



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

215478

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 19 01 81

(21) (PV 336-81)

(40) Zverejnené 30 10 81

(45) Vydané 01 01 85

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/165

(75)

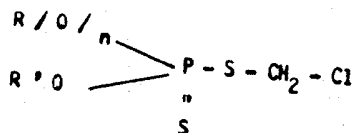
Autor vynálezu

KONEČNÝ VÁCLAV, RNDr. ČSc., BRATISLAVA, WOLFSHÖRNDLOVÁ
JOZEFÍNA ing., PEZINOK, BYSTRICKÝ LUBOMÍR ing., TRNAVA

(54) Spôsob prípravy S-chlórmetylesterov-0,0-dialkylditiofosforečnej kyseliny

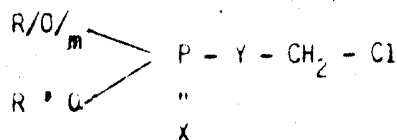
Predmetom vynálezu je spôsob prípravy S-chlórmetylesterov-0,0-dialkylditiofosforečnej kyseliny. Uvedené zlúčeniny sú účinné ako pôdny insekticíd.

Z literatúry sú známe S-chlórmetylestery ditiofosforečných kyselín všeobecného vzorca I



v ktorom R a R' znamenajú alkyly s 1 až 4 atómami uhlíka, n znamená 0, alebo 1, účinné ako insekticidy. Pripravujú sa reakciou brómchlórmetánu s draselnou soľou ditiofosforečnej resp. ditiofosfónovej kyseliny v prostredí metyletylketónu, alebo acetónu počas 5 až 7 h, pričom brómchlórmetán sa používa v 100%-nom nadbytku, výťažok sa dosahuje 60 až 80 % (Austr. pat. 432.101).

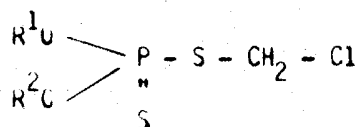
Známe sú tiež insekticídne účinné S-chlórmetylestery tio- a ditiofosforečných kyselín všeobecného vzorca II



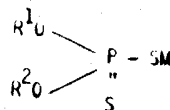
v ktorom R a R' znamenajú alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, X a Y znamenajú kyslík, alebo síru a m znamená 0 alebo 1. Tieto sa pripravujú z príslušných solí organofosforových kyselín s brómchlórmetánom v prostredí ketónu, pričom brómchlórmetán sa používa v 100%-nom nadbytku s výťažkom 50 až 80 % (U.S. pat. 3,896.219; DOS 1,925.468).

Tiež sú ako pôdne insekticidy známe S-chlórmetyl 0,0-dialkylditiofosfáty, ktoré je možné pripraviť reakciou brómchlórmetánu s draselnou soľou ditiofosforečnej kyseliny v nadbytku brómchlórmetánu pri teplote 60 °C počas 24 h, pričom sa dosiahne výťažok 60 %, podobne je možné reakciu uskutočniť v prostredí metylalkoholu za prítomnosti jodidu sodného ako katalyzátora s výťažkom 71 % (NSR pat. 1.015.794).

Teraz sa zistil nový spôsob prípravy S-chlórmetylesterov 0,0-dialkylditiofosforečnej kyseliny všeobecného vzorca III

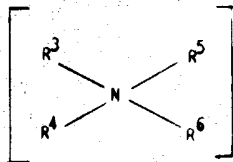


v ktorom R¹ a R² znamenajú rovnaký alebo rôzny alkyl s 2 až 4 atómami uhlíka, reakciou brómchlórmetánu s 0,0-dialkylditiofosforečnou kyselinou, alebo jej soľami, všeobecného vzorca IV



kde M znamená vodík, amónium, alkalický kov, najmä sodík alebo draslík, R^1 a R^2 majú už uvedený význam, prebiehajúcou s výhodou za použitia nadbytku brómchlórmetánu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutočňuje vo vodnom prostredí za prítomnosti katalyzátora zo skupiny kvartérnych amóniových solí všeobecného vzorca V



v ktorom R^3 , R^4 a R^5 znamenajú alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R^6 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, benzyl, R^3 a R^4 môžu spolu s dusíkom kvartérnej amóniovej soli vytvárať heterocyklický kruh 5 až 6 člankový, v ktorom môže byť kyslík ako ďalší heteroatóm, Y znamená halogén zo skupiny Cl, Br, I, v množstve 1 až 10 % molárnych, pričom reakcia prebieha pri teplote 20 °C až pri teplote refluxu reakčnej zmesi.

Príprava S-chlórmetylesterov-0,0-dialkylditiofosforečnej kyseliny spôsobom podľa vynálezu má oproti doteraz známemu spôsobu výhodu v tom, že sa dosahujú podstatne vyššie výťažky – približne o 30 % a zároveň sa skráti reakčná doba na polovicu. Oba tieto faktory podstatne ovplyvňujú technológiu výroby.

