

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

78 221

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.08.1972 (P. 157043)

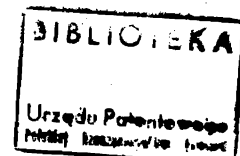
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1975

Kl. 12o, 19/03

MKP C07f 9/08



Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Ludwika Cieślak, Romuald Malinowski,
Andrzej Zwierzak

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

Sposób wytwarzania enolofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' oznaczają niższe grupy alkilowe, szczególnie metylową i etylową, a n oznacza liczbę całkowitą 1–3.

Wiele związków należących do grupy enolofosforanów wykazuje własności owadobójcze, a niektóre z nich jak na przykład opisane wzorem 1 z racji bardzo silnych własności owadobójczych znalazły praktyczne zastosowanie w ochronie roślin. Do najsukuteeczniejszych insektycydów grupy enolofosforanów należą takie substancje jak fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chlorowinyłowy o nazwie zwyczajowej chlorfenwinfos, fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4,5-tróchlorofenylo)-2-chlorowinyłowy o nazwie zwyczajowej tetrachlorwinfos, fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chlorowinyłowy, fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chlorowinyłowy.

Sposoby wytwarzania wymienionych insektycydów oraz ich własności biologiczne opisane są m. in. w następujących patentach: St. Zjedn., Am. nr 3003916, 3102842, 3305609, NRF nr 1119605. Enolofosforany o wzorze 1 zgodnie z wymienionymi patentami otrzymuje się znaną metodą w reakcji odpowiedniego fosforynu trójalkilowego z chlorkiem chlorofenacylidenu.

Według danych zawartych w opisie patentowym RFN (Ger. Offen.) nr 1903356 enolofosforany o wzorze 1 można otrzymywać także w reakcji odpowiedniego fosforynu dwualkilowego z chlorkiem chlorofenacylidenu w obecności czynnika zasadowego, szczególnie amoniaku.

Te dwie podstawowe metody syntezy enolofosforanów prowadzą do otrzymania związków o wzorze 1 z wysoką wydajnością. Czystość produktów zależy w decydującym stopniu od jakości stosowanych półproduktów a przede wszystkim od jakości chlorku chlorofenacylidenu. Zanieczyszczenia występujące w koncentratkach mają duży wpływ na ocenę toksykologiczno-sanitarną insektycydu, a także na jego skuteczność owadobójczą. Powszechna jest tendencja do ograniczania ilości zanieczyszczeń koncentratów i stosowania w ochronie roślin oraz weterynarii insektycydów możliwie jednorodnych, o wysokim stopniu czystości.

W procesach wytwarzania chlorku chlorofenacylidenu polegających na chlorowaniu, w różnych warunkach oraz różnymi czynnikami chlorującymi, odpowiednio podstawionych chloroacetofenonów powstają także produkty o mniejszej i większej zawartości chloru a mianowicie chlorek chlorofenacylu oraz chlorofenacylidynu.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 22,3 g (0,1 mola) chlorku 2,4-dwuchlorofenacylu, 0,05 g wody, 2,5 g (0,105 mola) wodoru sodu oraz 15,9 g (0,11 mola) chlorofosforanu dwumetylowego otrzymuje się 24,6 g fosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-chlorowinyloвого z wydajnością 82%, temperatura wrzenia frakcji 116–118°C/0,003 mm Hg, temperatura topnienia produktu 63–64°C.

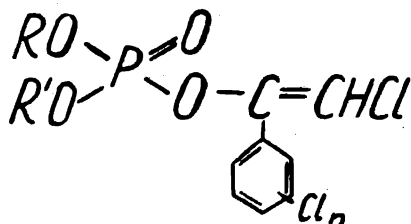
Przykład III. Postępując jak w przykładzie I i używając 22,3 g (0,1 mola) chlorku 2,5-dwuchlorofenacylu, 0,05 g wody, 2,5 g (0,105 mola) wodoru sodu oraz 19,0 g (0,11 mola) chlorofosforanu dwuetylowego otrzymuje się 27 g fosforanu 0,0-dwuetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenilo)-2-chlorowinylowego z wydajnością 82%, temperatura wrzenia 125°C/0,005 mm Hg, n_D^{20} – 1,5268.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I i stosując 25,9 g (0,1 mola) chlorku 2,4,5-trójklorofenacylu, 0,05 g wody (0,105 mola) wodoru sodu oraz 15,9 g (0,11 mola) chlorofosforanu dwumetylowego otrzymuje się 28,5 g fosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4,5-trójklorofenilo)-2-chlorowinylowego z wydajnością 85%, temperatura topnienia 97–98°, temperatura wrzenia 132–134°/0,01 mm Hg.

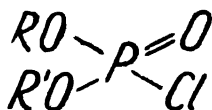
Przykład V. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 22,3 g (0,1 mola) chlorku 2,4-dwuchlorofenacylu, 0,05 g wody, 2,5 g (0,105 mola) wodoru sodu oraz 17,5 g (0,11 mola) chlorofosforanu metyloetylowego otrzymuje się 25,1 g fosforanu 0-metylo-0-etylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-2-chlorowinylowego z wydajnością 80%, temperatura wrzenia 120–121°C/0,005 mm Hg, n_D^{20} – 1,5370.

Zastrzeżenie patentowe

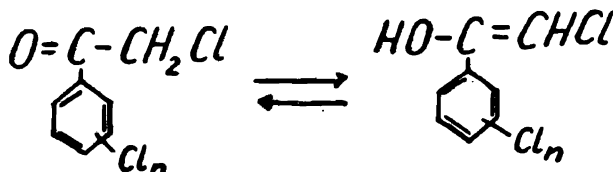
Sposób wytwarzania enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' oznaczają niższe grupy alkilowe, szczególnie metylową i etylową, a n oznacza liczbę całkowitą 1–3, znamienne tym, że chlorofosforan dwualkilowy o wzorze ogólnym 2, w którym R i R' mają znaczenie podane wyżej, kondensuje się w środowisku rozpuszczalnika organicznego i w temperaturze od –10° do 80°C, korzystnie w temperaturze 0–15°C z formą enolową chlorku chlorofenacylu o wzorze ogólnym 3, w którym n ma znaczenie podane wyżej, wytwarzaną przez działanie na chlorek chlorofenacylu o wzorze ogólnym 3 czynnikiem zasadowym, korzystnie wodorkiem sodu, w środowisku rozpuszczalnika organicznego i w obecności katalitycznych ilości wody oraz w temperaturze podanej wyżej.



wzór 1



wzór 2



wzór 3

