



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199504
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 10 06 77

(21) [PV 3840-77]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 06 76
(695691) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 06 83

(51) Int. Cl.³
C 07 D 339/00

(72)

Autor vynálezu

REGER DAVID WILLIAM, TRENTON, GARBER MURRAY a
LONG DON WESLEY, LAWRENCEVILLE (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

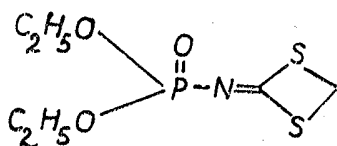
AMERICAN CYANAMID COMPANY, WAYNE (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby 2-dialkoxyfosfynylimino-1,3-dithietanů

1

Vynález se týká způsobu výroby 2-dialkoxyfosfynylimino-1,3-dithietanů.

Široké spektrum kontaktního a systemického pesticidu 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu vzorce



a způsob jeho přípravy byl popsán v US-patentovém spisu č. 3 470 207. Způsob jeho použití byl popsán v US-patentovém spisu číslo 3 553 319. Diethoxyfosfynylidithiokarbamat, který je meziproduktem při výrobě 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu, a způsob jeho přípravy byly popsány v US-patentovém spisu č. 3 476 837.

Je známo, že 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietan je účinný při regulaci půdních nematodů a obzvláště pro regulaci nematodů, způsobujících kořenové nádory (Meloidogyne incognita).

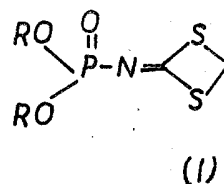
Příprava 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu podle známých způsobů je vyřešena uspokojivě jen pro laboratorní měřítko; pro průmyslové měřítko, kdy je třeba vyrobit relativně velké množství uvedené sloučeniny,

2

nejsou dosud známé postupy vhodné. Proto je žádoucí najít nový způsob, kterým by bylo možné připravit 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietan ekonomicky v provozním měřítku.

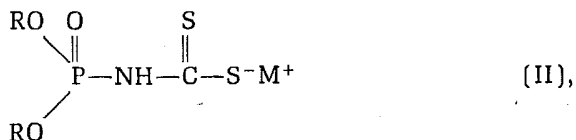
Nyní bylo nově zjištěno, že se 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietan může připravit v provozním měřítku při dosažení uspokojivých výtěžků ze sodné, draselné nebo amonné soli 2-diethoxyfosfynylkarbamové kyseliny a methylenhalogenidu ve vodném prostředí za použití katalyzátoru fázového přechodu a regulace hodnoty pH ve výhodně zvolených mezích, přičemž se použitím uvedeného katalyzátoru zvýší rychlost a výtěžek reakce a přísnou regulací hodnoty pH uvedené reakce se sníží na minimum ztráty, ke kterým jinak dochází zejména následkem rozkladu výše uvedeného meziprodktu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby 2-dialkoxyfosfynylimino-1,3-dithietanů obecného vzorce I



ve kterém

R znamená alkylový zbytek s 1 až 4 uhlíkovými atomy, jehož podstata spočívá v tom, že se uvede v reakci 1 molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce II



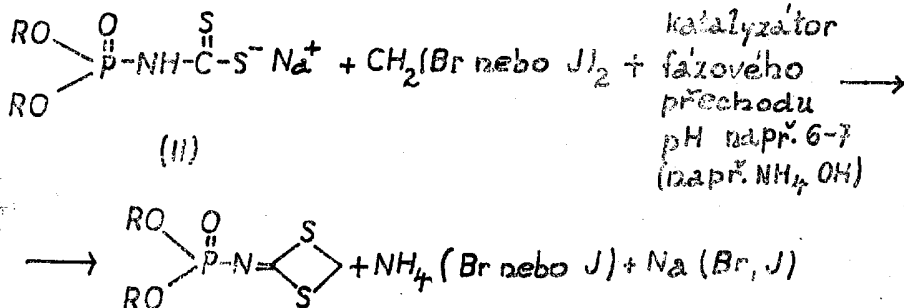
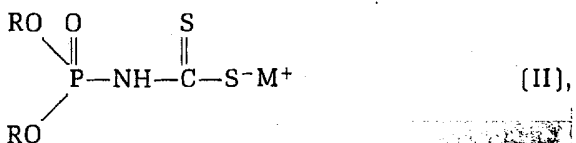
ve kterém