Nasledujúce príklady bližšie osvetľujú ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

K 129,4 g brómchlórmetánu (1 mól) sa pri teplote refluxu (68 °C) a za intenzívneho miešania pridá v priebehu 30 minút 79,8 g vodného roztoku sodnej soli 0,0-dietylditiofosforečnej kyseliny (0,2 mólu) a 3,6 g 68%-ného vodného roztoku trietylbenzylamónium chloridu. Po pridaní sa reakčná zmes mieša za rovnakých podmienok ešte 30 minút, potom sa ochladí a surový produkt spolu s brómchlórmetánom sa oddelil. Tento sa zbavil brómchlórmetánu a prechavých podielov destilá-

ciou za zníženého tlaku. Získalo sa 41 g produktu, ktorý obsahoval 94,2 % 0,0-dietyl-S-chlórmetylditiofosfátu. Analýza bola stanovená plynovou chromatografiou vzhľadom k použitým štandardom, uvádzané sú hmotnostné percentá.

Celkový výťažok počítaný na východiskovú sodnú soľ 0,0-dietylditiofosforečnej kyseliny bol 82,2 %.

Príklad 2

Zo 119,7 g brómchlórmetánu 97,3%-ného (0,9 mólu), 165,3 g vodného roztoku sodnej soli 0,0-diizobutylditiofosforečnej kyseliny (0,3 mólu) a 5 g trietylbenzylamónium chloridu 68%-ného vodného roztoku sa podľa postupu uvedeného v príklade 1 pripravilo 81 g čistého 0,0-diizobutyl-S-chlórmetylditiofosfátu.

Analýza bola stanovená ako v príklade 1.

Celkový výťažok počítaný na východiskovú sodnú soľ 0,0-diizobutylditiofosforečnej kyseliny bol 93,1 %.

Príklad 3

Z 59,9 g brómchlórmetánu 97,3%-ného (0,45 mólu), 71,8 g vodného roztoku sodnej soli 0-etyl-0-izobutylditiofosforečnej kyseliny (0,15 mólu) a 3 g trietylbenzylamónium chloridu 68%-ného vodného roztoku sa podľa postupu uvedeného v príklade 1 pripravilo 38,5 g produktu, ktorý obsahoval 95 % 0-etyl-0-izobutyl-S-chlórmetylditiofosfátu.

Analýza bola stanovená ako v príklade 1.

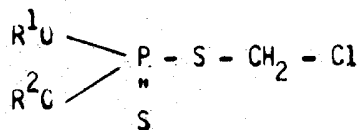
Celkový výťažok počítaný na východiskovú soľ 0-etyl-0-izobutylditiofosforečnej kyseliny bol 90,5 %.

Príklad 4

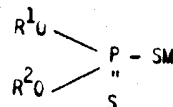
Zmes 129,4 g brómchlórmetánu (1 mol) a 199,5 g sodnej soli 0,0-dietylditiofosforečnej kyseliny (0,5 mólu) sa miešala pri teplote 70 °C počas 4 h, organická vrstva sa oddelila, brómchlórmetán sa oddestiloval za zníženého tlaku, zbytok 81,3 g obsahoval 88,1 % 0,0-dietyl-S-chlórmetylditiofosfátu, čo odpovedá 53,8%-nému výťažku.

PREDMET VYNÁLEZU

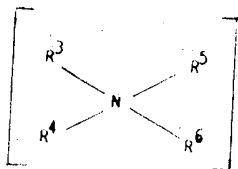
* Spôsob prípravy S-chlórmetylesterov 0,0-dialkylditiofosforečnej kyseliny všeobecného vzorca III



v ktorom R^1 a R^2 znamenajú rovnaký, alebo rôzny alkyl s 2 až 4 atómami uhlíka, reakciou brómchlórmetánu s kyselinou 0,0-dialkylditiofosforečnou, alebo jej soľami všeobecného vzorca IV



v ktorom M znamená vodík, amónium, alkalický kov, najmä sodík alebo draslík a R^1 a R^2 majú už uvedený význam, prebiehajúcou s výhodou v nadbytku brómchlórmetánu, vyznačený tým, že reakcia sa uskutočňuje v prostredí vody za prítomnosti katalyzátora zo skupiny kvartérnych solí všeobecného vzorca V



v ktorom R^3 , R^4 a R^5 znamenajú alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R^6 znamenajú alkyl s 1 až

4 atómami uhlíka alebo benzyl, R^3 a R^4 môžu ďalej spolu so susedným atómom dusíka vytvárať 5 až 6 článkový heterocyklický kruh, v ktorom môže byť kyslík ako ďalší héteroatóm a Y znamená halogén zo skupiny Cl, Br, J, pridávaného v množstve 1 až 10 molárnych %, pričom reakcia prebieha pri teplote v rozmedzí od 20 °C až po teplotu refluxu reakčnej zmesi.