

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48352

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. XI. 1960 (P 95 042)

Pierwszeństwo: 11. XI. 1959 Włochy

Opublikowano: 3. VIII. 1964

Kl. 12 o 11

MKP C 07 f 9/16

UKD

Współtwórcy wynalazku: Cesare Augusto Peri, Giorgi Rosse, Gionnantanio Nichieli

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania estrów fosforowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych estrów fosforowych a mianowicie estrów kwasu alfa - dwualkilotio-(dwutio) - fosforylo - alfa - fenylooctowego z cyjanohydryną, o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową lub etylową, R₁ i R₂ oznaczają wodór, rodniki alkilowy, aryłowy, a X oznacza tlen lub siarkę.

Stwierdzono, że związki te mają działanie toksyczne wobec pasożytów roślinnych i domowych.

Niektóre spośród nich, wykazują szczególnie wysokie toksyczne działanie wobec moli i ich jaj.

Związki o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję związku metalu z kwasem 0,0-dwualkilotio (lub dwutiofosforowym, o wzorze 2 w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, a Me oznacza metal alkaliczny lub amon, z estrem α-chlorowco-α-fenylooctowym cyjanohydryny o wzorze 3, w którym Hal może oznaczać atom chloru, bromu lub jodu, a R₁, R₂ mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję można prowadzić w obecności rozpuszczalników dla jednego lub obu reagentów. Ketony, a zwłaszcza aceton, są bardzo odpowiednimi rozpuszczalnikami.

Wskazane jest stosowanie nadmiaru dwualkilotiofosforanu metalu. Reakcję, która przebiega nawet w temperaturze pokojowej, można przyspieszyć przez ogrzewanie do temperatury 50-60°.

Utworzony jako produkt uboczny haloidek me-

2

talu można usunąć albo przez odsączenie lub przez dodanie wody, w której sól nieorganiczna rozpuszcza się przy jednoczesnym wytrąceniu pożądanego produktu.

5 Estrы fosforowe o wzorze ogólnym 1 są oleistymi, niezabarwionymi lub jasno-żółtymi cieczami. Są one prawie nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczają się w alkoholu, benzynie, acetonie, dioksanie i w innych powszechnie stosowanych organicznych rozpuszczalnikach, z wyjątkiem alifatycznych węglowodorów.

15 Estrы α-chlorowco-α-fenylooctowe cyjanohydryny, stosowane jako produkty pośrednie w wytwarzaniu związków o wzorze ogólnym 1, wytwarza się przez dodanie haloidku kwasu α-chlorowcofenyloowego do mieszaniny cyjanohydryny, bezwodnej pirydyny i eteru naftowego, w trakcie oziębiania mieszaniny do temperatury 0°C.

20 Temperaturę masy utrzymuje się stale w 0°C. Utworzony haloidek pirydyny usuwa się, podczas gdy stęża się ciecz na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozcieńcza się chlorkiem metylenu, wytrząsa z lodowatą wodą, po czym zubożnia za pomocą NaHCO₃. Po odwodnieniu warstwy organicznej z Na₂SO₄, substancję stęża się na łaźni wodnej. Pozostałość składa się z estrów α-chlorowcofenylooctowych cyjanohydryny. Produkt można oczyszczać przez 30 destylację pod ciśnieniem.

Wśród związków o wzorze ogólnym 1, estry α -(0,0 - dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowe acetonocyjanohydrin o wzorze 4, wykazują szczególnie skuteczne działanie np. działanie niszczące rozłacza jest około 18 razy wyższe od Parathionu (p. nitrofenilo-dwuetylodwutiofosforan).

Nieoczekiwanym jest również to, że nowe związki wykazują wyższe działanie pasyżytobójcze w porównaniu z innymi związkami o podobnej budowie nie tylko wobec moli w różnych stadiach wzrostu lecz także wobec ich jaj.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku można stosować w różnych postaciach.

