



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207796

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/117

(22) Přihlášeno 13 06 79

(21) [PV 4089-79]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 15 06 78
[P-207639] Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 03 84

(72)
Autor vynálezu

SLEDZIŃSKI BOHDAN dr., WARSZAWA, ZERKOWSKI ZDZISŁAW ing.,
ŚWIETOSŁAWSKI JANUSZ ing., SIŁOWIECKI ANDRZEJ, JAWORZNO a
CIEŚLAK MAREK ing., WARSZAWA (PLR)

(73)
Majitel patentu

INSTYTUT PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO, WARSZAWA (PLR)

(54) Způsob výroby O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)-fosfátu

1

Vynález se týká způsobu výroby O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)fosfátu, organofosfátového insekticidu s triviálním názvem dichlorvos. Látka nachází široké upotřebení v hubení rostlinných škůdců, veterinární medicíně a humánní hygieně.

Jsou známy dva základní způsoby výroby dichlorvosu. První je například popsán v patentových spisech USA čí. 2 899 456, 2 956 073 a spočívá v reakci trimethylfosforitanu s chloralem. Reakce probíhá s velkým výtěžkem, cca 90 %, a vzniklý produkt lze snadno vyčistit od těkavých nečistot, takže získaný koncentrát dichlorvosu se vyznačuje vysokou jakostí. Za nevýhodu uvedeného způsobu lze považovat nutnost použití trimethylfosforitanu a chloralu o vysokém stupni čistoty, což zvyšuje náklady na výrobu dichlorvosu.

U druhého způsobu, známého mezi jiným z patentových spisů NSR čí. 1 003 720 a francouzského čí. 1 550 237, se využívá reakce O,O-dimethyl-(2,2,2-trichlor-1-hydroxyethyl)fosfonátu, insekticidu s triviálním názvem trichlorfon, s dichlorvosem ovlivněním bazických činidel, například vodných roztoků hydroxidů nebo uhlíčanů alkalic- kých kovů a amoniaku. Je to složitý po- chod, zahrnující reakční stupně odnětí mo- lekuly chlorovodíku z molekuly trichlorfo-

2

nu, jakož i intramolekulární přesmyknutí na dichlorvosovou strukturu. Rychlost přemě- ny trichlorfonu na dichlorvos se zvyšuje se stoupající bazicitou činidla, vázajícího chlo- rovodík a se stoupající teplotou. Při žádou- cí přeměně trichlorfonu na dichlorvos v přítomnosti báze vznikají vedlejší reakce, především hydrolytické a dealkylační re- akce. Zejména dichlorvos je citlivý na hyd- rolytický rozklad v bazických roztocích a jeho poločas rozpadu, při teplotě 28 °C a pH 11, činí 12 minut. Výtěžek dichlorvosu z trichlorfonu závisí hlavně od průběhu vedlejších reakcí a existuje proto několik variant tohoto způsobu za použití podmínek, které jsou pro omezení vedlejších reakcí příznivé, například snížení teploty, zkráče- ní reakční doby, volby příslušně nižších koncentrací a bazického činidla, použití or- ganického rozpouštědla nemísitelného s vo- dou a podobně. Takto dosahovaný výtěžek dichlorvosu zásadně nepřekračuje 60 % a produkt obsahuje více nečistot než produkt získaný z fosforitanu a chloralu. Nízké vý- robní náklady, ve srovnání s postupem z fosforitanu a chloralu, jakož i snadnost pro- vádění procesu přeměny trichlorfonu na di- chlorvos, přispěly k tomu, že uvedený způ- sob našel vzdor nízkému výtěžku široké použití.

Účelem vynálezu je vypracování způsobu výroby dichlorvosu z trichlorfonu, umožňujícího dosáhnout vyššího výtěžku přeměny než dosud.

Předmětem vynálezu je způsob výroby O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)-fosfátu působením bazických činidel na O,O-dimethyl-(2,2,2-trichlor-1-hydroxyethyl)fosfonát v přítomnosti organického, s vodou nemísitelného rozpouštědla, jehož podstata spočívá v tom, že se reakce provádí v přítomnosti kvartérní amonné soli a/nebo terciárního aminu v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, vztaheno na O,O-dimethyl-(2,2,2-trichlor-1-hydroxyethyl)-fosfonát.

Ve způsobu podle vynálezu se mohou použít libovolné kvartérní amoniové soli v katalytických množstvích, zejména však takové kvartérní amoniové soli, které obsahují v molekule alespoň jeden alkylový radikál s více než 6 atomy uhlíku a/nebo polyoxyethylenový radikál složený z nejméně šesti skupin $-OC_2H_4-$.

Je výhodné použít jako terciární aminy trialkanolaminy.

Způsob výroby dichlorvosu podle vynálezu spočívá v přeměně trichlorfonu působením bazických činidel, vázajících chlorovodík jako hydroxidů nebo uhličitánů alkalických kovů, například sodných, draselných nebo též amonných nebo vápenatých, které se mohou používat ve formě vodných roztoků v širokých mezích koncentrací. Nejvhodnější je koncentrace v rozsahu 5 až 25 proc. hmotnostních bazického činidla ve vodném roztoku. Pro zajištění správného průběhu se používá přebytek bazického činidla v poměru k použitému trichlorfonu. Množství báze potřebné k přeměně trichlorfonu na dichlorvos závisí od druhu a koncentrace bazického činidla, jakož i od teploty a reakční doby. Vhodný molární poměr k trichlorfonu činí obvykle $1,2 \div 1,6$ až 1.

