



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.11.1967 (P. 128643)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.12.1972

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 12o,23/03

MKP C07f 9/00

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Richard Sehring, Wolfgang Buck

Uprawniony z patentu: C.H. Boehringer Sohn, Ingelheim (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu tionofosforowego lub tionofosfonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasu tionofosforowego lub tionofosfonowego o wzorze podanym na rysunku, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R_2 oznacza grupę metoksyłową albo etoksyłową, grupę alkilową 1—3 atomach węgla albo resztę fenyłową, a R_3 resztę alkilową o 1—3 atomach węgla. Związki te wykazują działanie owadobójcze.

Z opisu patentowego RFN nr 1 116 656 znany jest sposób wytwarzania estrów kwasu tionofosforowego przez reakcję podstawionych związków hydroksyarylowych z odpowiednimi halogenkami kwasu 0,0-dwualkilotionofosforowego w obecności środka wiążącego kwas.

Związki omówione w opisie patentowym RFN nr 1 116 656 odznaczają się aktywnością owadobójczą. Estry kwasu tionofosforowego otrzymywane sposobem według wynalazku wprawdzie odpowiadają wzorowi ogólnemu związków opisanych w opisie patentowym RFN nr 1 116 656, jednakże nie zostały w opisie tym bezpośrednio scharakteryzowane ani pod względem właściwości fizyko-chemicznych ani ich działania owadobójczego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że te estry kwasu tionofosforowego wykazują nieoczekiwane właściwości w stosunku do związków opisanych w opisie patentowym RFN nr 1 116 656, a mianowicie wykazują one aktywność owadobójczą oraz rozczobójczą znacznie wyższą od związków znanych z

2

wyżej wymienionego opisu patentowego. Wyjaśniają to niżej przytoczone dane porównawcze dotyczące przedstawicieli związków znanych i związków otrzymywanych sposobem według wynalazku.

1. Związki znane z opisu patentowego RFN nr 1 116 656:

I. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(4-metylmerkapt-3-metylofenylu),

II. Tionofosforan 0,0-dwuetylo-0-(4-metylmerkapt-3-metylofenylu),

III. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(4-metylmerkapt-3-chlorofenylu),

IV. Tionofosforan 0,0-dwuetylo-0-(4-metylmerkapt-3-chlorofenylu).

2. Związki otrzymywane sposobem według wynalazku:

V. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylo-merkaptofenylu),

VI. Tionofosforan 0,0-dwuetylo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylo-merkaptofenylu),

VII. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2,5-dwuchloro-4-izopropylmerkaptofenylu).

Badania aktywności prowadzono stosując substancje czynne w postaci emulsji otrzymanej z koncentratów emulsyjnych o następującym składzie:

20% wagowych substancji czynnej

20% wagowych naftalenosulfonianu sodowego

60% wagowych cykloheksanonu

przez rozcieńczenie wodą.

Rośliny fasoli (*vicia faba*) zaatakowane przez mszyce (*aphis fabae*) lub przędziorki (*tetranychus urtica*) traktowano emulsją o określonym każdorazowo stężeniu. Po 24 godzinach obliczano ile szkodników padło.

W niżej podanych tablicach przytoczono wyniki badań aktywności szkodnikobójczej związków, otrzymywanych sposobem według wynalazku oraz dla porównania związków znanych z opisu patentowego RFN.

ED₅₀, ED₉₀, ED₉₅ i ED₉₉ stanowią dawki w ppm (części na milion) potrzebne dla 50%, 90%, 95% i 99% wyniszczenia szkodników.

Tablica 1
Działanie przeciw mszycom

Związek	ED ₅₀ (ppm)	ED ₉₀ (ppm)	ED ₉₉ (ppm)
V	1,0	8,0	—
VI	0,9	4,3	—
I (znany)	3,3	9,7	>20

Tablica 2
Działanie przeciw przędziorkom

Związek	ED ₅₀ (ppm)	ED ₉₀ (ppm)	ED ₉₉ (ppm)
VI	0,9	1,2	3,6
VII	1,5	5,8	—
I (znany)	1,95	6,8	11,3

Z opisu patentowego RFN nr 1 116 656 wynika, że najaktywniejszym jest związek IV, (przy stężeniu substancji czynnej 0,01% otrzymuje się 100% wyniszczenia mszyc). Z tego względu użyto go jako substancję porównawczą. Tablica 3 przedstawia wyniki przeprowadzonych badań.

Tablica 3
Działanie przeciw mszycom

Związek	Stężenie badanych związków	Wyniszczenie mszyc
V	0,005%	100%
	0,0005%	97%
	0,0001%	80%
VI	0,005%	100%
	0,0005%	98%
	0,0001%	87%
IV (znany)	0,01	100%
	0,001	50%

Z danych przytoczonych w tablicy 3 wynika w sposób oczywisty wyższość aktywności związków otrzymywanych sposobem według wynalazku nad

aktywnością najaktywniejszego związku znanego z opisu patentowego RFN.

Działanie wobec much domowych i pluskiew badano stosując badaną substancję czynną w postaci emulsji otrzymanej z koncentratu emulsyjnego o wyżej podanym składzie. Badania prowadzono w zamkniętym naczyniu. Wyniki podane są w tablicy 4 i 5.

Tablica 4
Działanie przeciw muchom domowym

Związek	ED ₉₅ (ppm) (po 60 minutach)
V	0,003
VI	0,003
I (znany)	0,008

Tablica 5
Działanie przeciw pluskwoom

Związek	ED ₉₅ (ppm) (po 1 dniu)
V	0,001
I (znany)	0,006

Z wyżej podanych zestawień danych porównawczych wynika, że aktywność owadobójcza związków otrzymywanych sposobem środka według wynalazku przewyższa znacznie aktywność związków znanych z opisu patentowego RFN nr 1 116 656.

