcze niż związki otrzymywane według brytyjskiego opisu patentowego nr 819850.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 45 g soli potasowej kwasu 0,0-dwuetylodwutiofosforowego i 41 g 2-chlorometylo-5-chlorobenzoksazolu, o temperaturze topnienia 54° — 55°C , w 150 ml etanolu ogrzewa się do wrzenia w ciągu 15 minut pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsadza się pod próżnią wytrącony chlorek potasowy. Po oddestylowaniu etanolu z przesączu otrzymuje się 64 g 2-0,0-dwuetylodwutiofosforylometylo-5-chlorobenzoksazolu pod postacią brunatnego oleju.

Wyniki analizy dla $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClNO}_3\text{PS}_2$

obliczono: 4,0% N

8,8% P

znaleziono: 4,1/4,2% N

8,7/8,8% P

2-chlorometylo-5-chloro-benzoksazol, stosowany jako produkt wyjściowy, można otrzymać w następujący sposób:

66 g 2-chloroacetamino-4-chlorofenolu razem z 0,5 g chlorku cynkowego w 300 ml o-dwuchlorobenzenu ogrzewa się w ciągu pół godziny, oddestylowując powoli o-dwuchlorobenzen aż przestanie destylować woda razem z o-dwuchlorobenzenem. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wytrząsa się roztwór z wodą i oddziela warstwę wodną. Z roztworu oddestylowuje się pod próżnią o-dwuchlorobenzen. Pozostałość o temperaturze krzepnięcia około 47°C przekrystalizowuje się z metanolu. Otrzymuje się w ten sposób 56 g 2-chlorometylo-5-chlorobenzoksazolu o temperaturze topnienia 54°—55°C.

Przykład II. 45 g soli potasowej kwasu 0,0-dwuetyłodwutiofosforowego i 41 g 2-chlorometylo-6-chlorobenzoksazolu o temperaturze topnienia 58—59°C, w 150 ml etanolu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 minut. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsącza się pod próżnią wytrącony chlorek potasowy. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z przesączu otrzymuje się 63 g 2-0,0-dwuetyłodwutiofosforylometylo-6-chlorobenzoksazolu pod postacią brunatnego oleju.

Wyniki analizy dla $C_{12}H_{15}ClNO_3PS_2$

Obliczono: 4,0% N

8,8% P

Znaleziono: 4,0% N

8,8% P

Stosowany jako produkt wyjściowy 2-chlorometylo-6-chlorobenzoksazol otrzymuje się z 2-chloroacetamido-5-chlorofenolu w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład III. Zawiesinę 42 g soli amonowej kwasu 0,0-dwuetyłodwutiofosforowego w roztworze 48 g 2-chlorometylo-5,7-dwuchlorobenzoksazolu (o temperaturze topnienia 63°—64°C) w 50 g ksylenu ogrzewa się do temperatury 70°C i dodaje do niej 10 ml etanolu. Temperatura wzrasta do 95°C i utrzymuje się ją za pomocą ogrzewania w ciągu 5 minut w zakresie 90°—100°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wytrząsa się mieszaninę reakcyjną dwukrotnie, biorąc po 200 ml wody. Oddzielony roztwór ksylenu miesza się z 5 g ziemi okrzemkowej i odsącza pod próżnią. Po oddestylowaniu ksylenu z przesączu pod ciśnieniem 10—30 torów otrzymuje się 70 g 2-0,0-dwuetyłodwutiofosforylometylo-5,7-dwuchlorobenzoksazolu pod postacią żółtego oleju, który krzepnie w temperaturze 22°—24°C.

Wyniki analizy dla $C_{12}H_{14}Cl_2NO_3PS_2$

Obliczono: 8,2% P

18,9% Cl

Znaleziono: 7,9% P

18,6% Cl

Stosowany jako produkt wyjściowy 2-chlorometylo-5,7-dwuchlorobenzoksazol otrzymuje się z 2-chloroacetamido-4,6-dwuchlorobenzoksazolu w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład IV. 34 g p-toluenosulfonianu 2-hydroksymetylo-5-chlorobenzoksazolu i 22 g soli potasowej kwasu 0,0-dwuetyłodwutiofosforowego w 150 ml acetonu gotuje się w ciągu 15 minut. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej i dodaniu 200 ml chlorku metylenu mieszaninę reakcyjną wytrząsa się dwukrotnie, biorąc po 300 ml wody. Roztwór chlorku metylenu suszy się za pomocą bezwodnego siarczanu sodowego. Po oddestylowaniu chlorku metylenu otrzymuje się 20 g 2-0,0-dwuetylo-dwutiofosforylometylo-5-chlorobenzoksazolu pod postacią brunatnego oleju.

Wyniki analizy dla $C_{12}H_{15}ClNO_3PS_2$

Obliczono: 4,0% N

8,8% P

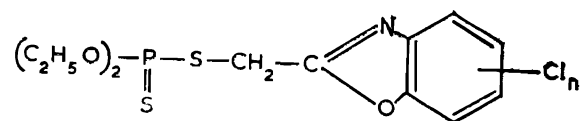
Znaleziono: 3,8% N

8,9% P

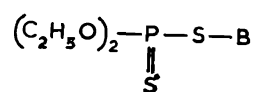
Stosowany jako produkt wyjściowy p-toluenosulfonian 2-hydroksymetylo-5-chlorobenzoksazolu topi się w temperaturze 102°C. 2-hydroksymetylo-5-chlorobenzoksazol o temperaturze topnienia 68°—70°C otrzymuje się przez zmydlenie 2-acetoksymetylo-5-chlorobenzoksazolu, który powstaje w reakcji 2-chlorometylo-5-chlorobenzoksazolu z octanem sodowym.

Zastrzeżenie patentowe

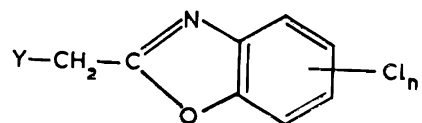
Sposób wytwarzania estrów kwasu dwutiofosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, przy czym w przypadku gdy $n=1$, atom chloru znajduje się w położeniu 5 lub 6 pierścienia benzoksazolowego, a w przypadku gdy $n=2$, atomy chloru znajdują się w położeniu 5 i 7 pierścienia benzoksazolowego, **znamienny tym**, że sole kwasu dwuetyłodwutiofosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym B oznacza atom metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, grupę amonową lub rodnik zasady organicznej, poddaje się reakcji z benzoksazolem o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom chlorowca lub grupę kwasu sulfonowego, a n posiada wyżej podane znaczenie, korzystnie w środowisku organicznego rozpuszczalnika obojętnego wobec reagentów w temperaturze 20°—100°C.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3