



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197728

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 09 12 77
(21) (PV 8234-77)

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/17
A 01 N 57/12

(75)

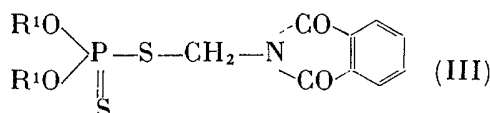
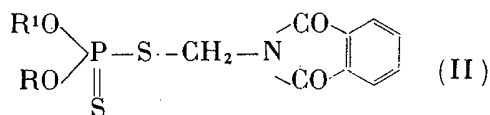
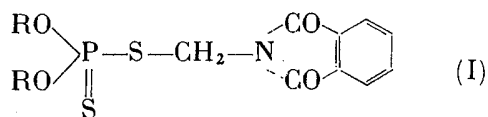
Autor vynálezu

KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc.,
BRATISLAVA, BYSTRICKÝ EUBOR ing., TRNAVA a
SANDTNEROVÁ ALENA ing., MODRA

(54) Spôsob prípravy zmesných S-chlórmetylesterov ditiofosforečných kyselín

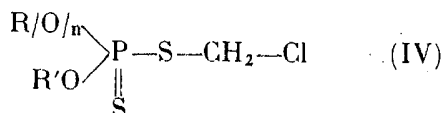
Predmetom vynálezu je spôsob prípravy zmesných S-chlórmetylesterov ditiofosforečných kyselín účinných ako insekticídy, akaricídy, ovicídy, zvlášť ako pôdne insekticídy.

Zmesné insekticídy, akaricídy a ovicídy na báze zlúčenín všeobecného vzorca I — III, ako i spôsob ich prípravy, sú známe z Franc. pat. 2 080 371.



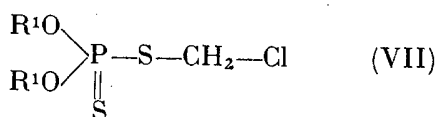
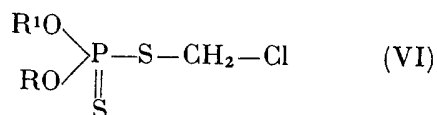
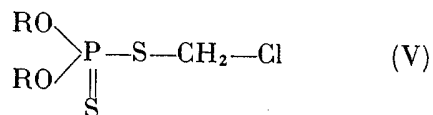
v ktorých R a R¹ sú alkyly od seba rôzne.

Zo skupiny S-chlórmetylesterov organo-fosforových zlúčenín sú známe zlúčeniny vzorca IV



v ktorom R a R' znamenajú alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, s výhodou 1 až 3 atómami uhlíka, n znamená 0 alebo 1. V uvedenom patentovom spise sa nehovorí o zmesných S-chlórmetylesterov kyselín ditiofosforečných (Austr. pat. 432 101).

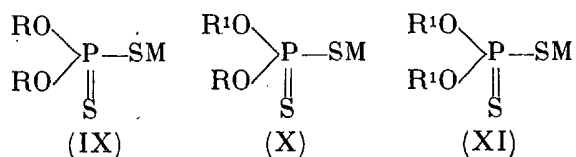
Teraz sa zistilo, že nové zmesné S-chlórmetylestery ditiofosforečných kyselín všeobecných vzorcov V, VI, VII



v ktorých R znamená alkyl s 1 až 3 atómami uhlíka, R¹ znamená alkyl s 2 až 4 atómami uhlíka rôzny od R, možno pripraviť tak, že sa nechá reagovať chlórbrómetán všeobecného vzorca VIII



so zmesou amónnych, sodných alebo draselných solí ditiofosforečných kyselín všeobecných vzorcov IX až XI



v ktorých R znamená alkyl s 1 až 3 atómami uhlíka, R¹ znamená alkyl s 2 až 4 atómami uhlíka, rôzny od R, M znamená amónium, sodík alebo draslík v prostredí organického riedidla ako je toluén, benzén, xylén, chlórbenzén, acetón, dioxán, dimetylformamid, dimetylsulfoxid, metanol, etanol, propanol, butanol, chloroform, chlorid uhličitý, dichlóretán, trichlóretylén, octan etylový, octan butylový, nitril kyseliny octovej, metyletylketón, alebo v zmesi organického riedidla už vyššie uvedeného s vodou, alebo vo vode pri teplote 10 až 90 °C.

Východisková zmes O,O-dialkylditiofosforečných kyselín sa môže pripraviť reakciou zmesi alifatických alkoholov so sírnikom fosforečným, pričom molárny pomer alkoholov navzájom sa volí rôzny a molárny pomer zmesi alkoholov k sírniku fosforečnému volí sa približne 8 : 1 (USA pat. 2,983,644). Získaná zmes kyselín sa prevedie na amónnu soľ s amoniakom alebo na alkalickú soľ s uhličitanom sodným alebo draselným alebo hydroxidom sodným alebo draselným.

Nasledujúce príklady bližšie osvetľujú, ale nijako neobmedzujú, spôsob prípravy zmesných S-chlórmetylesterov ditiofosforečných kyselín podľa vynálezu.

Príklad 1.