R má výše uvedený význam a

M znamená kation, zvolený ze skupiny zahrnující sodík, draslík a amonium, s 1 až 2 molárními ekvivalenty methylenhalogenidu, zvoleného ze skupiny zahrnující methylenbromid a methylenjodid, ve vodném prostředí a v přítomnosti 0,1 až 5 hmot. % katalyzátoru fázového přechodu, zvoleného ze skupiny zahrnující trialkylamin, ve kterém má alkylová skupina 3 až 12 uhlíkových atomů, trialkylmethylamoniovou sůl, ve které má alkylová skupina 3 až 12 uhlíkových atomů, benzyltrialkylamoniovou sůl, ve které má alkylová skupina 2 až 3 uhlíkové atomy, 1,2-dialkyl-3,5-diarylpirazoliovou sůl, alkyltrifenyfosfoniovou sůl, ve které má alkylová skupina 2 až 4 uhlíkové atomy a alkylpyridiniovou sůl, ve které má alkylová skupina 1 až 3 uhlíkové atomy, vztaženo na celkové množství reakční směsi, při teplotě 25 až 50 stupňů Celsia, hodnotě pH 5 až 8 a po dobu 2 až 6 hodin.

S výhodou se výše uvedená reakce provádí při teplotě 28 až 32 °C při hodnotě pH 6 až 7 v přítomnosti 0,5 až 1,5 hmot. % katalyzátoru fázového přechodu, vztaženo na celkové množství reakční směsi.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou uvede v reakci sloučenina obecného vzorce II



Bylo zjištěno, že výše uvedený postup je možné dále modifikovat za účelem získání lepších výtěžků a jakosti resultujícího produktu následujícím způsobem:

1 až 2 molární ekvivalenty methylenhalo-

ve kterém

R znamená ethylový zbytek a

M znamená sodík, s methylenbromidem v přítomnosti katalyzátoru fázového přechodu, zvoleného ze skupiny zahrnující tri-n-propylamin, tri-n-butylamin, triisodecylamin, trikaprylmethylamoniumchlorid, benzyltriethylamoniumchlorid, methylpyridiniumjodid, 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliummethylosulfát a isopropyltrifenyfosfoniumjodid.

Obzvláště s výhodou se jako katalyzátoru fázového přechodu použije tri-n-propylaminu.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se uvedený katalyzátor fázového přechodu přidá k vodnému roztoku dialkoxifosforyldithiokarbamátu sodného, draselného nebo amonného obecného vzorce II v množství 0,1 až 5 hmotnostních %, s výhodou v množství 0,5 až 1,5 hmotnostních %. Potom se k takto získanému roztoku dithiokarbamátu obecného vzorce II přidají 1 až 2 molární ekvivalenty methylenhalogenidu.

Teplota výsledné dvoufázové reakční směsi se potom upraví na hodnotu 25 až 50 °C, s výhodou na hodnotu 28 až 32 °C. Takto teplá reakční směs se míchá, přičemž se k ní přidává vodný roztok báze, jakou je například hydroxid amonný, hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, uhličitán sodný nebo uhličitán draselný a kyselý uhličitán sodný nebo kyselý uhličitán draselný, k udržení hodnoty pH reakční směsi v rozmezí 5 až 8, s výhodou v rozmezí 6 až 7. Za těchto podmínek je reakce ukončena během 2 až 6 hodin.

Potom se organická fáze oddělí od vodné fáze. Vodná fáze se extrahuje aromatickým rozpouštědlem, jakým je například benzen, toluen nebo xylen, a získaný extrakt se spojí s uvedenou organickou fází. Spojené organické fáze se potom promyje vodným roztokem báze k dosažení hodnoty pH 8.

Vodný extrakt se potom promyje aromatickým rozpouštědlem a promývací tekutina se přidá k uvedené organické fázi. Z organické fáze se potom odstraněním aromatického rozpouštědla destilací ze vakua získá produkt obecného vzorce I.

~~Bylo zjištěno, že výše uvedený postup je možné dále modifikovat za účelem získání lepších výtěžků a jakosti resultujícího produktu následujícím způsobem:~~

genidu, zvoleného ze skupiny zahrnující methylenbromid a methylenjodid, se smíchají se stejným objemem vody. Potom se ke směsi přidá katalyzátor fázového přechodu, načež se takto vzniklá dvoufázová směs, která

má pH 9, míchá při teplotě v rozmezí 25 až 45 °C.

K dvoufázové směsi se potom přidá za míchání 10 až 25 objemových % vodného roztoku 1 molárního ekvivalentu 2-dialkoxyfosforyldithiokarbamátu sodného, draselného nebo amonného (1 molární ekvivalent dithiokarbamátu je rozpuštěn ve 300 až 400 ml vody). Po zahájení reakce se hodnota pH reakční směsi pomalu snižuje. Když dosáhne hodnoty v rozmezí 5 až 8, přidává se vodný roztok báze takovou rychlostí, aby se hodnota pH reakční směsi udržovala ve výše uvedeném rozmezí.