Na ogół zaleca się rozcieńczać je za pomocą nośników stałych, ciekłych lub pół - stałych (czynniki zwilżające, klejące, dyspergujące, emulgatory mogą być dodawane w postaci pasty). Aktywne substancje można również stosować drogą odymiania lub jako arozole. Można również dodawać inne związki mające działanie owadobójcze, takie jak inne estry fosforowe, dwu-chlorodwufenylotróchloroetan, γ - izomer heksachlorocykloheksanu, oktachloro - 4,7 - metano-tetrahydroindan itd.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady bez ograniczania jego zakresu.

Przykład I. Poniżej opisano sposób wytwarzania produktu pośredniego w postaci estru α -bromo- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu, do tychczas nieznanego. W tym celu 278 g bromu z bromku kwasu α -bromo - fenylooctowego dodaje się powoli do mieszaniny 85 g acetocyjanohydrinu, 79 g bezwodnej pirydyny i 180 ml eteru naftowego, oziębionej do temperatury 0°C.

Utworzony bromowodorek pirydyny usuwa się, podczas gdy ciecz stęży się na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozcieńcza się chlorkiem metylenu, wytrząsa z wodą lodową i zobojętnia za pomocą NaHCO_3 . Po odwodnieniu warstwy organicznej siarczanem sodowym, stęży się na łaźni wodnej i otrzymuje 219 g pozostałości, składającej się z estru α -bromo- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu.

Produkt można oczyszczać przez destylację pod próżnią i zebranie frakcji destylującej w temperaturze 124°C przy 0,6 mm Hg.

Przykład II. 28,2 g estru α -bromo- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu wytworzonego sposobem według przykładu I i rozpuszczonego w 30 ml acetonu dodaje się do roztworu 26 g dwuwodzianu 0,0-dwumetylodwutiofosforanu sodowego w 60 ml acetonu. Wydziela się NaBr .

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut i po oziębieniu utworzony NaBr (9 g) usuwa się przez odsączenie. Ciecz stęży się pod zmniejszonym ciśnieniem aż do zmniejszenia do połowy objętości, po czym rozcieńcza 200 ml wody. Oddzielony olej ekstrahuje się chlorkiem metylenu i słabo kwaśną cieczą zobojętnia odpowiednią ilością wodnego nasyconego roztworu NaHCO_3 .

Warstwę organiczną odwadnia się za pomocą Na_2SO_4 i rozpuszczalnik usuwa w łaźni wodnej.

Pozostałość przemywa się 5 razy n — heksanem (około 10 ml na raz) przez wytrząsanie w rozdzielaczu. Frakcję rozpuszczoną w n-heksanie odrzuca się.

Otrzymana oleista ciecz składa się zasadniczo z estru α -(0,0-dwumetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu o wzorze 5.

Przykład III. 28,2 g estru α -bromo- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu wytworzonego według przykładu I i rozpuszczonego w 30 ml acetonu dodaje się do roztworu 25 g 0,0-dwutylofiofosforanu potasowego w 60 ml acetonu. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut, po oziębieniu dodaje się do 100 ml wody.

Mieszaninę jeżeli potrzeba, zobojętnia się NaHCO_3 po czym ekstrahuje chlorkiem metylenu.

Po odwodnieniu organicznej warstwy wodnej za pomocą Na_2SO_4 , mieszaninę stęży się na łaźni wodnej i usuwa ślady rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 26 g oleju zasadniczo składającego się z estru α -(0,0-dwutylofiofosforylo)- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu o wzorze 6.

Przykład IV. 28,2 g estru α -bromo- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu, rozpuszczonego w 30 ml acetonu dodaje się do roztworu 27 g 0,0-dwutylofiofosforanu potasowego w 60 ml acetonu.

Prowadząc operacje jak w przykładzie II otrzymuje się 35 g oleju składającego się zasadniczo z estru α -(0,0-dwutylofiofosforylo)- α -fenylooctowego acetonocyjanohydrinu o wzorze 7.

