



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

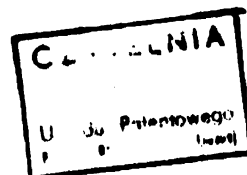
Zgłoszono: 15.06.78 (P. 207 639)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984

Int. Cl.³ C07F 9/02



Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Zdzisław Żerkowski, Janusz
Świętosławski, Andrzej Siłowiecki, Marek Cieślak

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania fosforanu 0,0-dwumetylo-0-2,2- -dwuchlorowinyloвого

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanu 0,0-dwumetylo-0-2,2-dwuchlorowinyloвого, insektycydu fosforoorganicznego o nazwie zwyczajowej dichlorfos. Substancja ta w postaci różnych preparatów użytkowych znajduje szerokie zastosowanie do zwalczania szkodników roślin, w weterynarii i higienie sanitarnej.

Znane są dwa podstawowe sposoby wytwarzania dichlorfosu. Pierwszy z nich przedstawiony np. w opisach patentowych USA nr nr 2 899 456, 2 956 073 polega na reakcji fosforynu trójmetylowego z chloralem. Reakcja przebiega z wysoką wydajnością około 90%, a powstający produkt łatwo oczyszcza się od lotnych zanieczyszczeń, dzięki czemu otrzymany tą drogą koncentrat dichlorfosu wyróżnia się wysoką jakością. Wadą tej metody jest konieczność stosowania fosforynu trójmetylowego i chloralu o wysokiej czystości, co zwiększa koszty wytwarzania pichlorfosu.

Drugi sposób, znany między innymi z opisów patentowych RFN nr 1 003 720, francuskiego nr 1 550 237 wykorzystuje przemianę fosfonianu 1-hydroksy-2, 2, 2-trójkloroetylo-0, 0-dwumetylowego, insektycydu o nazwie zwyczajowej trichlorfos, na dichlorfos pod wpływem czynników zasadowych np. wodnych roztworów wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych i amoniaku. Jest to proces złożony obejmujący w stadiach przemiany pozbawienie cząsteczki chlorowodoru z cząsteczki trichlorfonu i przegrupowanie wewnątrzcząstecz-

2

kowe do struktury dichlorfosu. Szybkość przemiany trichlorfonu w dichlorfos zwiększa się wraz ze wzrostem zasadowości czynnika wiążącego chlorowodór i wzrostem temperatury.

Pożądaną przemianę trichlorfonu w dichlorfos w obecności zasady towarzyszą uboczne reakcje rozkładu dichlorfosu i trichlorfonu, głównie reakcje hydrolizy i dealkilacji. Szczególnie podatnym do rozkładu hydrolitycznego w zasadowym roztworze wodnym jest dichlorfos, którego półokres trwania w temperaturze 28°C przy pH 11 wynosi 12 minut.

Wydajność dichlorfosu otrzymanego z trichlorfonu zależy głównie od przebiegu reakcji ubocznych i dlatego różne warianty tej metody polegają na stosowaniu warunków sprzyjających ograniczaniu przebiegu reakcji ubocznych np. obniżaniu temperatury, skracaniu czasu procesu, doborze odpowiednio niskich stężeń i rodzaju czynnika zasadowego, stosowaniu niemieszającego się z wodą rozpuszczalnika organicznego i innych.

Wydajność dichlorfosu otrzymywanego tą metodą w sposób periodyczny z reguły nie przekracza 60%, a produkt zawiera więcej zanieczyszczeń od produktu otrzymywanego sposobem fosforynowo-chloralowym. Niski koszt wytwarzania w porównaniu do metody fosforynowo-chloralowej oraz łatwość prowadzenia procesu przemiany tri-

chlorfonu w dichlorfos spowodowały, że pomimo niskiej wydajności metoda ta znalazła szerokie zastosowanie w praktyce.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania dichlorfosu z trichlorfonu, aby wydajność przemiany była wyższa, niż dotychczas uzyskiwana.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dodatek czwartorzędowej soli amoniowej lub mieszaniny czwartorzędowej soli amoniowej z trzeciorzędową aminą w ilości od 0,1 do 10% wagowych w stosunku do ilości trichlorfosu powoduje zwiększenie stopnia przemiany trichlorfonu pod wpływem czynników zasadowych oraz w znacznym stopniu ogranicza hydrolityczny rozkład wytworzonego dichlorfosu w szerokim zakresie pH zasadowego środowiska reakcji. Przy zastosowaniu katalitycznych ilości czwartorzędowych soli amoniowych i trzeciorzędowych amin można używać mieszaninę o proporcji składników od 1:10 do 10:1.

W sposobie według wynalazku można stosować dowolne czwartorzędowe sole amoniowe w ilościach katalitycznych, a zwłaszcza czwartorzędowe sole amoniowe zawierające w cząsteczce przynajmniej jedną resztę alkilową o ilości amonów węgla powyżej 6 i/lub, resztę polioksyetylenową złożoną z co najmniej 6 fragmentów $-OC_2H_4-$.

Jako aminy trzeciorzędowe korzystnie jest stosować trójalkanoloaminy.

Sposób wytwarzania dichlorfosu według wynalazku polega na przemianie trichlorfonu pod wpływem czynników zasadowych wiążących chlorowodór takich jak wodorotlenki lub węglany metali alkalicznych np. sodu, potasu a także wapnia, albo amoniak, które można używać w postaci roztworów wodnych w szerokim zakresie stężeń. Najbardziej odpowiednim jest stężenie o zakresie 5—25 wagowych czynnika zasadowego w roztworze wodnym.