Potom se přidá roztok dithiokarbamátu rychlostí, která je shodná s rychlostí spotřeby báze.

Popřípadě se přidá další množství báze k držení hodnoty pH reakční směsi v uvedeném rozmezí po dobu nutnou k ukončení reakce. Reakční doba leží v daném případě v rozmezí 2 až 6 hodin, výhodně v rozmezí 3 až 5 hodin.

Po ukončení reakce se reakční směs ochladí a organická fáze se oddělí. Vodná fáze se promyje aromatickým rozpouštědlem, jakým je například benzen, toluen nebo xylol. Organická fáze a promývací tekutina se spojí, načež se k těmto spojeným organickým fázím přidá přibližně stejný objem vody a pH získané dvoufázové směsi se upraví na hodnotu 8, načež se směs míchá po dobu asi 30 minut. Organická fáze se potom oddělí a vodná fáze se promyje aromatickým rozpouštědlem, jehož příklady již byly uvedeny výše. Organická fáze a promývací tekutina se spojí a produkt obecného vzorce I se získá odstraněním organického rozpouštědla destilací za vakua do okamžiku, kdy již není možné stanovit úbytek hmotnosti rezultujícího zbytku.

Dialkoxyfosforyldithiokarbamát obecného vzorce II, kterého se používá jako výchozí látky při způsobu podle vynálezu, může být získán následujícím způsobem (bude popsán konkrétní postup pro přípravu diethoxyfosforyldithiokarbamátu sodného, draselného nebo amonného).

Jeden molární ekvivalent diethoxyfosforylchloridu se uvede v reakci s 1 až 1,1 molárního ekvivalentu bezvodého thiokyanátu sodného, draselného nebo amonného při teplotě v rozmezí 5 až 30 °C, s výhodou při teplotě 15 až 25 °C, po dobu 2 až 4 hodin, k získání diethoxyfosforylisothiokyanátu. Tato reakce je slabě exotermická; teplota reakční směsi je však nicméně snadno regulovatelná použitím chladicí lázně.

Takto získaná reakční směs, obsahující diethoxyfosforylisothiokyanát, se jako taková použije pro přípravu diethoxyfosforyldithiokarbamátu sodného, draselného nebo amonného následujícím způsobem.

Výše uvedeným způsobem získaná reakční směs se přidá pomalu při teplotě 5 až 30 °C, s výhodou při teplotě 15 až 25 °C, k vodnému roztoku 1,1 až 1,2 molárního ekvivalentu ky-

selého sirníku sodného, draselného nebo amonného. Následuje rychlá reakce, která je ukončena během asi 10 až 15 minut. Takto získaná reakční směs, obsahující diethoxyfosforyldithiokarbamát sodný, draselný nebo amonný, může být potom přímo použita při způsobu podle vynálezu.

2-dialkoxyfosforylimino-1,3-diethietany, připravené způsobem podle vynálezu, mohou být použity jako nematocidy, například ve formě kapalných nebo emulgovatelných koncentrátů, smáčitelných prášků, poprašků, práškových koncentrátů a granulovaných přípravků.

V následující části popisu bude způsob podle vynálezu blíže objasněn formou příkladů provedení.

Příklad 1

Příprava 2-diethoxyfosforylimino-1,3-diethietanu za použití katalyzátoru fázového přechodu

Do reakční nádoby, obsahující 130 g diethoxyfosforylchloridu (0,8 molu), se přidá 67 g (0,88 molu) bezvodého thiokyanátu amonného za míchání při teplotě 5 °C a během 10 minut. Probíhá exotermická reakce, přičemž se teplota reakční směsi udržuje na 25 °C použitím ledové lázně. Vytvořená suspenze se nechá ohřát na teplotu 25 °C a takto ohřátá suspenze se míchá po dobu čtyř hodin. Potom se ochladí na teplotu 5 °C a promývá 3 minuty studenou vodou o celkovém objemu 170 ml. Vodná fáze se potom oddělí.

Takto získaný diethoxyfosforylisothiokyanát se bezprostředně potom pomalu přidá při teplotě 5 °C k 200 ml vodného roztoku monohydrátu kyselého sirníku sodného (74 g; 1 mol; 73%ní roztok). Proběhne exotermická reakce, přičemž se reakční směs udržuje na teplotě nižší než 25 °C regulací rychlosti přidávání isothiokyanátu. Potom se vytvořená suspenze diethoxyfosforyldithiokarbamátu sodného míchá po dobu dalších 10 minut při teplotě 15 až 20 °C.