Způsob výroby dichlorvosu z trichlorfonu podle vynálezu se může provádět v širokém teplotním rozsahu, to je od -20 až 100°C , což především závisí od druhu a koncentrace bazického činidla. Nejpriznivějších výsledků se dosáhne, provádí-li se přeměna trichlorfonu v přítomnosti hydroxidů alkalických kovů při teplotě 0 až 50°C , v přítomnosti uhličitánů alkalických kovů při teplotě 30 až 80°C .

Ve způsobu podle vynálezu se používá organických, s vodou nemísitelných rozpouštědel, které v teplotním rozsahu -20 až 100°C s nerezavějícími s hydroxidy nebo uhličitany alkalických kovů, například benzen, toluen, chlorbenzen, methylenchlorid, trichlorethylen, chlorid uhličitý a jiných. Zvláště vhodná jsou rozpouštědla, v nichž je rozpustnost trichlorfonu a dichlorvosu poměrně vysoká.

Možnost vést proces s urychleným průběhem reakce při poměrně vysoké teplotě a tím usnadněným odváděním tepla, jakož i ma-

lá citlivost dichlorvosu na hydrolytické štěpení v bazickém prostředí v přítomnosti kvartérní amoniové soli a/nebo terciárního aminu podmiňuje, že lze použít způsob podle vynálezu v periodickém nebo kontinuálním pochodu a že je při praktickém použití v provozním měřítku pohodlnější, vydatnější a méně závislý od nepříznivého vlivu náhodných změn parametrů, v porovnání se známými způsoby výroby dichlorvosu.

Způsob výroby dichlorvosu podle vynálezu je dále blíže objasněn na základě příkladů.

Příklad 1

Do skleněné baňky 200 ml s míchadlem, teploměrem a kapací nálevkou se vpraví 27,1 g trichlorfonu s obsahem 95 % O,O-dimethyl-(2,2,2-trichlor-1-hydroxyethyl)-fosfonátu, 100 ml methylenchloridu a 0,8 g triethanolaminu. Obsah baňky se míchá při teplotě 20°C a během 10 minut se přikape 56,1 g 20% vodného roztoku hydroxidu draselného zchlazení ve vodní lázni, načež se obsah baňky míchá při stejné teplotě dalších 30 minut. Vrstvy se oddělí a organická vrstva se odpaří v rotační odparce při 50°C a 2,7 kPa. Získá se 30,3 g dichlorvosu s obsahem 96 % O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)-fosfátu s výtěžkem 88 %. Produkt se identifikuje pomocí magnetické protonové a fosforové rezonance a kvantitativně stanoví infračervenou spektrofotometrií.

Při shora uvedeném postupu, avšak bez přídavku terciárního aminu, bylo získáno 13,4 g 86% dichlorvosu s výtěžkem 52 %.

Příklad 2

Do baňky vybavené jako v příkladu 1 se vpraví 27,1 g 95% trichlorfonu, 100 ml chloroformu a 0,8 g methyl-di(polyoxyethylen)stearylamoniumchloridu (s 11 polyoxyethylenovými skupinami). Obsah baňky se míchá při 60°C a během 10 minut se přikape 79,5 g 20% roztoku uhličitanu sodného, načež se obsah baňky míchá při stejné teplotě dalších 30 minut. Po ochlazení se organická vrstva oddělí a odpaří v rotační odparce při 50°C a 2,7 kPa. Získá se 20,6 g 94% dichlorvosu s výtěžkem 87 %. Při provedení pochodu za shora uvedených podmínek, avšak bez přísady kvartérní amoniové soli, bylo získáno 15,9 g 86% dichlorvosu s výtěžkem 62 %.

Příklad 3

Do baňky vybavené jako v příkladu 1 se vpraví 27,1 g 95% trichlorfonu, 100 g methylenchloridu, 0,5 g triethanolaminu a 0,5 methyl-di(polyoxyethylen)stearylamoniumchloridu (s 11 polyoxyethylenovými zbytky). Obsah baňky se míchá při teplotě 20°C a během 10 minut se přikape 36 g 20% vodného roztoku uhličitanu sodného za chlaze-

ní na vodní lázni, načež se obsah baňky míchá při stejné teplotě dalších 30 minut. Vrstvy se oddělí a organická vrstva odpaří v rotační odparce při 50 °C a 2,7 kPa. Získá se

20,5 g dichlorvosu s obsahem 96 % O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)fosfátu s výtěžkem 89 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)fosfátu působením bazických činidel na O,O-dimethyl(2,2,2-trichlor-1-hydroxyethyl)-fosfonát v přítomnosti organického, s vodou nemísitelného rozpouštědla,

vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti kvartérní amonné soli a/nebo terciárního aminu v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, vztaženo na O,O-dimethyl(2,2,2-trichlor-1-hydroxyethyl)-fosfonát.