



УКРАЇНА

(19) UA (11) 21484 (13) A

(51) A 01 N 57/10; C 07 F 9/165

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 0,0-ДІАЛКІЛ-S-[2-ХЛОР-3(0',0'-ДІАЛКІЛФОСФОРИЛ-АМІДО)ПРОПІЛ]ТІОФОСФАТІВ

1

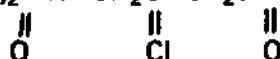
(21) 95125195

(22) 08.12.95

(24) 16.12.97

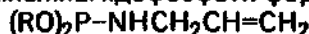
(46) 30.04.98. Бюл. № 2

(47) 16.12.97

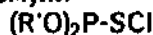
(72) Мельник Ярослав Гнатович, Мельник Га-
лина Федорівна(73) Львівський державний університет ім.
І. Франка(57) Спосіб одержання 0,0-діалкіл-S-[2-
хлор-3(0,0-діалкілфосфориламід)пропіл]-
тіофосфатів загальної формули

де R і R' - алкіл

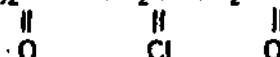
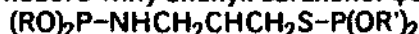
2

який відрізняється тим, що 0,0-ди-
алкілаліламідфосфати формули

де R - алкіл,

вводять у взаємодію з 0,0-ди-
алкілфосфорилсульфенілхлоридами
формули

де R' - алкіл

в середовищі органічного розчинника при
температурі 18-20°C з подальшим
виділенням цільового продукту відомими
методами.Вінахід відноситься до хімії фос-
форорганічних сполук, а саме до способу
одержання ефіроамідів тіофосфорної кисло-
ти, нового типу сполук загальної формули

де R і R' - алкіл.

Ці сполуки можуть бути використані як
біологічно активні препарати (пестициди).Відомо, що ефіроаміди кислот фосфору
знаходять практичне використання як пес-
тицидні препарати [Мельников Н.Н. Химия и
технология пестицидов, М., 1974, с. 484, 500,
512]. Знайшли практичне використання якбіологічно активні речовини ефіри кислот
фосфору, які містять в 0- або S-алкільному
радикалі атом галогену, або інші
електроноакцепторні групи [Авт. св. СССР №
1094311, 1984]. Особливо ефективними вия-
вились сполуки які містять в β-положенні 0-
або S-алкільному радикалі електроноакцеп-
торні атоми або їх групи [ЖОХ, 1959, т. 29, с.
1671; ЖОХ, 1960, т. 30, с. 2813; Успехи химии,
1953 т. 22, с. 712; Сондерс Б.И. Химия и
токсикология органических соединений
фосфора. ИЛ, 1961, с. 282].Ці сполуки одержують взаємодією
хлорангідридів відповідних кислот фосфору

(19) UA (11) 21484 (13) A

з галогензаміщеними спиртами, амінами, фенолами у присутності основ.

Відомо також, що сполуки, які містять у своєму складі два залишки диалкілдитіофосфорної кислоти з'єднаних між собою або поліметиленовим містком володіють біологічною активністю і знаходять практичне використання як інсектоакарицидні препарати [Успехи химии, 1953, т. 22, с. 712; ЖОХ, 1959, т. 29, с. 3593]. Ці сполуки одержують алкілюванням солей диалкілдитіо(тіо)фосфорних кислот полігалогенопохідними вуглеводнів.

Найбільш близьким за технічною суттю прототипом є спосіб одержання ефірів кислот фосфору, які містять у своєму складі два залишки кислот фосфору, з'єднаних триметиленовим містком, який полягає у приєднанні 0,0-диалкілдитіофосфорної кислоти до її S-алілових ефірів [Авт. св. СССР № 254510, 1969]. Суттєвим недоліком прототипу є довготривалість протікання реакції (26 год), процес проходить при високих температурах (90°C), що вимагає великих затрат теплової енергії.

Загальним недоліком аналогів і прототипу є те, що цими способами неможливо одержати ефіроаміди тіофосфорної кислоти, які б містили у своєму складі два різні залишки кислот фосфору з'єднаних між собою триметиленовим ефіроамідним містком з атомом хлору в β -положенні.

В основу винаходу покладено завдання розробити такий спосіб одержання нового типу ефіроамідів тіофосфорної кислоти, які б містили у своєму складі диалкілтіофосфорильну і диалкіламідофосфорильну групи з'єднані через N- і S-атоми 2-хлорпропіленовим містком. Поєднання в молекулах цих сполук залишків фосфорної і тіофосфорної кислот, ефіроамідної групи, а також атому хлору, який знаходиться в β -положенні до фосфорильних частин молекули безсумнівно вплине на їх пестицидну активність.

