



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.XI.1960 (P 101 773)

Pierwszeństwo: 04.X.1960 Włochy

Opublikowano: 30.I.1969

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 f 9/16

UKD

Współtwórcy wynalazku: Cesare Augusto Peri, Giorgi Rosse, Gionnantonio Nichieli

Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania estrów fosforowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych estrów fosforowych, a mianowicie estrów kwasu alfa — dwualkilotio-(dwutio) — fosforylo — alfa — fenylooctowego z cyjanohydryną o wzorze ogólnym 1, w którym R' i R'' oznaczają grupę metylową albo grupę etylową, przy czym R' ma inne znaczenie niż R'', R₁ i R₂ oznaczają atom wodoru, grupę metylową lub grupę etylową.

Stwierdzono, że związki te odznaczają się szczególną aktywnością owadobójczą, zwłaszcza wobec moli i ich jaj.

Związki o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję związku metalu z kwasem 0,0 — dwualkilotio (lub dwutio) fosforowym, o wzorze 2, w którym R', R'' mają wyżej podane znaczenie, a Me oznacza sól lub potas z estrem kwasu alfa — chlorowco — alfa — fenylooctowego z cyjanohydryną o wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chloru, bromu lub jodu, a R₁, R₂ mają wyżej podane znaczenie, według podanego na rysunku schematu.

Reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika, który rozpuszcza jeden z reagentów lub obydwu. Ketony, a zwłaszcza aceton, są szczególnie odpowiednimi rozpuszczalnikami.

Reagenty stosuje się w ilościach stechiometrycznych. Korzystnie jednak stosuje się nadmiar dwualkilotiofosforanu metalu. Reakcję, która przebiega nawet w temperaturze pokojowej, można przyspieszyć przez ogrzewanie do temperatury 50—60°C.

Utworzony jako produkt uboczny haloidek meta-

2

lu usuwa się albo przez odsączenie lub przez dodanie wody, w której sól nieorganiczna rozpuszcza się przy jednoczesnym wytrąceniu pożądanego produktu.

5 Estrы fosforowe o wzorze ogólnym 1 są oleistymi, niezabarwionymi lub jasno — żółtymi cieczami, prawie nierozpuszczalnymi w wodzie, lecz rozpuszczającymi się w alkoholu, benzynie, acetonie, dioksanie i w innych organicznych rozpuszczalnikach, z wyjątkiem alifatycznych węglowodorów.

10 Związki otrzymane sposobem według wynalazku można rozcieńczać za pomocą nośników stałych, ciekłych lub półstałych (czynniki zwilżające, klejące, dyspergujące). Emulgatory mogą być dodawane w postaci pasty. Można je również stosować do odymiania lub jako aerozole.

15 Mogą być również mieszane z innymi związkami o działaniu owadobójczym takimi jak estrы fosforowe, dwuchlorodwufenylo — trójkloroetan, izomer heksachlorocykloheksanu, oktachloro — 4,7 — metano — tetrahydroindan itd.

20 Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady nie ograniczając jego zakresu.

25 Przykład I. 28,2 g estru — alfa — bromofenylooctowego acetonocyjanohydryny i 23 g 0 — metylo — 0 — etylo — dwutiofosforanu potasowego miesza się w obecności 150 ml acetonu. Reakcja jest egzotermiczna, przy czym tworzy się KBr.

30 Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut, po czym oziębia się i usuwa sól

nieorganiczną przez odsączenie. Roztwór acetonowy stęży się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość traktuje 50 ml chlorku metylenu i przemywa 3 razy wodą po 60 ml każdorazowo.

Po osuszeniu nad CaCl_2 rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymana pozostałość w ilości 31,5 g w postaci jasno-czerwonego oleju po pewnym czasie zestala się prawie zupełnie. Produkt przekrystalizowany w metanolu topnieje w temperaturze 52—53,5°C. Otrzymany produkt składa się głównie z estru kwasu alfa — (0-metylo-0-etylo-dwutiofosforylo) -fenylooctowego i acetonocyjanohydrazyny, o wzorze 4. P wyliczone: 8,29%, P' znalezione = 8,28—8,23%.

Przykład II. 26,8 g estru kwasu alfa — bromofenylooctowego i acetalocyjanohydryny i 23 g 0-metylo-0-etylodwutiofosforanu potasowego miesza się w 150 ml acetonu. Prowadząc operacje zasadniczo jak w przykładzie I, otrzymuje się 30 g czerwonego oleju, $D_4^{20} = 1,327$ i $n_D^{20} = 1,5503$. Składa się on głównie z estru kwasu alfa — (0-metylo-0-etylodwutiofosforylo)- alfa-fenylooctowego i acetalocyjanohydryny o wzorze 5. P wyliczone = 8,62%, P znalezione = 8,58—8,62%.

