

**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

93165

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.02.75 (P. 177889)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

**MKP
C07f 9/16**

**Int. Cl.³
C07F 9/16**

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marian Mikołajczyk, Barbara Borecka, Wojciech J. Stec,
Bohdan Śledziński, Stefan Fulde

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

Sposób wytwarzania nowych tiofosforanów 0,S-dwualkilo-0-1-arylo-2-chlorowcowinylo- wych o własnościach owadobójczych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biologicznie czynnych, nowych enolotiofosforanów o własnościach owadobójczych. Znane są z opisu patentowego RFN nr 2332162 tiofosforany 0-etylo-S-propylo-0-1-/chlorofenylo/-2-chlorowinylo-owe o własnościach owadobójczych. Związki te otrzymuje się znanym sposobem przez działanie na chlorotiofosforan 0-etylo-S-propylowy w czterowodorofuranie odpowiednim chlorowco-acetofenonem i wodorkiem sodu.

Nowe enolotiofosforany o analogicznej do podanych wyżej związków strukturze chemicznej i o silnym działaniu insekto- i akarobójczym, przedstawione niżej wzorem ogólnym 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy a R' oznacza niższy rodnik alkilowy, Ar oznacza rodnik dwuchlorofenylo-owy, a X oznacza atom chlorowca, szczególnie atom chloru, otrzymuje się sposobem według wynalazku przez działanie na tionofosforan 0,0-dwualkilo-0-1-arylo-2-chlorowcowinylo-owy o wzorze ogólnym 2, w którym R, Ar i X mają znaczenie podane wyżej, trójalkilaminą o wzorze ogólnym R₃N, w którym R oznacza niższy alkil, po czym na powstały kompleks soli amoniowej działa się halogenkiem alkilowym o wzorze ogólnym R'Hal, w którym R' ma znaczenie podane wyżej, a Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza atom bromu lub jodu. Proces prowadzi się w temperaturze 0–100°C w rozpuszczalnikach organicznych, korzystnie w węglowodorach aromatycznych lub alkoholach alifatycznych.

Stanowiący pierwszy etap, proces wytwarzania soli amoniowej ze związków o wzorze ogólnym 2 i R₃N prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego, korzystnie węglowodoru aromatycznego, w temperaturze 0–50°C, korzystnie w temperaturze pokojowej. Drugi etap – alkilację soli amoniowej związkiem o wzorze ogólnym R'Hal prowadzi się w temperaturze 40–100°C, korzystnie w temperaturze 60–70°C, przy czym korzystne jest zastosowanie alkoholu, np. metanolu, jako rozpuszczalnika. Proces wytwarzania soli amoniowej enolotiofosforanu przebiega praktycznie z wydajnością teoretyczną, natomiast alkilowanie soli amoniowej związkiem o wzorze ogólnym R'Hal zachodzi z wysoką wydajnością do 90%. Enolotiofosforany o ogólnym wzorze 1 są substancjami krystalicznymi lub cieczami o wysokiej lepkości i rozpuszczają się w większości rozpuszczalni-

ków organicznych, np. w węglowodorach aromatycznych, chlorowcowęglowodorach, ketonach, estrach i alkoholach.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku o czystości technicznej można pozbać zanieczyszczeń metodą krystalizacji bądź destylacji wysokopróżniowej. Związki o wzorze ogólnym 2 stosowane w procesie według wynalazku jako półprodukty, otrzymuje się znanymi metodami, na przykład przez estryfikację tiochloru fosforu enolową formą chlorowcoacetofenonu i alkoholem bądź przez kondensację chlorotiofosforanu dwualkilowego z chlorowcoacetofenonem w obecności czynników zasadowych.

Spółród enolotiofosforanów o wzorze ogólnym 1 szczególnie wysoką aktywnością biologiczną odznaczają się: tiofosforan 0-metylo-S-propylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowy oraz tiofosforan 0-metylo-S-allylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowy. Biologicznie czynne związki o ogólnym wzorze 1 mogą znaleźć zastosowanie jako insektycydy i akarycydy w ochronie roślin, w sadownictwie i ogrodnictwie w postaci typowych preparatów użytkowych jak koncentratów do emulgowania, proszków do zawiesin wodnych, proszków do opylania i innych.

Sposób wytwarzania enolotiofosforanów o wzorze ogólnym 1 szczegółowo ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. W kolbie stożkowej o poj. 250 ml umieszcza się 45 g (0,13 mola) tiofosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego oraz 40 ml benzenu po czym dodaje się 105 ml 50% benzenowego roztworu trójetyloaminy i zawartość kolby pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie odsąca się wytrącony osad soli amoniowej enolotiofosforanu, umieszcza go w kolbie okrągłodennej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dodaje 200 ml metanolu oraz 18,5 g jodku metylu. Zawartość kolby ogrzewa się i utrzymuje w temperaturze wrzenia w ciągu 1 godziny, a następnie w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godzin. Wytrącony osad jodku amoniowego odsąca się, a przesącz zatęża się w wyparce, oddestylowując metanol. Pozostałość rozpuszcza się w 200 ml chloroformu i przemywa dwukrotnie wodą porcjami po 100 ml i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Po oddestylowaniu chloroformu otrzymuje się 40 g technicznego tiofosforanu 0,S-dwumetylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego, który po krystalizacji z benzyny ma postać bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 67–69°C.