Zmes 23 g etylalkoholu (0,5 mólu) a 37 g izobutylalkoholu (0,5 mólu) sa za miešania pridáva k zmesi 55,5 g sírnika fosforečného (0,25 mólu) v 200 ml toluénu pri teplote 60 — 80 °C. V miešaní sa pokračovalo 6 hodín pri refluxe. Po ochladnutí sa za miešania pri teplote 10 až 15 °C zaviedlo pod hladinu 9 g amoniaku. Vylúčené amonné soli sa oddelili filtráciou, na filtri premyli petroleterom. Týmto postupom sa získalo 80 g zmesi solí amónnych, ktoré sa bez ďalšieho čistenia použili na spracovanie.

K 46,7 g zmesi amónnych solí v 200 ml acetonitrilu sa pridalo 30 g chlórbrómmetanu. V miešaní sa pokračovalo 2 hodiny pri 40 °C. Vylúčený bromid amonný sa oddelil filtráciou, na filtri premyl acetonitrilom. Zo spojených filtrátov sa za zníženého tlaku oddesti-

loval acetonitril. Zvyšok sa rozpustil v 150 ml benzénu, premyl vodou. Po vysušení sa benzén oddestiloval za zníženého tlaku. Získalo sa 41 g bezfarebnej kvapaliny.

Nájdené: 12,53 % P 13,07 % Cl 26,28 % S

Získaný produkt mal nasledovné zloženie:

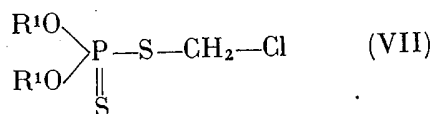
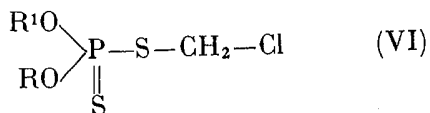
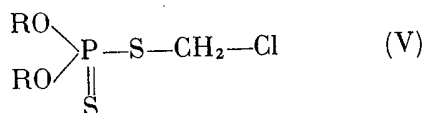
27,4 % O,O-dietyl-S-chlórmetylditiofosfát
 57,5 % O-etyl-O-izobutyl-S-chlórmetylditiofosfát
 14,5 % O,O-diizobutyl-S-chlórmetylditiofosfát.

Podobným postupom boli pripravené nasledovné zmesi tohto zloženia:

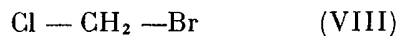
- II. 24,5 % O,O-dietyl-S-chlórmetylditiofosfát
 48,9 % O-etyl-O-propyl-S-chlórmetylditiofosfát
 18,8 % O,O-dipropyl-S-chlórmetylditiofosfát
- III. 29,8 % O,O-diizopropyl-S-chlórmetylditiofosfát
 52,0 % O-izopropyl-O-izobutyl-S-chlórmetylditiofosfát
 18,2 % O,O-diizobutyl-S-chlórmetylditiofosfát
- IV. 27,2 % O,O-dipropyl-S-chlórmetylditiofosfát
 50,9 % O-propyl-O-izobutyl-S-chlórmetylditiofosfát
 21,8 % O,O-diizobutyl-S-chlórmetylditiofosfát
- V. 19,6 % O,O-dimetyl-S-chlórmetylditiofosfát
 42,7 % O-metyl-O-izobutyl-S-chlórmetylditiofosfát
 32,8 % O,O-diizobutyl-S-chlórmetylditiofosfát
- VI. 12,8 % O,O-dimetyl-S-chlórmetylditiofosfát
 43,4 % O-metyl-O-izopropyl-S-chlórmetylditiofosfát
 27,5 % O,O-diizopropyl-S-chlórmetylditiofosfát
- VII. 15,2 % O,O-dimetyl-S-chlórmetylditiofosfát
 33,6 % O-metyl-O-propyl-S-chlórmetylditiofosfát
 29,5 % O,O-dipropyl-S-chlórmetylditiofosfát
- VIII. 21,2 % O,O-dietyl-S-chlórmetylditiofosfát
 51,0 % O-etyl-O-izopropyl-S-chlórmetylditiofosfát
 20,4 % O,O-diizopropylditiofosfát

PREDMET VYNÁLEZU

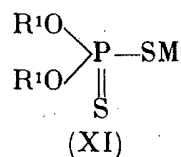
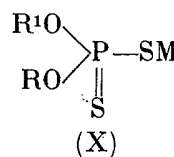
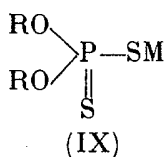
Spôsob prípravy zmesných S-chlórmetyl-esterov ditiofosforečných kyselín všeobecných vzorcov V, VI a VII



v ktorých R znamená alkyl s 1 až 3 atómami uhlíka, R¹ znamená alkyl s 2 až 4 atómami uhlíka, rôzny od R, vyznačený tým, že sa nechá reagovať chlórbrómetán vzorca VIII



so zmesou amonných, sodných alebo draselných solí ditiofosforečných kyselín vzorcov IX — XI



v ktorých R znamená alkyl s 1 až 3 atómami uhlíka, R¹ znamená alkyl s 2 až 4 atómami uhlíka, rôzny od R, M znamená amónium, sodík alebo draslík v prostredí organického riedidla ako je toluén, benzén, xylén, chlórbenzen, acetón, dioxán, dimetylformamid, dimetylsulfoxid, metanol, etanol, propanol, butanol, chloroform, chlorid uhličitý, dichlóretán, trichlóretylén, octan etylový, octan butylový, nitril kyseliny octovej, metyletylketón, alebo v zmesi organického riedidla už vyššie uvedeného s vodou, alebo vo vode pri teplote 10 až 90 °C.