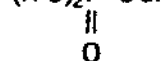
Пошук синтезу нових пестицидних препаратів необхідний для чергування їх у використанні з метою запобігання розвитку стійкості у шкідників до того чи іншого препарату.

Поставлене завдання досягається тим, що для одержання нового типу ефіроамідів кислот фосфору 0,0-диалкіл-S-[2-хлор-3(0,0-диалкілфосфориламідо)пропіл]тіофосфатів-0,0-диалкіламідофосфати формули



де R - алкіл

вводять у взаємодію з 0,0-диалкілфосфорилсульфенілхлоридом формули



де R' - алкіл

Процес проводять в середовищі органічного розчинника (бензол, ефір) при температурі 18-20°C, цільові продукти виділяють відомими методами.

Як показав хроматографічний аналіз, реакція практично не супроводиться утворенням побічних продуктів, а приводить до утворення цільових продуктів з кількісним виходом. Для технічних цілей утворені продукти можуть бути використані безпосередньо після відгонки розчинника без подальшого їх очищення, що дозволяє здійснювати їх виробництво у промислових умовах при мінімальній затраті теплоенергії.

Будова одержаних сполук підтверджена спектральними методами, склад - елементним аналізом, а їх чистота - хроматографією.

П р и к л а д 1. Одержання 0,0-диетил-S-[2-хлор-3(0,0-діетилфосфориламідо)пропіл]тіофосфату.

3,86 г (0,02 моль) аліламіду 0,0-диетилфосфорної кислоти розчиняють в 10 мл бензолу, до розчину при перемішуванні і кімнатній температурі додають 4,08 г (0,02 моль) 0,0-диетилфосфорилсульфенілхлориду. Суміш залишають на 5 год при кімнатній температурі. Після відгонки розчинника продукт реакції переганяють у вакуумі при 162°C/10⁻² мм рт.ст.

Одержують 7,46 г (94%) речовини; d_4^{20} 1,2360; n_D^{20} 1,4776 (для сирого, непереганеного продукту n_D^{20} 1,4810); MR_D знайдено 90,99, обчислено 91,25.

Знайдено, %: C 33,16; 33,02; P 15,42; 15,30; S 7,84; 7,96; Cl 8,76; 8,65; N 3,18; 3,32.



Обчислено, %: C 33,21; P 15,57; S 8,08; Cl 8,91; N 3,52.

П р и к л а д 2. Одержання 0,0-диетил-S-[2-хлор-3(0,0-дипропілфосфориламідо)пропіл]тіофосфату.

3,86 г (0,02 моль) аліламіду 0,0-диетилфосфорної кислоти розчиняють в 10 мл бензолу, до розчину при перемішуванні і кімнатній температурі додають 4,64 г (0,02 моль) 0,0-дипропілфосфорилсульфенілхлориду. Суміш залишають на 5 год при кімнатній температурі. Після відгонки розчинника продукт реакції переганяють у вакуумі при 168°C/10⁻² мм рт.ст.

Одержують 7,72 г (91%) речовини; d_4^{20} 1,1922; n_D^{20} 1,4773 (для сирого, непереганеного продукту n_D^{20} 1,4752); MR_D 100,23; обчислено 100,54.

Знайдено, %: С 36,24; 36,41; Р 14,22; 14,38; S 7,18; 7,42; Cl 8,11; 8,20; N 3,05; 3,14.

$C_{13}H_{30}O_8P_2NCl$.

Обчислено, %: С 36,66; Р 14,54; S 7,52; Cl 8,32; N 3,28.

Техніко-економічні переваги пропонованого способу одержання нового типу ефіроамідів тіофосфорної кислоти полягають в його простоті, доступності вихідних сполук, високими виходами цільових продуктів і мінімальними затратами теплоенергії. Процес не супроводжується побічними реакціями, а тому цільові

продукти можуть бути використаними для технічних цілей після відгону розчинника із реакційної суміші без їх подальшого очищення, що дозволить здійснювати їх виробництво в промислових умовах.

Пошук і розробка нових способів одержання нових пестицидних препаратів обумовлений необхідністю в розширенні асортименту цих сполук, що необхідно для їх чергування при використанні, з метою запобігання розвитку стійкості у шкідників сільськогосподарських культур до того чи іншого препарату.

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор О. Кравцова

Замовлення 4439

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101



— — — — —