



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 13.VI.1966 (P 115 071)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.I.1969

Kl. 12 o, 5/04

MKP C 07 f 9/18

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Romuald Malinowski, mgr inż. Bohdan Śledziński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

### Sposób wzbogacania technicznego 0,0-dwumetylo-0-2, 4 5-trójklorofenylotiofosforanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wzbogacania technicznego 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylotiofosforanu zwanego dalej koncentratem I zawierającego jako główne zanieczyszczenie tionofosforan trójmetylowy.

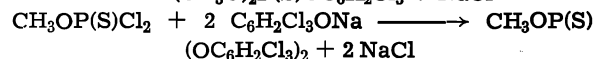
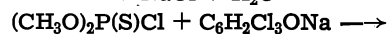
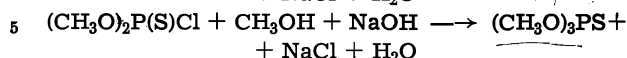
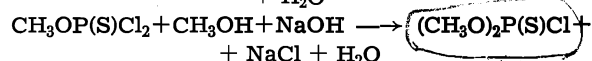
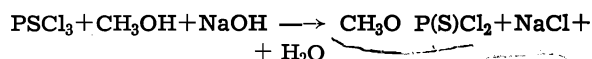
0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylotiofosforan jest związkiem biologicznie czynnym wykazującym silne działanie owadobójcze. W postaci różnego rodzaju form użytkowych znajduje zastosowanie w weterynarii do zwalczania hypodermatozy bydła i paszytów zwierząt domowych, a także jest stosowany w higienie sanitarnej. Cenną zaletą czystego koncentratu I jest jego bardzo mała toksyczność w stosunku do organizmów stałocieplnych.

Znane sposoby otrzymywania koncentratu I polegają na reakcji chlorotiofosforanu dwumetylowego z 2,4,5-trójklorofenolanem sodu w roztworze wodnym lub rozpuszczalników organicznych.

Techniczny chlorotiofosforan dwumetylowy, który jest jednym z surowców stosowanych w procesie wytwarzania koncentratu I otrzymuje się na drodze estryfikacji tiochlorku fosforu alkoholem metylowym w obecności czynnika wiążącego chłorowódór.

Otrzymany techniczny chlorotiofosforan dwumetylowy zawiera uboczne produkty estryfikacji, a mianowicie tionofosforan trójmetylowy i dwuchlorotiofosforan monometylowy zgodnie z podanymi niżej schematami reakcji.

2



Tionofosforan trójmetylowy w odróżnieniu od dwuchlorotiofosforanu metylowego nie bierze udziału w reakcji podczas wytwarzania koncentratu I i pozostaje w nim jako główne zanieczyszczenie. Tionofosforan trójmetylowy jest z wymienionych wyżej najbardziej toksycznym związkiem o toksyczności ostrej doustnej wnoszącej  $\text{LD}_{50}$  — 380 mg na 1 kg ciężaru ciała szczura. Jest on niepożądanym składnikiem koncentratu I, ponieważ nie tylko obniża w nim procentową zawartość 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylotiofosforanu, ale powoduje także znaczne zwiększenie toksyczności w stosunku do organizmów stałocieplnych, a tym samym ogranicza zakres stosowania koncentratu I jako leku weterynaryjnego.

Koncentrat I można stosować w leczeniu weterynaryjnym do użytku wewnętrznego jedynie po uprzednim oczyszczeniu, którego podstawowym celem jest usunięcie tionofosforanu trójmetylowego.

Proces ten znanymi sposobami można zrealizować przez destylację próżniową. Destylację próżniową prowadzi się w temperaturze około 100°C pod ciśnieniem 0,01 mm Hg. Stosowanie tak niskich ciśnień jest niezbędne, gdyż już podczas ogrzewania kuba destylacyjnego w temperaturze 150°C pod ciśnieniem rzędu 10<sup>-1</sup> mm Hg zachodzi częściowy rozkład termiczny koncentratu I, postępujący w trakcie trwania procesu oraz w miarę wzrostu temperatury.