K dithiokarbamátové suspenzi se potom přidají 3 g benzyltriethylamoniumchloridu a pH reakční směsi se upraví přidávkou koncentrované kyseliny chlorovodíkové (celkem 8,5 ml) na hodnotu 7,7 až 6. Potom se k této suspenzi přidá 139,1 g methylenbromidu (0,8 molu).

Reakční směs se potom míchá při teplotě 25 až 27 °C, přičemž se za účelem udržení pH na hodnotě 6 přidává 15%ní roztok hydroxidu amonného. Reakce probíhá po dobu 18,5 hodiny, přičemž se celkem přidá 106 mililitrů 15%ního roztoku hydroxidu amonného.

Organická fáze se oddělí; vodná fáze se promyje toluenem (2×50 ml) a promývací toluenová tekutina se sloučí s organickou fází. Takto získané spojené organické fáze se třikrát promyjí vždy 100 ml nasyceného vod-

ného roztoku kyselého uhlíčitanu amonného. Sloučený promývací roztok kyselého uhlíčitanu sodného se promyje 50 ml toluenu a toluenová vrstva se oddělí a přidá k výše uvedené organické fázi. Organická fáze se potom odpaří do konstantní hmotnosti, přičemž se získá 148,6 g (výtěžek: 86,1 %) 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu.

Příklad 2

Příprava 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu za použití methylenjodidu jako výchozí látky a katalyzátoru fázového přechodu

Opakováním postupu z příkladu 1 za použití methylenjodidu místo methylenbromidu se získá v podstatě ve stejném výtěžku 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietan.

Příklad 3

Příprava 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu za použití různých katalyzátorů fázového přechodu

Opakuje se postup z příkladu 1 s rozdílem, že se použije místo benzyltriethylamoniuchloridu:

1) tri-n-propylaminu: reakce je ukončena po 5 hodinách, přičemž se získá 150 g (výtěžek: 67,4 %) požadovaného produktu;

2) tri-n-butylaminu: reakce je ukončena po 3 hodinách a 54 minutách, přičemž se získá 140,1 g (výtěžek: 63,4 %) požadovaného produktu;

3) trikaprylmethylamoniumchloridu: reakce je ukončena po 3,5 hodiny, přičemž se získá 144,1 g (výtěžek: 64,1 %) požadovaného produktu;

4) triisodecylaminu: reakce je ukončena po 345 minutách, přičemž se získá 150 g (výtěžek: 67,3 %) požadovaného produktu;

5) 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliummethylsulfátu: reakce je ukončena po 246 minutách, přičemž se získá 146,7 g (výtěžek: 66,8 %) požadovaného produktu

6) isopropyltrifenylfosfoniumjodidu: reakce je ukončena za 1,55 hodiny, přičemž se získá 136,1 g (výtěžek: 57,9 %) požadovaného produktu; a

7) methylpyridiniumjodidu: reakce je ukončena za 195 minut, přičemž se získá 131,9 g (výtěžek: 55,9 %) požadovaného produktu.

Příklad 4

Použití 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-

-dithietanu pro regulaci nematodů způsobujících kořenové nádory (Meloidogyne incognita) na rajském jablku ve skleníku

A) Účinná látka:

2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietan

B) Testovaná rostlina:

Rajské jablko (Lycopersicon esculentum, Cv. Bonny Best)

C) Zdroj infekce:

Nematody kořenových nádorů (Meloidogyne incognita)-inokulum.

Aplikační dávky (mg 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu/l půdy): 0,75 mg/l, 1,5 miligramů/l a 3 mg/l.

D) Metoda:

Nejdříve se připraví roztoky testovaného produktu v acetonu vhodné koncentrace. Do nádoby z nerezavějící oceli se vloží 1 litr vlhké půdy. Po povrchu této půdy se potom rovnoměrně rozdělí 1 ml roztoku testovaného produktu. Nádobka se uzavře a umístí se na výstředné rotační míchadlo, načež se nádoba míchá po dobu dvou minut (asi 60 otáček).

Potom se půda rozdělí do dvou 0,5 litrových papírových kalíšků, které se půdou naplní asi do jedné poloviny, načež se na povrchu půdy v kalíškách rozdělí 25 ml inokula nematodů a zbytek nádoby se zaplní výše uvedeným způsobem upravenou půdou. Téhož dne se umístí sazenice rajského jablka do nádob s půdou a nádoby se vloží do skleníku.