Analiza:

P % znaleziono = 7,66 — 7,62 (teoretycznie dla $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_4\text{PS}_2\text{N} = 7,99$)

S % znaleziono = 16,58 — 16,50 (teoretycznie dla $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_4\text{PS}_2\text{N} = 16,54$)

Przykład V. 25,4 g estru α -bromo- α -fenylooctowego formalocyjanohydrinu i 25 g 0,0-dwutylofiofosforanu potasowego miesza się w 60 ml acetonu. Zachodzi reakcja egzotermiczna. Mieszaninę pozostawia się na około 20 godzin w temperaturze pokojowej (20 — 25°C) po czym większą część rozpuszczalnika odparowuje się pod próżnią (15 mm Hg). Pozostałość wlewa się do 100 ml wody i wyciąga znowu 60 ml chlorku metylenu. Wyciąg w chlorku metylenu przemywa się dwukrotnie 50 ml wody, po czym suszy nad Na_2SO_4 i odparowuje w próżni. Pozostałość stanowi 35 g przezroczystego, koloru słomkowego oleju, składającego się z estru α -(0,0-dwutylofiofosforylo)- α -fenylooctowego formalocyjanohydrinu, o wzorze 8.

Przykład VI. 25,4 g estru α -bromo- α -fenylooctowego formalocyjanohydrinu i 20,8 g 0,0-dwutylofiofosforanu potasowego miesza się w 60 ml acetonu. Mieszaninę pozostawia się na 20 godzin, utworzony bromek potasowy odsącza i ciecz odparowuje w próżni do stałej wagi. Pozostałość 32,5 g w postaci zabarwionego jasno-słomkowego

oleju stanowi zasadniczo ester α -fenylooctowy formalocyjanohydryny, o wzorze 9.

Przykład VII. 38 g estru α -bromo- α -fenylooctowego formalocyjanohydryny i 36 g 0,0-dwuetylodwutiofosforanu sodowego (w postaci uwodnionej soli około 83%-owej) miesza się z 70 ml acetonu, mieszaninę reakcyjną ogrzewa do temperatury 40 – 50°C i pozostawia na 20 godzin. Rozpuszczalnik odparowuje się pod próżnią, pozostałość wlewa do 100 ml wody i ekstrahuje 60 ml chlorku metylenu, wyciąg w chlorku metylenu przemywa się dwukrotnie 50 ml wody, suszy i odparowuje pod próżnią. Pozostałość (37,5 g) ekstrahuje się w sposób ciągły n-heksanem w temperaturze pokojowej (25 – 30°C) aż do otrzymania 32 g pozostałości, po usunięciu pod próżnią ewentualnie w niej rozpuszczonego rozpuszczalnika.

Otrzymana substancja odpowiada estrowi α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowego formalocyjanohydryny o wzorze 10.

Przykład VIII. 20 g estru bromo- α -fenylooctowego metyloetyloketocyjanohydryny i 19,7 g 0,0-dwuetylodwutiofosforanu potasowego miesza się ze 100 ml acetonu. Wydziela się ciepło wskutek reakcji i wytrąca się KBr.

Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 minut i nieorganiczną sól usuwa przez odsączenie. Roztwór acetonowy stęży się pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość traktuje się 20 ml chlorku metylenu, po czym dwukrotnie 60 cm³ lodowatej wody. Po odwodnieniu za pomocą MgSO₄ rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem z estru α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowego metyloetyloketocyjanohydryny, o wzorze 11, w postaci oleju.

Analiza: P = 7,55%, wyliczono 7,72%.

Przykład IX. 20,2 g estru α -bromo- α -fenylooctowego acetylocyjanohydryny i 20,2 g dwuetylodwutiofosforanu potasowego miesza się ze 100 ml acetonu. Prowadząc operacje jak w przykładzie I otrzymuje się 22,4 g oleju składającego się z estru α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowego acetalocyjanohydryny o wzorze 12. Analiza: P = 8,13%, wyliczono 8,30%.

Przykład X. 16 g estru α -bromo- α -fenylooctowego benzylidenocyjanohydryny i 13,44 g dwuetylodwutiofosforanu potasowego miesza się z 80 ml acetonu. Zachodzi egzotermiczna reakcja z wydzielaniem KBr. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 minut i nieorganiczną sól usuwa się przez odsączenie. Roztwór acetonu stęży się pod próżnią, pozostałość traktuje 30 ml chlorku metylenu, po czym 3 razy 40 ml lodowatej wody. Po odwodnieniu za pomocą MgSO₄ rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się 18,8 g pozostałości, składającej się z estru α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowego benzylidenocyjanohydryny, o wzorze 13.