Tak wysoka aktywność związków wytwarzanych sposobem według wynalazku jest zupełnie nieoczekiwana i w świetle właściwości związków w zbliżonej budowie znanych z opisu patentowego RFN nr 1 116 656 była absolutnie nie do przewidzenia, zwłaszcza że związki te wykazują szczególnie wysoką aktywność wobec przędziorków odpornych na działanie związków znanych.

W tym stanie rzeczy estry kwasu tiofosforowego należy uważać za nowe związki.

Sposobem według wynalazku nowe związki o wzorze podanym na rysunku wytwarza się przez reakcję 2,5-dwuchloro-4-alkilomerkaptofenolu z chlorem kwasu 0,0-dwualkilotionofosforowego lub z chlorkiem kwasu 0-alkilo-alkilo- albo 0-alkilofenyltiofosfonowego, ewentualnie w podwyższonej temperaturze. Fenol stosuje się korzystnie w postaci soli metalu alkalicznego albo amonowej.

Związki o wzorze podanym na rysunku odznaczają się wysoką aktywnością owadobójczą i roztoczobójczą i w postaci preparatów wytwarzanych w znany sposób zawierających środki pomocnicze i nośniki, znajdują zastosowanie jako środki do zwalczania szkodników.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Tionofosforan 0,0-dwuetylowo-2,5-dwuchloro-4-metylomerkaptofenylowy).

Do mieszaniny 209 g 2,5-dwuchloro-4-metylomerkaptofenolu (1 mol) i 40 g wodorotlenku sodowego w 150 ml wody wkrapla się powoli w temperaturze 60°C 188 g chlorku kwasu 0,0-dwuetylotionofosforowego (1,1 mola). Mieszaninę reakcyjną miesza się przez 3 godziny w temperaturze 60°C, po czym dodaje 100 ml 2n NaOH. Po oziębieniu oddziela się fazę wodną i wytrząsa z toluenem, połączone fazy organiczne suszy się siarczanem sodowym. Otrzymuje się 332 g = 92% teoretycznej wydajności tionofosforanu 0,0-dwuetylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenylo-wego) o temperaturze wrzenia 150—151°C pod ciśnieniem 0,001 mm Hg.

Przykład II. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenylo-owy).

W analogiczny sposób otrzymuje się tionofosforan 0,0-dwumetylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenylo-owy), temperatura wrzenia pod ciśnieniem 0,001 mm Hg 139—140°C, przez reakcję 2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenolu z chlorkiem kwasu 0,0-dwumetylotionofosforowego w wodzie.

Wydajność 304 g (91% wydajności teoretycznej).

Przykład III. Metylotionofosfonian 0-n-propylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenylo-owy).

10 g 2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenolu (0,043 mola) rozpuszcza się w roztworze 1,92 g sody kaustycznej (0,048 mola) w 8 ml wody w temperaturze 50°C. Miesząc wkrapla się 8,3 g chlorku n-propylowego estru kwasu metylotionofosforowego (0,048 mola). Wsad miesza się przez 4 godziny w temperaturze 60°C, po czym oziębia się i ekstrahuje wytrącony olej 50 ml eteru. Roztwór wytrząsa się z 1n ługiem sodowym i z wodą. Po zateżeniu uwalnia się pozostałość od lotnych składników w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 0,1 mm Hg. Otrzymuje się 12,2 g (wydajność = 73,5%) wydajności teoretycznej metylotionofosfonianu 0-n-propylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylo-

merkaptotofenylo-owego) w postaci słabo zabarwionego czerwonego oleju.

Analogicznie jak w opisanym wyżej przykładzie otrzymuje się następujące związki:

5 Etylotionofosfonian 0-etylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenylo-owy), żółtawy olej, który krzepnie po dłuższym staniu i topnieje w temperaturze 44—45°C wydajność 74% wydajności teoretycznej.

10 Fenylotionofosfonian 0-etylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenylo-owy), temperatura topnienia 92—94°C, wydajność 56,8% wydajności teoretycznej.

15 Etylotionofosfonian 0-metylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-metylomerktotofenylo-owy), temperatura topnienia 64—65°C, wydajność 73,4% wydajności teoretycznej.

20 Tionofosforan 0,0-dwuetylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-izopropylomerktotofenylo-owy), jasnożółty olej o współczynniku załamania $n_D^{20} = 1,573$ wydajność 92% wydajności teoretycznej.

25 Tionofosforan 0,0-dwuetylowo-0-(2,5-dwuchloro-4-n-butylomerktotofenylo-owy), jasnożółty olej o współczynniku załamania $n_D^{20} = 1,562$ wydajność 90% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu tionofosforowego lub tionofosfonowego o wzorze podanym na rysunku, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R_2 oznacza grupę metoksyłową lub etoksyłową, grupę alkilową o 1—3 atomach węgla lub grupę fenyłową, a R_3 oznacza grupę alkilową o 1—3 atomach węgla, 35
znamienny tym, że 2,5-dwuchloro-4-alkilomerktotofenol, korzystnie w postaci soli metalu alkalicznego lub soli amonowej wprowadza się w reakcję z chlorkiem kwasu 0,0-dwualkilotionofosforowego lub z chlorkiem kwasu 0-alkilo-alkilo- albo 0-alki-
40 lofenylotiofosfonowego, ewentualnie w podwyższonej temperaturze.