Przykład III. 29,6 g estru kwasu bromofenylooctowego i metyloetyloketocyjanohydryny oraz 23 g 0-metylo-0-etylodwutiofosforanu potasowego miesza się w 150 ml acetonu. Prowadząc operacje zasadniczo jak w przykładzie I, otrzymuje się 33 g czerwonego oleju o $D_4^{20} = 1,189$ i $n_D^{20} = 1,5379$. Składa się on głównie z estru kwasu alfa -(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo) -alfa-fenylooctowego i metyloetyloketocyjanohydryny, o wzorze 6. P wyliczone: 7,99%, P znalezione: 7,96 — 7,99%.

Przykład IV. 25,4 g estru kwasu alfa-bromofenylooctowego i formalocyjanohydryny oraz 23 g 0-metylo-0-etylodwutiofosforanu potasowego miesza się w 100 ml acetonu. Prowadząc operacje jak w przykładzie I, otrzymuje się 34 g czerwonego oleju, o $D_4^{25} = 1,259$ i $n_D^{20} = 1,5520$.

Składa się on głównie z estru kwasu alfa -(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo) — alfa - fenylooctowego i formalocyjanohydryny o wzorze 7. P wyliczone: 8,97%; P znalezione: 9,58%.

Przykład V. Mieszaną populację Tetranychus Telarius w różnych stadiach rozwoju, znajdującą się na liściach fasoli, traktowano odpowiednio zestawionymi zawiesinami wodnymi związków poddawanych badaniom. W 24 godziny po traktowaniu oznaczono przeciętny procent śmiertelności.

Związek	Stężenie substancji czynnej (części na tysiąc)	Śmiertelność %	LD 95 stężenie substancji czynnej (części na tysiąc)
ester kwasu alfa-(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo (-alfa-fenylooctowego i acetonocyjanohydryny	1,00 0,50 0,25 0,125	100 93 43 3	0,53

Związek	Stężenie substancji czynnej (części na tysiąc)	Śmiertelność %	LD 95 stężenie substancji czynnej (części na tysiąc)
ester kwasu alfa-(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo (-alfa-fenylooctowego i metyloetyloketocyjanohydryny	1,000 0,500 0,250	100 92 58	0,6
ester kwasu alfa-(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo (-alfa-fenylooctowego i formalocyjanohydryny	100,0 50,0 25,0	100 96 63	48

Przykład VI. Jaja Tetranychus telarius złożone na młodych roślinach fasoli traktowano w standardowych warunkach wodną zawiesiną, związków poddawanych badaniom.

W 6 dni po traktowaniu przeprowadzono badanie stereomikroskopowe i otrzymano następujące wyniki:

Związek	Stężenie substancji czynnej (części na tysiąc)	Jaja nie otworzone	LD 95 (stężenie substancji czynnej części na tysiąc)
ester kwasu alfa-(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo (-alfa-fenylooctowego i acetonocyjanohydryny	1000 500 250 125 62 31 16 8	100 97 93 90 75 65 38 12	23
ester kwasu alfa-(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo)-fenylooctowego i acetalocyjanohydryny	1000 100	11 0	1000
ester kwasu alfa-(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo)-alfa-fenylooctowego i metyloetylocyjano-hydryny	400,0 200,0 100,0 50,0 25,0 12,5	99 95 97 66 47 23	29
ester kwasu alfa-(0-metylo-0-etylodwutiofosforylo)-alfa-fenylooctowego i formalocyjanohydryny	1000	4	1000

Przykład VII. Musca domestica. Pięciopniowe dorosłe muchy samice poddano badaniu stosując lokalnie za pomocą mikrostrzykawki roztwory ace-

tonowe badanych związków. Otrzymano następujące wyniki po 20 godzinach.

Związek	Dawka γ/mucha	% śmiertel- ności po 20 godzinach	DL 50 γ/mucha
ester kwasu alfa-(0-metylo- 0-etylodwutiofosforylo-alfa- fenylooctowego i metyloety- lo-ketocyjanohydryny	2,66 2,00 1,50 1,12 0,84	100 98 85 61 25	1,03
(przykład III)	*	*	*
ester kwasu alfa-(0-metylo- etylodwutiofosforylo-alfa-fe- nylooctowego i formalocyja- nohydryny	1,060 0,800 0,600 0,450 0,337	100 89 67 29 10	0,52
(przykład IV)			

Przykład VIII. *Aphis fabae*. Owady hodowa-
no na roślinach fasoli w sztucznym świetle w stan-
dardowych warunkach. Populację aphides opylano
odpowiednio zestawionymi wodnymi zawiesinami
badanych związków. Otrzymano następujące wy-
niki:

Związek	Stężenie substancji czynnej (części na tysiąc)	% śmiertelności po 24 godzinach	LD ₅₀ Części na tysiąc
ester kwasu alfa-(0-metylo- 0-etylodwutiofosforylo (-alfa- fenylooctowego i acetonocy- janohydryny	100,0 50,0 25,0 12,5 6,2	100 88 58 32 10	78