Analiza: N = 3,05%, wyliczono: 3,21%.

Jak już wspomniano związki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują znaczne działanie owadobójcze i przeciw roztoczom. Na-

stępujące przykłady wyjaśniają bliżej te właściwości.

Przykład XI. Tetranychus Telarius L. Mięszaną populację Tetranychus telarius w różnych stadiach wzrostu, na roślinach fasoli, traktowano w standaryzowanych warunkach odpowiednio zestawionymi wodnymi zawiesinami związków poddawanych badaniom. W 24 godziny po traktowaniu oznaczono przeciętną procentową śmiertelność:

Związek	Stężenie substancji czynnej (części na milion)	Śmiertelność %	LD 95 stężenie substancji czynnej (części na milion)
Ester α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowy acetylocyjanohydryny	10	100	
	5	91	
	2.5	66	5,8
	1.25	11	
	0.62	0	
ester α -(0,0-dwuetylotiofosforylo)- α -fenylooctowy acetocyjanohydryny	10	100	
	5	96	
	2.5	86	
	1.25	55	4
	0.62	19	
	0.31	3	
ester α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowy acetocyjanohydryny	1.25	100	
	0.62	99	
	0.31	89	0,42
	0.16	50	
	0.08	10	
ester α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowy formalocyjanohydryny	100	99,5	
	50	90	
	25	53	63
	12.5	19	
	6.2	5	
ester α -(0,0-dwuetylotiofosforylo)- α -fenylooctowy formalocyjanohydryny	80	100	
	40	99,5	
	20	86	28
	10	51	
	5	14	
	2.5	0	
ester α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowy formalocyjanohydryny	1000	100	
	200	99	
	100	94	120
	50	65	
	25	22	
	10	0	
ester α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowy metyloetyloketocyjanohydryny (związek A)	5.00	100	
	2.50	96	
	1.25	93	
	0.62	63	1.5
	0.31	20	
ester α -(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- α -fenylooctowy acetalocyjanohydryny	80.0	100	
	40.0	98	
	20.0	92	
	10.0	85	23
	5.0	67	
	2.5	48	
(związek B)	1.25	23	

Związek	Stężenie sub- stancji czynnej [część na milion]	Śmiertelność %	LD 95 stężenie substancji czynnej [część na milion]
ester α -(0,0-dwu- etyłodwutiofosforylo)	1000	100	
- α -fenylooctowy	100	28	1000
benzylidenocyjanohydryny (związek C)	10	0	

Przykład XII. Jaja *Tetranychus telarius*. Jaja *Tetranychus telarius* złożone na młodych roślinach fasoli traktowano w standaryzowanych warunkach wodną zawiesiną związków poddawanych badaniom.

W 6 dni po traktowaniu przeprowadzono badania stereomikroskopowe i oznaczono przeciętny procent wylęgania.

Związek	Stężenie sub- stancji czynnej [część na milion]	Jaja nie otworzone	LD 95 sub- stancji czynnej [stężenie część na milion]
Ester α -(0,0-dwumetylo- dwtiofosforylo)- α - fenylooctowy acetocya- nohydryny	1000	68	
	100	0	1000
ester α -(0,0-dwuetylotio- fosforylo)- α -fenylooctowy acetocyanohydryny	1000	90	1000
	100	10	
ester α -(0,0-dwuetylo- dwtiofosforylo)- α - fenylooctowy	200	100	
	100	99	
	50	95	
acetocyanohydryny	25	79	55
	12.5	52	
ester α -(0,0-dwuetylo- dwtiofosforylo)- α -fe- nylooctowy formalocya- nohydryny	1000	26	
	100	0	1000
ester α -(0,0-dwuetylotio- fosforylo)- α -fenylooctowy formalocyanohydryny	1000	2	
	100	0	1000
ester α -(0,0-dwumetylo- dwtiofosforylo)- α -fe- nylooctowy formalocya- nohydryny	1000	32	
	100	0	1000
Związek A	1000	100	
	100	95	
	50	87	93
	25	75	
	12.5	54	
	6.2	5	
Związek B	1000	15	
	100	2	
Związek C	1000	41	
	100	5	1000