Konieczność stosowania wysokiej próżni sprawia, że proces ten jest kosztowny i trudny do realizacji w warunkach przemysłowych. Ponadto niekorzystną cechą jest to, że podczas destylacji w temperaturach powyżej 100°C powstają niewielkie ilości produktów o silnej, nieprzyjemnej woni. Nadają one oczyszczonemu koncentratowi I nieprzyjemny zapach ograniczając w takiej postaci jego wartość użytkową.

Wymienionych wad nie posiada sposób według wynalazku, który polega na wzbogaceniu technicznego koncentratu I przez oddestylowanie z parą wodną tionofosforanu trójmetylowego w temperaturze 40 — 80°C pod ciśnieniem niższym od 150 mm Hg, korzystnie pod ciśnieniem 60 — 80 mm Hg.

Sposób według wynalazku pozwala na bliskie ilościowemu usunięcie tionofosforanu trójmetylowego w temperaturach, w których prężności par czystego koncentratu I jest na tyle niska, że praktycznie nie przechodzi on do destylatu, a jednocześnie nie ulega termicznemu rozkładowi. Oddestylowanie tionofosforanu trójmetylowego sposobem według wynalazku z koncentratu I o składzie 88% 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylo-*tiofosforanu*, 11% *tiofosforanu trójmetylowego* oraz 1% 0-metylo-0,0-bis-(2,4,5-trójklorofenylo)-*tiofosforanu* w podanym zakresie temperatur i ciśnienia przebiega bardzo łatwo w typowej aparaturze. Otrzymuje się koncentrat I o zawartości poniżej 3% toksycznego *tiofosforanu trójmetylowego* oraz powyżej 96% 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylo-*tiofosforanu*.

Sposobem według wynalazku można wzbogacać techniczny koncentrat I o niskiej jakości zawierający nawet poniżej 15% *tiofosforanu dwumetylowego*.

Preparat oczyszczony sposobem według wynalazku odznacza się niską toksycznością w stosunku do organizmów stałocieplnych i może być stosowany w weterynarii w znacznie szerszym zakresie w porównaniu z technicznym koncentratem I.

Sposób według wynalazku charakteryzuje bliżej następujący przykład

Przykład. Do kolby destylacyjnej zaopatrzonej w kapilarę dla przepływu pary wodnej i termometr, umieszczonej w zestawie destylacyjnym przystosowanym do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem z parą wodną wprowadza się 586 g technicznego koncentratu I zawierającego 88%, 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylo-*tiofosforanu*, 11% *tiofosforanu trójmetylowego* oraz 1% 0-metylo-0,0-bis-(2,4,5-trójklorofenylo)-*tiofosforanu*, po czym obniża się ciśnienie do 60 mm Hg i wprowadzając parę wodną do kolby oddestylowuje się mieszaninę wody z *tiofosforanem trójmetylowym*. Podczas destylacji utrzymuje się ciśnienie 60—80 mm Hg oraz temperaturę w kolbie w granicach 55—80°C.

Gdy destylat stanowi praktycznie jednofazową ciecz, destylację uważa się za ukończoną. Pozostałość destylacyjną o odczynie lekko kwaśnym miesza się w temperaturze 50°C z 200 ml wody i zobojętnia około 1 ml 1n roztworu wodorotlenku sodowego. Warstwę organiczną przemywa się 200 ml wody i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 523 g produktu, krzepnącego w temperaturze pokojowej o  $n_D^{20}$  — 1,5524 zawierającego około 97% 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylo-*tiofosforanu*, 2% *tiofosforanu trójmetylowego* i 1% 0-metylo-0,0-bis-(2,4,5-trójklorofenylo)-*tiofosforanu*.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wzbogacania technicznego 0-0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylo-*tiofosforanu* zawierającego jako główne zanieczyszczenie *tiofosforan trójmetylowy* na drodze destylacji próżniowej, znamienny tym, że z technicznego 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójklorofenylo-*tiofosforanu* oddestylowuje się z parą wodną *tiofosforan trójmetylowy* w temperaturze 40—80°C pod ciśnieniem niższym od 150 mm Hg, korzystnie 60—80 mm Hg.