



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.12.79 (P. 220474)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski

Int. Cl⁸

C07F 9/09

Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Ludwika Cieślak

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

**Sposób wytwarzania fosforanu
0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromowinylo-0,0-dwumetylowego
w postaci stereoizomeru Z**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biologicznie czynnego fosforanu 0-1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromowinylo-0,0-dwumetylowego, wykazującego bardzo silne działanie szkodnikobójcze, o nazwie zwyczajowej metylobromfenwinfos, w postaci stereoizomeru Z.

Estry kwasu fosforowego typu metylobromfenwinfosu nazywane ogólnie enolofosforanami z racji swej struktury zawierającej podwójne wiązanie mogą występować w formie stereoizomerycznych odmian E i Z. Z tych dwóch postaci odmiana Z wyróżnia się aktywnym działaniem biocydowym.

Wymagania w lecznictwie weterynaryjnym dla środków stosowanych w formie leków weterynaryjnych dotyczące czystości substancji aktywnych są wysokie przede wszystkim ze względu na możliwości szkodliwego, zróżnicowanego działania zanieczyszczeń na organizmy zwierząt.

Metylobromfenwinfos otrzymywany dla celów ochrony roślin znaną metodą polegającą na reakcji bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu z fosforem trójmetylowym bez stosowania rozpuszczalników lub w środowisku węglowodorów aromatycznych bądź chlorowęglowodorów zawiera nawet do 20% zanieczyszczeń zależnie od jakości stosowanych półproduktów i warunków procesu oraz występuje w postaci mieszaniny stereoizomerów Z i E w proporcji około 20:1. Oczyszczenie surowego metylobromfenwinfosu metodami fizyczny-

2

mi, na przykład metodą destylacji pod ciśnieniem rzędu 10^{-3} -3,9 Pa lub krystalizacji z mieszaniny benzenu z heksanem jest trudne i połączone z dużymi stratami wydajności. W wyniku tych operacji podwyższa się wprawdzie czystość produktu, ale nie oddziela się stereoizomeru Z od stereoizomeru E.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że prowadząc znany sposób procesu kondensacji bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu z fosforem trójmetylowym, ale w środowisku cykloheksanu, otrzymuje się metylobromfenwinfos w postaci praktycznie czystego stereoizomeru Z. Sposobem według wynalazku fosfor trójmetylowy poddaje się kondensacji z bromkiem 2,4-dwuchlorofenacylidenu w ilościach stechiometrycznych lub przy niewielkim nadmiarze fosforu trójmetylowego w środowisku cykloheksanu, korzystnie w podwyższonej temperaturze (30-80°C) 303-353 K. Ilość stosowanego cykloheksanu może być różna przy czym najbardziej korzystną jest ilość w granicach 100-200% wag. w stosunku do ilości bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu. Wydajność procesu jest wysoka i nawet w przypadku zastosowania jako półproduktu zanieczyszczonego 93% bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu przekracza 75%, przy czym czystość otrzymywanego metylobromfenwinfosu w formie stereoizomeru Z wynosi ponad 99% bez dodatkowych operacji oczyszczania. Sposób wytwarzania metylobromfenwinfosu o wysokiej czystości we-

dług wynalazku jest bardzo prosty do realizacji zarówno sposobem periodycznym jak i ciągłym i może być prowadzony w szerokim zakresie skali produkcyjnej.

Sposób wytwarzania metylobromfenwinfosu według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

Metylobromfenwinfos poza zastosowaniem do niszczenia szkodników owadzych wielu uprawianych na świecie roślin, z racji swych własności może być bardzo użytecznym środkiem w weterynarii, zwłaszcza do zwalczania ektopasożytów zwierząt hodowlanych.

Przykład I. Do mieszaniny złożonej z 34,7 (0,1 mola) czystego bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu o t.t. 301—302K i 35 g cykloheksanu wkrapla się przy mieszaniu i w temperaturze 323—333K roztwór 13 g (0,105 mola) świeżo destylowanego znanu sodu fosforynu trójmetylowego w 10 g cykloheksanu. Następnie mieszaninę ochładza się w ciągu 2 godzin przy mieszaniu do 283K i odsącza osad, który przemywa się 10 g ochłodzonego do 273K cykloheksanu. Osad suszy się do stałej wagi pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 34,4 g fosforanu 0-1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromowinylo-0,0-dwumetylowego zawierającego 99,8% stereoizomeru Z i poniżej 0,1% stereoizomeru E według wyników analizy metodą chromatografii gazowej i protonowego rezonansu magnetycznego. Charakterystyczne przesunięcie chemiczne δ dla protonu

winylowego w widmie rezonansowym $^1\text{HNMR}$ (TMS, CCl_4) i stała sprzężenia $^4J_{\text{POCH}}$ wynosi odpowiednio

dla stereoizomeru Z 6,08 ppm, 1,2 Hz

dla stereoizomeru E 6,68 ppm, 2,6 Hz.

Wydajność metylobromfenwinfosu wynosi 91,3%.

Przykład II. Do mieszaniny 1400 g 92,9% bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu (3,75 mola) i 1600 g cykloheksanu wprowadza się, przy mieszanii i chłodzeniu do temperatury 323—333K, 510 g 96% fosforynu trójmetylowego (3,95 mola). Następnie mieszaninę ochładza się powoli w ciągu 3 godzin, przy mieszaniu, do temperatury 288K i odsącza osad, który przemywa się 250 g cykloheksanu ochłodzonego do temperatury 283K. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 1085 g fosforanu 0-1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromowinylo-0,0-dwumetylowego zawierającego 99,7% stereoizomeru Z i poniżej 0,1% stereoizomeru E. Wydajność produktu wynosi 76,7%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania fosforanu 0-1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromowinylo-0,0-dwumetylowego w postaci stereoizomeru Z przez kondensację bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu z fosforynem trójmetylowym, **znamienny tym**, że proces kondensacji prowadzi się w środowisku cykloheksanu.