Dla zapewnienia właściwego przebiegu procesu stosuje się nadmiar czynnika zasadowego w stosunku do użytego trichlorfonu. Ilość zasady potrzebnej do przemiany trichlorfonu w dichlorfos zależy od rodzaju i stężenia czynnika zasadowego, a także od temperatury i czasu trwania procesu. Zazwyczaj odpowiedni stosunek molowy czynnika zasadowego do trichlorfonu wynosi jak 1,2÷1,6 do 1.

Proces wytwarzania dichlorfosu z trichlorfonu sposobem według wynalazku może być prowadzony w szerokim zakresie temperatur, a mianowicie od -20°C do 100°C w zależności przede wszystkim od rodzaju i stężenia czynnika zasadowego. Najbardziej korzystne wyniki otrzymuje się gdy proces przemiany trichlorfonu pod wpływem wodorotlenków metali alkalicznych prowadzi się w temperaturze $0-50^{\circ}\text{C}$, a pod wpływem węglanów metali alkalicznych w temperaturze $30-80^{\circ}\text{C}$.

W sposobie według wynalazku stosuje się rozpuszczalniki organiczne nie mieszające się z wodą, nie reagujące w temperaturze $-20-100^{\circ}\text{C}$ z wodorotlenkami i węglanami metali alkalicznych np. benzen, toluen, chlorobenzen, chlorek metylu, trójchloroetylen, czterochlorek węgla i inne.

Szczególnie korzystne są rozpuszczalniki, w których rozpuszczalność trichlorfonu i dichlorfosu jest stosunkowo wysoka.

Możliwość prowadzenia procesu o szybkim przebiegu reakcji, w stosunkowo wysokiej temperaturze z ułatwionym tym samym odbiorem ciepła reakcji oraz mała wrażliwość dichlorfosu na rozkład hydrolityczny w środowisku zasadowym w obecności czwartorzędowej soli amoniowej lub mieszaniny czwartorzędowej soli amoniowej z aminą trzeciorzędową sprawia, że sposób według wynalazku może być zastosowany w procesie periodycznym lub ciągłym, jest bardzo wygodny do praktycznego stosowania szczególnie w skali przemysłowej, wydajniejszy i mniej uzależniony od niekorzystnego wpływu przypadkowych zmian parametrów w porównaniu do znanych metod wytwarzania dichlorfosu.

Sposób wytwarzania dichlorfosu według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Do kolby szklanej o pojemności 200 ml zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 27,1 g 95% trichlorfonu, 100 ml chloroformu i 0,8 g chlorku metylo-dwu-/polioksyetyleno/-stearylo-amoniowego/reszta polioksyetylenowa złożona z 11 fragmentów $-OC_2H_4-$. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 60°C i w ciągu 10 minut wkrapla 79,5 g 20% wodnego roztworu węglanu sodu po czym nadal miesza w tej temperaturze 30 minut. Po ochłodzeniu oddziela się warstwę organiczną, zatęża w wyparce obrotowej w temperaturze 50°C przy $2,66 \cdot 10^3$ Pa i otrzymuje 20,6 g 94% dichlorfosu z wydajnością 87%.

Gdy proces prowadzono w warunkach jak podano wyżej, ale bez dodatku czwartorzędowej soli amoniowej, to otrzymano 15,9 g 86% dichlorfosu z wydajnością 62%.

Przykład II. Do kolby wyposażonej jak podano w przykładzie I wprowadza się 27,1 g 95% trichlorfonu, 100 ml chlorku metylenu, 0,5 g trój-etanolaminy i 0,5 chlorku dwu-/polioksyetyleno/-stearylo-amoniowego/reszta polioksyetylenowa złożona 11 fragmentów $-OC_2H_4-$. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 20° i w ciągu 10 minut wkrapla g 20% wodnego roztworu wodorotlenku sodu przy chłodzeniu łaźnią chłodzącą po czym nadal miesza w tej temperaturze 30 minut. Warstwy oddziela się i warstwę organiczną zatęża się w wyparce obrotowej w 50° przy $2,66 \cdot 10^3$ Pa. Otrzymuje się 20,5 g dichlorfosu zawierającego 96% fosforanu 0, 0-dwumetylo-0-2, 2-dwuchlorowinyloвого z wydajnością 89%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosforanu 0,0-dwumetylo-0-2, 2-dwuchlorowinylowego przez działanie czynnikami zasadowymi na fosfonian 1-hydroksy-2, 2, 2-trójchloroetylo-0, 0-dwumetylowy w obecności rozpuszczalników organicznych nie mieszających się z wodą, znamienny tym, że proces prowadzi się w obecności czwartorzędowej soli

amoniowej użytej w ilości 0,1—10% wagowych w stosunku do fosfonianu 1-hydroksy-2, 2, 2-trójkloroetylo-0, 0-dwumetylowego.

2. Sposób wytwarzania fosforanu 0, 0-dwumetylo-0-2, 2-dwuchlorowinylowego przez działanie czynnikami zasadowymi na fosfonian 1-hydroksy-2, 2, 2-trójkloroetylo-0, 0-dwumetylowy w obe-

5 cności rozpuszczalników organicznych nie mieszających się z wodą, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności mieszaniny czwartorzędowej soli amoniowej i aminy trzeciorzędowej o proporcji składników od 1:10 do 10:1 użytej w ilości 0,1—10% wagowych w stosunku do fosfonianu 1-hydroksy-2, 2, 2-trójkloroetylo-0, 0-dwumetylowego.