Przykład XIII. *Tetranychus telarius* L. Porównanie aktywności pasożytnośczej dwuetyłodwutiofosforanu p-nitrofenylu (Parathion) z jednym z estrów kwasu α -(0,0-dwuetyłodwutiofosforylo)- α -octowego z acetocyanohydryny.

Związek	Stężenie sub- stancji czynnej [część na milion]	Śmiertelność %	LD 95 stężenie sub stancji czynnej [część na milion]	Aktywność owadobójcza przy takich sa- mych dawkach Parathion
5 dwuetyłodwu- tiofosforan p-	20	100		
	10	98		
	5	85	7.5	100
10 nitrofenylu (parathion)	0.5	33		
	1.25	1		
	0.62	0		
ester α -(0,0-dwu- etyłodwutiofosfo- rylo)- α -fenylo- octowy acetocyanohydryny	1.25	100		
	0.62	99		
	0.31	89	0.42	1785
	0.16	50		
	0.008	10		
Związek A	5.00	100		
	2.50	96		
	1.25	93	1.5	500
	0.62	63		
	0.31	20		

Przykład XIV. Jaja *Tetranychus telarius*. Porównanie aktywności p-chlorobenzosulfonianu p-chlorofenylu z jednym z estrów α -(0,0-dwuetyłodwutiofosforylo)- α -fenylooctowego z cyjanohydryną.

Związek	Stężenie sub- stancji czynnej [część na milion]	Jaja nie otwarte %	LD 95 stężenie [część na milion]	Aktywność wobec jaj przy takich samych dawkach chlorobenzoso- ulfonianu p- chlorofenylu
30 p-chlorobenzeno	120	100		
35 sulfonian p-chlorofenylu	100	99		
	50	88	60	100
	25	66		
	10	30		
40 ester α -(0,0-dwu- etyłodwutiofosfo- rylo)- α -fenylo- octowy acetono- cyjanohydryny	200	100		
	100	99		
	50	95	55	110
	25	79		
	12.5	52		
45 Związek A	1000.0	100		
	100.0	95		
	50.0	87	100	65
	25.0	75		
	12.5	54		
	6.2	5		

Przykład XV. *Musca domestica* L. Pięciodniowe muchy samice poddano badaniu stosując lokalnie za pomocą mikrostrzykawki roztwory acetonowe badanych związków. Otrzymano następujące wyniki:

Związek	Dawka γ /muchy	% śmiertelności w 20 godzinach	DL 50 γ /muchy
60 ester α -(0,0-dwumetylo- dwtiofosforylo)- α - fenylooctowy acetono- cyjanohydryny	4	92	2.2
	2	40	

Związek	Dawka γ/mucha	% śmiertelności w 20 godzinach	DL 50 γ/mucha
ester α-(0,0-dwuetylo- lotiofosforylo)-α- fenylooctowy acetonocyjanohydryny	1.00 0.75 0.56 0.42	95 79 56 25	0.53
ester α-(0,0-dwuetylo- dwutiofosforylo)-α- fenylooctowy acetonocyjanohydryny	0.8 0.6 0.45	89 68 33	0.52
ester α-(0,0-dwuetylo- dwutiofosforylo)-α- fenylooctowy formalocyjanohydryny	0.7 0.525 0.399	86 59 20	0.5
ester α-(0,0-dwuetylo- lotiofosforylo)-α- fenylooctowy formalocyjanohydryny	0.5 0.375 0.281 0.210	98 88 64 29	0.25
ester α-(0,0-dwumetylo- dwutiofosforylo)-α- fenylooctowy formalocyjanohydryny	2.00 1.50 1.25 0.84	100 88 63 25	1.07
Związek A	0.98 0.70 0.525	89 42 8.6	0.72
Związek B	1 0.75 0.56	79 35 10	0.82
Związek C	4	40	4

Przykład XVI. *Aphis fabae*. Owady hodowano na roślinach fasoli w sztucznym świetle, w standartowych warunkach.

