

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 108

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.V.1969 (P 133 497)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.X.1972

Kl. 12o, 19/03

MKP C07f 9/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: Ludwika Cieślakowa, Romuald Malinowski,
Bohdan Śledziński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych fosforanów
o właściwościach owadobójczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych fosforanów o właściwościach owadobójczych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, 2-chloroetylową lub propylową, a R_1 oznacza grupę 2,4-lub 2,5-dwuchlorofenylową lub grupę 2,4,5- lub 2,4,6-trójklorofenylową.

Sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1 otrzymuje się przez działanie fosforynów trójalkilowych o ogólnym wzorze 2, w którym R ma znaczenie wyżej podane, na estry dwuchlorofenylowe lub trójklorofenylowe kwasu trójklorooctowego o ogólnym wzorze 3, w którym n stanowi liczbę całkowitą i wynosi 2 do 3.

Proces kondensacji związków o wzorze 2 i 3 prowadzi się w temperaturze 20—150°C, w obecności rozpuszczalników lub bez rozpuszczalników, pod ciśnieniem normalnym lub pod ciśnieniem zmniejszonym. Fosforyny trójalkilowe o ogólnym wzorze 2 używa się do reakcji w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub w nadmiarze wynoszącym do 20%. Wydzielający się w czasie reakcji chlorek alkilowy usuwa się całkowicie z technicznych produktów o ogólnym wzorze 1 podczas ich oczyszczania drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

W podanych wyżej warunkach otrzymuje się w stanie czystym związki o ogólnym wzorze 1 z wydajnością 60—90%. Czystość związków o ogólnym wzorze 1 potwierdzona została wynikami analizy

2

metodą chromatografii cienkowarstwowej i analizy elementarnej. Obecność pasm absorpcji przy 1220, 1290—1270, 1580—1570 i 1670—1665 cm^{-1} w widmie w podczerwieni charakterystycznych dla wiązań —C—O—Ar , P=O , C=C (w ugrupowaniu aromatycznym) i C=C (w ugrupowaniu winylowym) oraz brak pasma charakterystycznego dla ugrupowania karbonylowego potwierdza strukturę opisaną ogólnym wzorem 1.

Fosforyny trójalkilowe o ogólnym wzorze 2, stosowane jako substraty, otrzymuje się ogólnie znanymi metodami (na przykład według opisu St. Zj. Ameryki nr 2678940, Izw. AN SSSR, OChN 1946, 295). Estry chlorofenylowe kwasu trójklorooctowego o ogólnym wzorze 3, stosowane jako substraty, otrzymuje się znanymi metodami przez działanie chlorku trójkloroacetylenu na odpowiedni chlorofenolan metalu alkalicznego.

Związki o ogólnym wzorze 1 są w pokojowej temperaturze głównie substancjami ciekłymi, niektóre zaś z nich są substancjami stałymi. Rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach takich jak octan etylu, aceton, chloroform, toluen itp., nie są natomiast rozpuszczalne w wodzie.

Związki o ogólnym wzorze 1 otrzymane sposobem według wynalazku są biologicznie czynne i wykazują selektywną wysoką aktywność owadobójczą.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się następujące nowe związki o ogólnym wzorze 1 (po-

dano znaczenie R , R_1 , n_D^{20} , temp. wrzenia $^{\circ}\text{C}/\text{mm Hg}$, wyd. w %):

1. metyl, 2,4-dwuchlorofenyl, 1,5350²⁰, 123-8/0,008, 62,7
2. metyl, 2,5-dwuchlorofenyl, 1,5352²⁰, 110/0,009, 91,6
3. metyl, 2,4,5-trójjchlorofenyl, 1,5493²⁰, 118/0,008, 83,0
4. metyl, 2,4,6-trójjchlorofenyl, 1,5480³⁰, 124-30/0,004, 75,3
5. etyl, 2,4-dwuchlorofenyl, 1,5238²⁰, 123-4/0,01, 84,3
6. etyl, 2,5-dwuchlorofenyl, 1,5238²⁰, 118-23/0,005, 82,0
7. etyl, 2,4,5-trójjchlorofenyl, 1,5345²⁰, 130-2/0,009, 87,0
8. etyl, 2,4,6-trójjchlorofenyl, 1,5348²⁰, 128-30/0,004, 76,4
9. izopropyl, 2,4-dwuchlorofenyl, 1,5110²⁰, 124/0,06, 64,2
10. izopropyl, 2,5-dwuchlorofenyl, 1,5123²⁰, 118-20/0,006, 66,5
11. izopropyl, 2,4,5-trójjchlorofenyl, 1,5222²⁰, 126/0,01, 79,2
12. izopropyl, 2,4,6-trójjchlorofenyl, 1,5228²⁰, 102-4/0,003, 73,5
13. 2-chloroetyl, 2,4-dwuchlorofenyl, 1,5400²⁰, —, 59,2
14. 2-chloroetyl, 2,5-dwuchlorofenyl, 1,5392²⁰, 180-4/0,008, 84,7
15. 2-chloroetyl, 2,4,5-trójjchlorofenyl, 1,5475³⁵, 168/0,008, 85,0
16. 2-chloroetyl, 2,4,6-trójjchlorofenyl, 1,5502²⁰, 174/0,005, 86,6