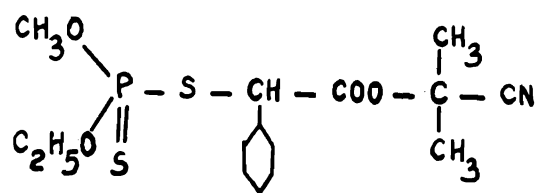
Związek	Stężenie substancji czynnej (części na tysiąc)	% śmiertelności po 24 godzinach	LD ₅₀ Części na tysiąc
ester kwasu alfa-(0-metylo- 0-etylodwutiofosforylo)- alfa-fenylooctowego i aceta- locyjanohydryny	1000 500	70 10	1000
ester kwasu alfa-(0-metylo- 0-etylodwutiofosforylo)-alfa- fenylooctowego i metyloety- locyjanohydryny	400 200 100 50	99 89 49 11	260
ester kwasu alfa-(0-metylo- 0-etylodwutiofosforylo)-alfa- fenylooctowego i formalocy- janohydryny (przykład IV)	100,0 50,0 25,0 12,5	100 98 72 17	42

Zastrzeżenie patentowe

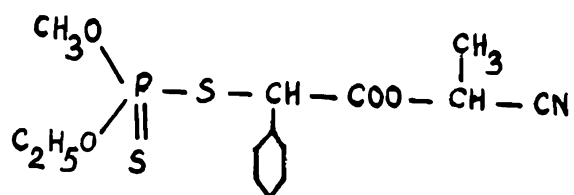
Sposób wytwarzania estrów fosforowych, o wzo-
rze ogólnym 1, w którym R' i R'' oznacza grupę
metylową lub etylową, przy czym R' ma inne zna-
czenie niż R'', R₁ i R₂ oznaczają atom wodoru, gru-
pę metylową lub etylową, **znamienny tym**, że zwią-
zek metalu alkalicznego z kwasem 0,0 — dwualkilo-
tiofosforowym o wzorze 2, w którym R' i R'' mają
wyżej podane znaczenie, a Me oznacza Na lub K
wprowadza się w reakcję z estrem kwasu alfa —
chlorowco — alfa — arylooctowego i cyjanohydry-
ny, o wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chlo-
ru, bromu lub jodu, a R₁ i R₂ mają wyżej podane
znaczenie, przy czym reakcja zachodzi korzystnie
w obecności rozpuszczalnika, w którym rozpuszcza-
ją się obydwie reagenty, w temperaturze 10—60°C,
utworzony haloidek metalu usuwa się po zakończo-
nej reakcji przez odsączenie lub przez dodanie wo-
dy, w której sól ta rozpuszcza się, a wytrącony
związek o wzorze 1 oddziela się.



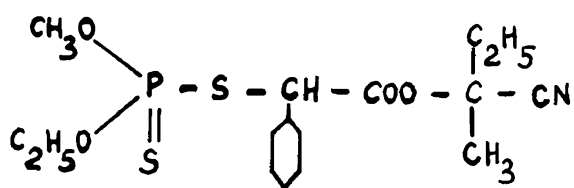
Dokonano dwóch poprawek



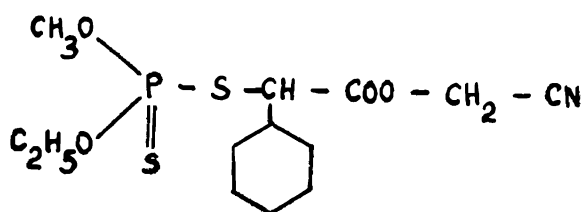
Wzór 4



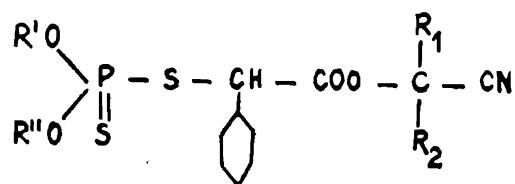
Wzór 5



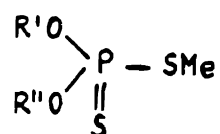
Wzór 6



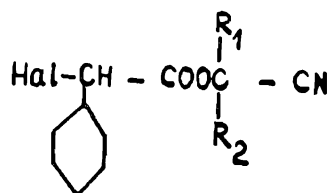
Wzór 7



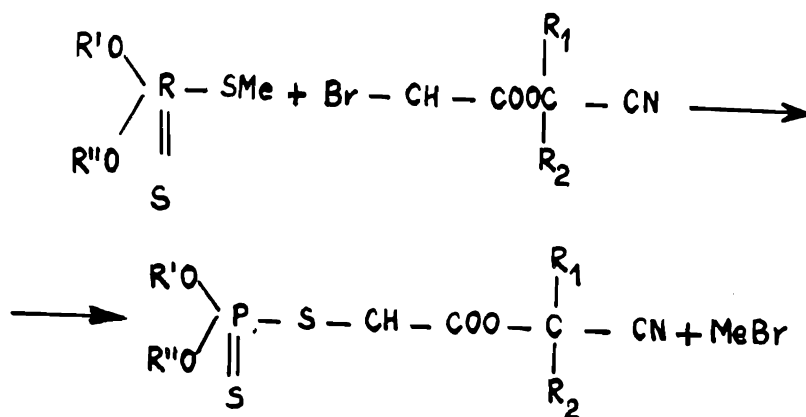
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Schemat