Populację aphides opylono odpowiednio zestawionymi wodnymi zawiesinami badanych związków.

Związek	Stężenie sub- stancji czynnej (część na milion)	% śmiertelności 24 godzin	LD 95 części na milion
ester α-0,0-dwumetylo- dwutiofosforylo)-α-fenylo- octowy acetocyjanohydryny	1000 100 10	100 69 13	500
ester α-(0,0-dwuetylotio- fosforylo)-α-fenylooctowy acetonocyjanohydryny	100 50 25 12.5 6.2 3.1	100 96 74 42 11 0	47
ester α-(0,0-dwuetylo- dwutiofosforylo)-α-fenylo- octowy formalocyjanohydryny	100 50 12.5 6.2	99 92 25 2	64

Związek	Stężenie sub- stancji czynnej (część na milion)	% śmiertelności 24 godzin	LD 95 części na milion
5 ester α-(0,0-dwuetylo- lotiofosforylo)-α-fenylo- octowy acetonocyjanohydryny	200 100 50 25	100 97 95 81	50
10 ester α-(0,0-dwuetylo- dwutiofosforylo)-α-fenylo- octowy formalocyjanohydryny	12.5 6.2 3.1	56 31 10	
15 ester α-(0,0-dwuetylo- dwutiofosforylo)-α-fenylo- octowy formalocyjanohydryny	80 40 20 10 5 2.5	100 100 97 61 27 0	12
20 ester α-(0,0-dwumetylo- dwutiofosforylo)-α-fenylo- octowy formalocyjanohydryny	1000 200 100 50 25 10	100 100 100 85 35 0	67
25 Związek A	1000 100 10	100 78 0	100
30 Związek B	1000 100 10	100 3 0	100
Związek C	1000 100	80 0	100

Przykład XVII. Oznaczenie ostrej toksyczności na szczurze doustnie i za pomocą zastrzyku dożylnego estru α-(0,0-dwuetylodwuotiofosforylo)-α-fenylooctowego acetonocyjanohydryny.

Produkt rozpuszczono w dwumetyloacetoamidzie, pojedyncze grupy badanych zwierząt były w połowie samicami, a w połowie samcami.

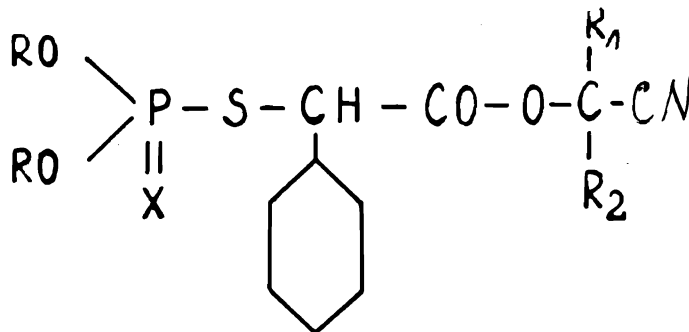
LD 50 doustnie 45 mg/kg LD 50 dożylnie 40 mg/kg

Zastrzeżenia patentowe

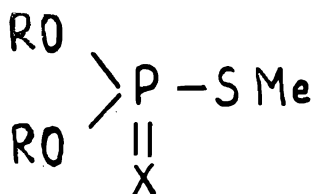
1. Sposób wytwarzania estrów fosforowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową lub etylową, R₁ i R₂ oznaczają H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅, X oznacza S lub O, znamienne tym, że związek metalu z kwasem 0,0-dwuotiofosforylo- lub dwuotiofosforylo- w wzorze 2, w którym R oznacza grupę metylową lub etylową, X oznacza tlen lub siarkę, Me oznacza metal alkaliczny lub amon, wprowadza się w reakcję z estrem kwasu α-chlorowocofenylooctowego i cyjanohydryny o wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chloru, bromu i jodu, a R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję prowadzi się korzystnie w rozpuszczalniku dla jednego lub obu reagentów w temperaturze 50 — 60°C,