Dla wzoru $C_{10}H_9O_3PSCl_3$

obliczono: C – 34,6% P – 8,8%

otrzymano: C – 34,5% P – 8,8%

Przykład II. Postępując początkowo jak w przykładzie I odsąca się sól amoniową powstałą z 45 g (0,13 mola) tiofosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego i trójetyloaminy w roztworze benzenowym, sól amoniową umieszcza się w kolbie okrągłodennej o poj. 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dodaje 200 ml metanolu, 17 g bromku etylu oraz 0,1 g jodku potasu. Zawartość kolby ogrzewa się i utrzymuje w temperaturze wrzenia w ciągu 2 godzin, a następnie w temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin. Powstały osad bromku amoniowego odsąca się, a przesącz zatęża w wyparce oddestylowując metanol. Pozostałość po rozpuszczeniu w 200 ml chloroformu przemywa się dwukrotnie wodą porcjami po 100 ml i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Po oddestylowaniu chloroformu otrzymuje się 36 g technicznego tiofosforanu 0-metylo-S-etylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego, który oczyszcza się przez destylację wysokopróżniową zbierając frakcje 138–140°/0,05 mm Hg.

Dla wzoru $C_{11}H_{11}O_3PSCl_3$

obliczono: C – 36,5% P – 8,6%

otrzymano: C – 35,2% P – 8,6%

Przykład III. Postępując jak w przykładzie II z 45 g (0,13 mola) tiofosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego, 105 ml 50% benzenowego roztworu trójetyloaminy, 20 g bromku n-propylu i 0,1 g jodku potasu otrzymuje się 38 g technicznego tiofosforanu 0-metylo-S-n-propylo-0-1-/2,5- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego wrzącego podczas destylacji w temperaturze 131–136°C/0,02 mm Hg.

Dla wzoru $C_{12}H_{13}O_3PSCl_3$

obliczono: C – 38,3%; P – 8,3%

otrzymano: C – 37,9%; P – 8,7%.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I z 45 g (0,13 mola) tiofosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-/2,4- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego w 40 ml benzenu, 105 ml 50% benzenowego roztworu trójetyloaminy, 200 ml metanolu i 18,5 g jodku metylu otrzymuje się 31,2 g tiofosforanu 0,S-dwumetylo-0-1-/2,4- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloowego o temperaturze wrzenia 137–140°/0,1 mm Hg, $n_D^{21} = 1,5789$ z wydajnością 69%.

Dla wzoru $C_{10}H_{10}Cl_3O_3PS$

obliczono: C – 34,6%; P – 8,9%

otrzymano: C – 34,6%; P – 8,8%.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie II z 45 g (0,13 mola) trójfosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-/2,4- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloвого, 105 ml 50% benzenowego roztworu trójetyloaminy, 20 g bromku n-propyłu i 0,1 g jodku potasu otrzymuje się 26,9 g technicznego tiolofosforanu 0-metylo-S-n-propylo-0-1-/2,4- dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyloвого z wydajnością 55%, $n_D^{20} = 1,5620$.

Dla wzoru $C_{12}H_{14}Cl_3O_3PS$

obliczono: C — 38,3%; P — 8,3%

otrzymano: C — 38,0%; P — 8,5%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych tiofosforanów 0,S-dwualkilo-0-1-arylo- 2-chlorowcowinyloowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy i R' oznacza niższy rodnik alkilowy, Ar oznacza rodnik dwuchlorofenyłowy, a X oznacza atom chlorowca, zwłaszcza atom chloru, stanowiących substancje o własnościach owadobójczych, z n a m i e n n y t y m, że na tionofosforan 0,0-dwualkilo-0-1-arylo- 2-chlorowcowinylo- wy o wzorze ogólnym 2, w którym R, Ar i X mają znaczenie podane wyżej, działa się w temperaturze 0–50°C trójalkiloaminą o wzorze ogólnym R_3N , w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, w rozpuszczalnikach organicznych, korzystnie węglowodorach aromatycznych, po czym na wytworzony kompleks soli amoniowej działa się w temperaturze 40–100°C halogenkiem alkilowym o wzorze ogólnym $R'Hal$, w którym R' ma znaczenie podane wyżej, a Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza atom bromu lub jodu, w rozpuszczalnikach organicznych, korzystnie w alkoholach alifatycznych.