Po čtyřech týdnech se rajská jablíčka opatrně odstraní z nádob, kořeny se zbaví půdy vymytím a stav kořenů se zkoumá s důrazem na napadení nematody.

Stav kořenů se vyhodnocuje za použití následující klasifikační stupnice:

- 0 = žádné viditelné napadení
- T = méně než 1% kořenů je napadeno
- 1 = 1 až 5 % kořenů je napadeno
- 2 = 6 až 10 % kořenů je napadeno
- 3 = 11 až 20 % kořenů je napadeno
- 4 = 21 až 30 % kořenů je napadeno
- 5 = 31 až 40 % kořenů je napadeno
- 6 = 41 až 50 % kořenů je napadeno
- 7 = 51 až 60 % kořenů je napadeno
- 8 = 61 až 70 % kořenů je napadeno
- 9 = 71 až 80 % kořenů je napadeno
- 10 = 81 až 100 % kořenů je napadeno

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce I.

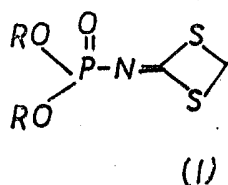
Tabulka I

Vyhodnocení 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu pro regulaci nematodů způsobujících kořenové nádory (*Meloidogyne incognita*) na rajském jablku ve skleníku

Sloučenina	Dávka (mg/l)	1.	2.	3.	Průměr
2-diethoxyfosfynylimino- -1,3-dithietan	0,75	8	8	5	7,0
	1,5	6	6	2	4,7
	3,0	0	0	T	0—T
Infikované kontrolní rostliny	—	10	10	10	10,0
Neinfikované kontrolní rostliny	—	0	0	0	0

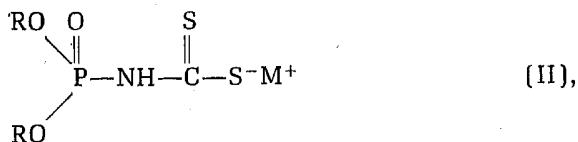
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 2-dialkoxyfosfynylimino-1,3-dithietanů obecného vzorce I



ve kterém

R znamená alkylový zbytek s 1 až 4 uhlíkovými atomy, vyznačený tím, že se uvede v reakci 1 molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce II



ve kterém

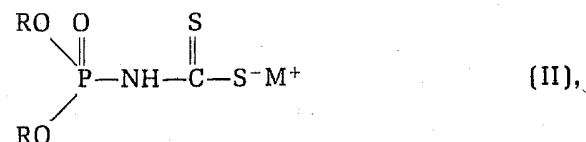
R má výše uvedený význam a

M znamená kation, zvolený ze skupiny, zahrnující sodík, draslík a amonium, s 1 až 2 molárními ekvivalenty methylenhalogenidu, zvoleného ze skupiny zahrnující methylenbromid a methylenjodid, ve vodném prostředí a v přítomnosti 0,1 až 5 hmotnostních procent katalyzátoru fázového přechodu, zvoleného ze skupiny zahrnující trialkylamin, ve kterém má alkylová skupina 3 až 12 uhlíkových atomů, trialkylmethyllumoniovou sůl, ve které má alkylová skupina 3 až 12 uhlíkových atomů, benzyltrialkylamoniovou sůl, ve které má alkylová skupina 2 až 3 uhlíkové atomy, 1,2-dialkyl-3,5-diarylpirazoliovou sůl, alkyltrifenylfosfoniovou sůl, ve které má alkylová skupina 2 až 4 uhlíkové ato-

my a alkylpyridiniiovou sůl, ve které má alkylová skupina 1 až 3 uhlíkové atomy, vztaženo na celkové množství reakční směsi, při teplotě 25 až 50 °C, hodnotě pH 5 až 8 a po dobu 2 až 6 hodin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se reakce provádí při teplotě 28 až 32 °C při hodnotě pH 6 až 7 a v přítomnosti 0,5 až 1,5 hmotnostních % katalyzátoru fázového přechodu, vztaženo na celkové množství reakční směsi.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se uvede v reakci sloučenina obecného vzorce II



ve kterém

R znamená ethylový zbytek a

M znamená sodík, s methylenbromidem v přítomnosti katalyzátoru fázového přechodu, zvoleného ze skupiny zahrnující

tri-n-propylamin,
tri-n-butylamin,
triisodecylamin,
trikaprylmethylamoniumchlorid,
benzyltriethylamoniumchlorid,
methylpyridiniumjodid,
1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-
methylsulfát a
isopropyltrifenylfosforiumjodid.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se jako katalyzátoru fázového přechodu použije tri-n-propylaminu.