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się estry α -chlorowco- α -fenylooctowe cyjanohydryny o wzorze 3, w którym Hal , R_1 i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1, otrzymane przez dodanie haloidku kwasu α -chlorowco- α -fenylooctowego do mieszaniny cyjanohydryny, bezwodnej pirydyny i eteru

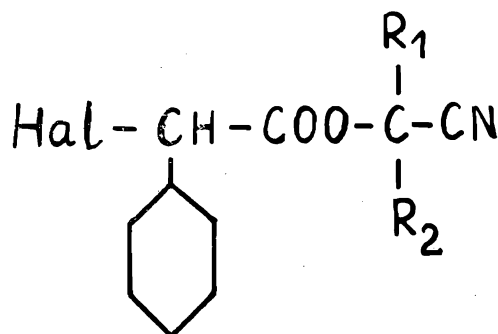
naftowego, oziębionej do temperatury 0°C i utrzymywanej stale w tej temperaturze, usunięcie utworzonego haloidku pirydyny, stężenie cieczy pod zmniejszonym ciśnieniem na łaźni wodnej, rozcieńczenie pozostałości chlorkiem metylenu, wytrząsanie z wodą lodową, zobojętnienie za pomocą NaHCO_3 , stężenie odwodnionej warstwy organicznej na łaźni wodnej i oczyszczenie otrzymanego estru α -chlorowco- α -fenylooctowego cyjanohydryny przez destylację w próżni.



