



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.04.1969 (P. 132956)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.1974

Opis patentowy opublikowano: 16.05.1977

MKP C07f 9/16

Int. Cl.²
C07F 9/165

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jan Woźniak, Stanisław Sękalski, Jacek Szymaszkiewicz, Kazimierz Suder

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Azot”, Jaworzno (Polska)

Sposób wytwarzania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) (kwasu dwutiofosforowego)

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego, posiadającego własności owadobójcze.

Ester 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowy) kwasu dwutiofosforowego jest substancją czynną wielu preparatów znanych między innymi pod nazwą handlową Malation, Malathon, Preparat 4049, Karbofos, które są insektycydami o bardzo dobrych właściwościach. Preparaty te wykazują wysoką skuteczność w zwalczaniu wielu szkodników, stosowanych w ochronie roślin, oraz charakteryzują się bardzo małą toksycznością w stosunku do organizmów stałocieplnych.

Według powszechnie znanego sposobu ester 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowy) kwasu dwutiofosforowego otrzymuje się na drodze reakcji kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego z estrem dwuetylowym kwasu maleinowego. Proces prowadzony jest w temperaturze 60–80°C, w obecności alkaliów lub zasad organicznych jako katalizatorów, w przeciągu 12–24 godzin, oraz w obecności hydrochinonu jako inhibitora polimeryzacji estru dwuetylowego kwasu maleinowego. Wydajność procesu 50–90%.

Znany jest również uproszczony sposób, którego istota polega na połączeniu w jeden proces reakcji otrzymywania kwasu 0,0-dwumetylo-dwutiofosforowego oraz reakcji otrzymywania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwa-

2

su dwutiofosforowego. Pięciosiarcezek fosforu zawieszony w estrze dwuetylowym kwasu maleinowego reaguje z wprowadzonym metanolem, tworząc kwas 0,0-dwumetylodwutiofosforowy, który przyłączając się do estru dwuetylowego kwasu maleinowego powoduje powstanie estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego. Proces prowadzi się w temperaturze 60–88°C, w czasie około 6 godzin, przy wydajności 70%.

Inne uproszczenie polega na otrzymywaniu bezwodnika S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo) bursztynowego z kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego i bezwodnika maleinowego, a następnie jego estryfikacji alkoholem etylowym. Działa się kwasem 0,0-dwumetylodwutiofosforowym na bezwodnik maleinowy, po czym otrzymany bezwodnik S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo) bursztynowy, bez wyodrębniania go ze środowiska reakcyjnego poddaje się estryfikacji alkoholem etylowym w temperaturze 50–100°C. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymuje się ester 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowy) kwasu dwutiofosforowego. Wydajność około 90%.

Jeszcze inny sposób polega na tym, że w jednostadiowym procesie wytwarzania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego jako środowisko reakcji stosuje się frakcję ropy naftowej o temperaturze wrzenia 60–115°C, gęstości w 20°C równej 0,725–

—0,740 i zawartości związków aromatycznych co najmniej 5%. Przemycanie mieszaniny reakcyjnej prowadzi się przy użyciu nasyconego roztworu chlorku sodowego, a do zobojętnienia stosuje się mieszaninę węglanu sodowego w roztworze wodnym.

Wymienione sposoby posiadają wiele zalet, jednak nie pozwalają na uzyskanie estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego o czystości powyżej 95%. Otrzymany wymienionymi sposobami ester 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowy) kwasu dwutiofosforowego jest zanieczyszczony estrami obojętnymi kwasu dwutiofosforowego, które powstają w czasie syntezy kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego jako produkty uboczne. Usunięcie tego typu związków metodami fizycznymi jak: destylacja, ekstrakcja itp. tak z kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego, jak i estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego jest praktycznie niemożliwe ze względu na podobne własności fizyczne.

Sposób według wynalazku eliminuje możliwości występowania tych zanieczyszczeń, oraz w znacznym stopniu zwiększa wydajność dzięki środowisku reakcji jakie zostało wprowadzone do sposobu syntezy. Polega on na tym, że na nadmiar soli amonowej kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego działa się stężonym kwasem siarkowym w stosunku molowym od 1:1 do 1,5:1 w środowisku rozpuszczalnika organicznego, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 40°C. Następnie wprowadza się ester dwuetylowy kwasu maleinowego.

Zaletą wynalazku jest uzyskanie estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego wolnego od zanieczyszczeń estrami obojętnymi powstającymi w czasie syntezy, o czystości powyżej 95% właściwego składnika. Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej poniższe przykłady.

Przykład I. Do kolby o pojemności 0,25 litra z trzema tubusami, zaopatrzonej w termometr, mieszało i wkraplało, wprowadza się 48 g (0,275 mola) soli amonowej kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego i 100 g benzenu. Mieszając wkrapla się 27 g (0,275 mola) stężonego kwasu siarkowego z taką szybkością, by temperatura zawartości kolby nie przekroczyła 40°C. Po wkropleniu całej ilości kwasu, zawartość kolby miesza się przez

około 1 godzinę w temperaturze 40°C, a następnie wprowadza się 43 g (0,25 mola) estru dwuetylowego kwasu maleinowego. Po wprowadzeniu estru dwuetylowego kwasu maleinowego miesza się w temperaturze 60°C przez 12 godzin. Otrzymaną masę poreakcyjną schładza się do temperatury 20°C, zobojętnia gazowym amoniakiem, poddaje filtracji, po czym poddaje destylacji próżniowej. Po oddestylowaniu benzenu otrzymuje się 75 g produktu barwy jasnożółtej o zawartości 99% estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego. Wydajność 90% w stosunku do estru dwuetylowego kwasu maleinowego.

Przykład II. Do kolby wprowadza się 48 g (0,275 mola) soli amonowej kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego i 100 g benzenu. Mieszając wkrapla się 40 g (0,4125 mola) stężonego kwasu siarkowego z taką szybkością, by temperatura zawartości kolby nie przekroczyła 40°C. Po wkropleniu całej ilości kwasu, zawartość kolby miesza się przez około 1 godzinę w temperaturze 40°C, a następnie wprowadza się 43 g (0,25 mola) estru dwuetylowego kwasu maleinowego. Po wprowadzeniu estru dwuetylowego kwasu maleinowego miesza się w temperaturze 60°C przez 12 godzin. Otrzymaną masę poreakcyjną schładza się do temperatury 20°C, zobojętnia gazowym amoniakiem, poddaje filtracji, po czym poddaje destylacji próżniowej. Po oddestylowaniu benzenu otrzymuje się 77 g produktu barwy jasnożółtej o zawartości około 96% estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego. Wydajność około 90% w stosunku do estru dwuetylowego kwasu maleinowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego, **znamienny tym**, że na sól amonową kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego użytą w nadmiarze w stosunku do estru dwuetylowego kwasu maleinowego, działa się stężonym kwasem siarkowym w temperaturze nie przekraczającej 40°C w środowisku rozpuszczalnika organicznego, przy czym stosunek molowy użytego kwasu siarkowego do soli amonowej kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego zawarty jest w granicach od 1:1 do 1,5:1, a następnie wprowadza się ester dwuetylowy kwasu maleinowego.