Przykład I. Do kolby szklanej o pojemności 50 ml wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę powietrzną wprowadza się 0,1 mola trójjchlorooctanu 2,4-dwuchlorofenylowego. Po podgrzaniu do temperatury około 40°C wkrapla się, mieszając, 0,11 mola fosforynu trójjmetylowego. Podczas wkraplania utrzymuje się temperaturę 40–60°C, po czym podwyższa się ją do 80°C i miesza zawartość kolby w ciągu 1 godziny. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 123–128°C pod ciśnieniem 0,008 mm Hg. Otrzymuje się fosforan 0,0-dwumetylo-C-1- (2,4-dwuchlorofenoksy) -2,2-dwuchlorowinylo-owy, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,5350, z wydajnością 62,7%.

Przykład II. Do kolby wprowadza się 0,1 mola trójjchlorooctanu 2,4-dwuchlorofenylowego i postępując jak w przykładzie I dodaje się 0,11 mola fosforynu trójjmetylowego. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 123–124°C pod ciśnieniem 0,01 mm Hg. Otrzymuje się fosforan 0,0-dwumetylo-C-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylo-owy, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,5238, z wydajnością 84,3%.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I, do kolby wprowadza się 0,1 mola trójjchlorooctanu 2,4,5-trójjchlorofenylowego oraz 0,11 mola fosforynu trójjmetylowego. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby destyluje się zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 118°C pod ciśnieniem 0,008 mm Hg. Otrzymuje się fosforan 0,0-dwumetylo-C-

-1- (2,4,5-trójjchlorofenoksy) -2,2-dwuchlorowinylo-owy, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,5493, z wydajnością 83%.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I, do kolby wprowadza się 0,1 mola estru 2,4,5-trójjchlorofenylowego kwasu trójjchlorooctowego oraz 0,11 mola fosforynu trójjmetylowego. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby destyluje się zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 130–132°C pod ciśnieniem 0,009 mm Hg. Otrzymuje się fosforan 0,0-dwumetylo-C-1-(2,4,5-trójjchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylo-owy, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,5345, z wydajnością 87%.

Przykład V. Do kolby szklanej o pojemności 150 ml, wyposażonej jak w przykładzie I, wprowadza się 0,1 mola estru 2,5-dwuchlorofenylowego kwasu trójjchlorooctowego i 50 ml benzenu, po czym wprowadza się 0,12 mola fosforynu trójjmetylowego, utrzymując temperaturę 20–30°C. Po wprowadzeniu fosforynu podnosi się temperaturę do 90°C i utrzymuje w niej mieszaninę w ciągu 1 godziny. Następnie oddestylowuje się benzen, do osiągnięcia temperatury w kolbie 100°C przy ciśnieniu 50 mm Hg. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 125–128°C pod ciśnieniem 0,008 mm Hg. Otrzymuje się fosforan 0,0-dwumetylo-C-1-(2,5-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylo-owy, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,5352, z wydajnością 91,6%.

Przykład VI. Do kolby wyposażonej jak w przykładzie I, lecz podłączonej poprzez chłodnicę powietrzną do pompki wodnej, wprowadza się 0,1 mola estru 2,4,6-trójjchlorofenylowego kwasu trójjchlorooctowego i podgrzewa go do temperatury 130°C. Następnie wprowadza się 0,11 mola fosforynu trójj-(2-chloroetylowego), utrzymując temperaturę 130–150°C i ciśnienie 200–300 mm Hg. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 174°C pod ciśnieniem 0,005 mm Hg. Otrzymuje się fosforan 0,0-dwumetylo-C-1-(2,4,6-trójjchlorofenoksy) -2,2-dwuchlorowinylo-owy, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,5502, z wydajnością 86,6%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych fosforanów o właściwościach owadobójczych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, 2-chloroetylową lub propylową, a R_1 oznacza grupę 2,4- lub 2,5-dwuchlorofenylową lub grupę 2,4,5- lub 2,4,6-trójjchlorofenylową, **znamienny tym**, że fosforan trójjalkilowy o ogólnym wzorze 2, w którym R ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 3, w którym n stanowi liczbę całkowitą i wynosi 2 lub 3.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 20–150°C.
3. Sposób według zastrz. 1, 2 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w nieobecności lub w obecności rozpuszczalników.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, 3 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem normalnym lub pod ciśnieniem zmniejszonym.