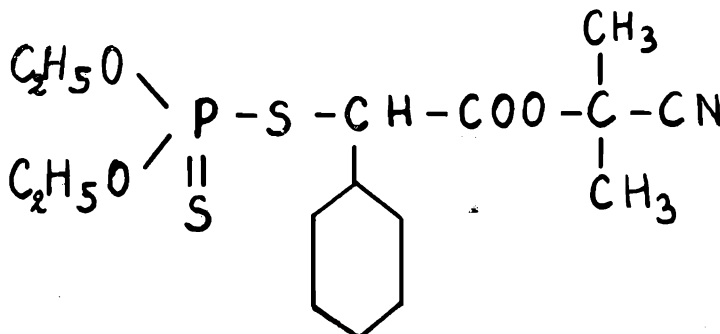
WZÓR 1



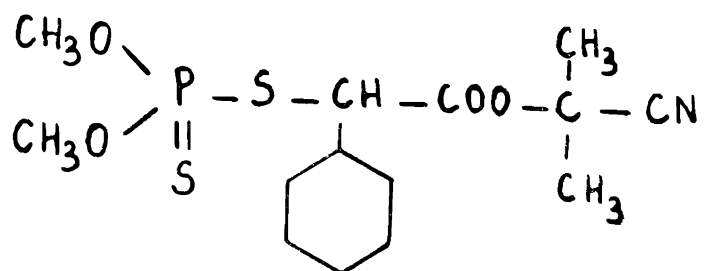
Wzór 2



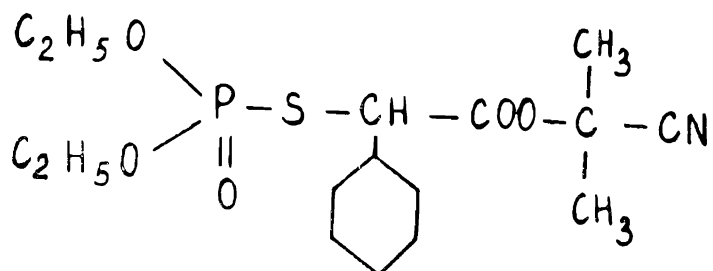
wzór 3



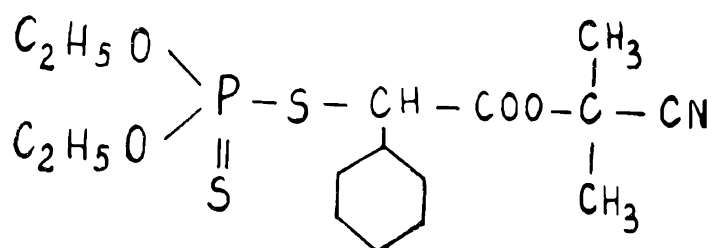
Wzór 4



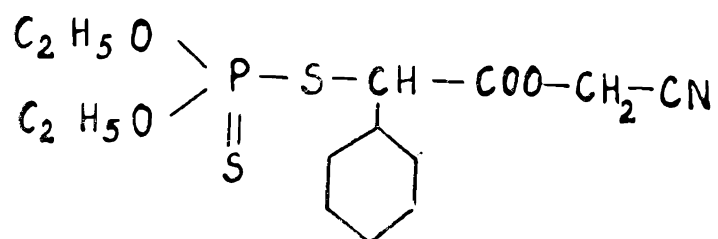
wzór 5



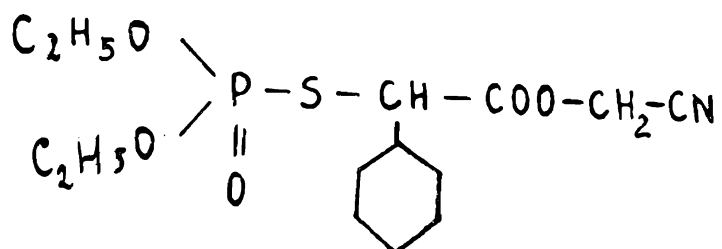
wzór 6



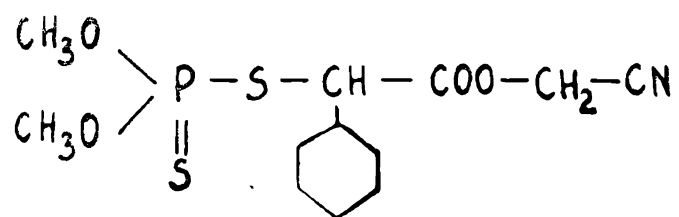
wzór 7



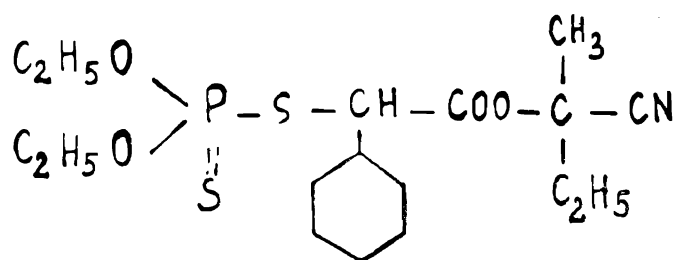
wzór 8



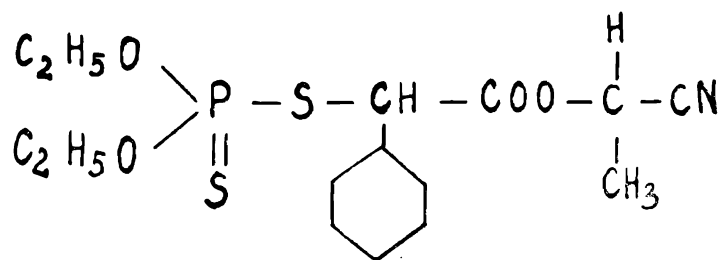
wzór 9



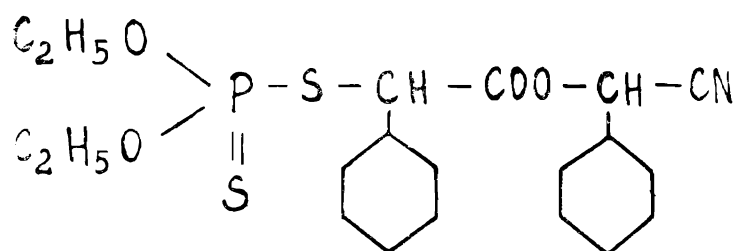
wzór 10



wzór 11



wzór 12



wzór 13