



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

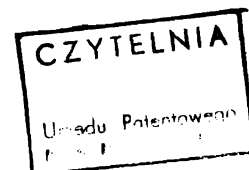
Int. Cl.³ C07F 9/40

Zgłoszono: 22.03.80 (P. 222954)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Janusz Kowalik, Lidia Kupczyk-Subotkowska,
Przemysław Mastalerz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania nowych 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkiitioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, a R¹ oznacza niższy alkil, aralkil, mających zastosowanie w syntezie organicznej, a zwłaszcza do otrzymywania oksymów 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania 1-keto-alkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie.

Istota wynalazku polega na tym, że 1 mol chlorku kwasowego o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkiitioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, poddaje się reakcji z 1 molem fosforynu trójątkilowego w temperaturze od -20°C do 10°C aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym odparowuje się powstały chlorek alkilu, w wyniku czego otrzymuje się 1-ketoalkanofosfonian dwualkilowy o ogólnym wzorze 1, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie.

Alternatywnie wynalazek polega na tym, że 1 mol chlorku kwasowego o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkiitioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, poddaje się reakcji z 1 molem fosforynu trójątkilowego w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym inertym w stosunku do substratów, w temperaturze od -20°C do 10°C aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym odparowuje się rozpuszczalnik organiczny oraz powstały chlorek alkilu, w wyniku czego otrzymuje się 1-ketoalkanofosfonian dwualkilowy o ogólnym wzorze 1, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie.

Struktura otrzymywanych 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych została potwierdzona metodami spektroskopowymi (IR, NMR).

Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie nowych 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie, z wydajnością 50-100%.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Sposób opisany w tym przykładzie dotyczy otrzymywania 3-karbometoksy-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego o wzorze 3. W kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w termometr i wkraplacz umieszcza się 15,05 g (0,1 mola) chlorku 3-karbometoksypropionylu i w temperaturze -10°C podczas mieszania wkrapla się 17,4 (0,1 mola) fosforynu trójetylowego. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury pokojowej a powstający chlorek etylu odparowuje się. Otrzymany surowy 3-karbometoksy-1-ketopropanofosfonian dwuetylowy destyluje się pod ciśnieniem 66,661 Pa. Otrzymuje się z wydajnością 64% 16,1 czystego 3-karbometoksy-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego o temperaturze wrzenia 142-146°C.

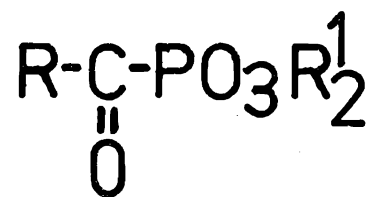
Przykład II. Sposób opisany w tym przykładzie dotyczy otrzymywania 3-metylotio-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego o wzorze 4. W kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w termometr i wkraplacz umieszcza się 13,85 g (0,1 mola) chlorku 3-metylotiopropionylu oraz 50 ml bezwodnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie eteru, i w temperaturze -10°C podczas mieszania wkrapla się 17,4 g (0,1 mola) fosforynu trójetylowego. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury pokojowej i odparowuje rozpuszczalnik organiczny oraz powstający chlorek etylu. Otrzymuje się z wydajnością 100% 24 g surowego 3-metylotio-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego w postaci oleju.

Przykład III. Sposób opisany w tym przykładzie dotyczy otrzymywania 2-benzylotioacetylofosfonianu dwuetylowego o wzorze 5. W kolbie dwuszyjnej umieszcza się 20,05 g (0,1 mola) chlorku 2-benzylotioacetylu oraz 50 ml suchego eteru i w temperaturze -10°C podczas mieszania wkrapla się 17,4 g (0,1 mola) fosforynu trójetylowego. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury pokojowej. Wykryształizowany osad odsącza się i przemywa kilkoma porcjami suchego eteru. Otrzymuje się z wydajnością 52% 16,5 g 2-benzylotioacetylofosfonianu dwuetylowego o temperaturze topnienia $70-74^{\circ}\text{C}$.

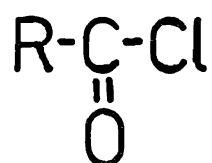
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkiltioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, a R^1 oznacza niższy alkil, aralkil, **znamienny tym**, że 1 mol chlorku kwasowego o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkiltioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, poddaje się reakcji z 1 molem fosforynu trójątkilowego w temperaturze od -20°C do 10°C aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym odparowuje się powstały chlorek alkilu.

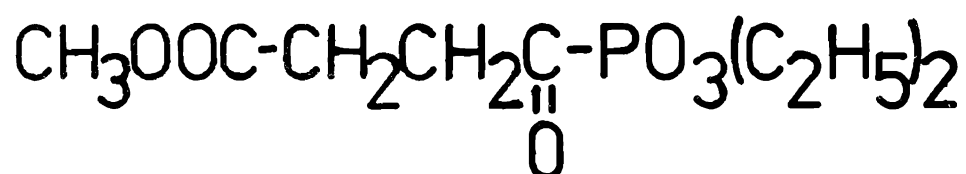
2. Sposób otrzymywania nowych 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkiltioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, a R^1 oznacza niższy alkil, aralkil, **znamienny tym**, że 1 mol chlorku kwasowego o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkiltioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, poddaje się reakcji z 1 molem fosforynu trójątkilowego w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym inertym w stosunku do substratów, w temperaturze od -20°C do 10°C aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym odparowuje się rozpuszczalnik organiczny i powstały chlorek alkilu.



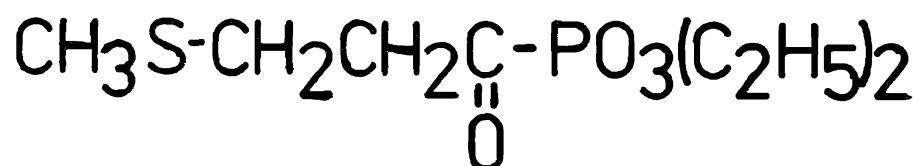
wzór 1



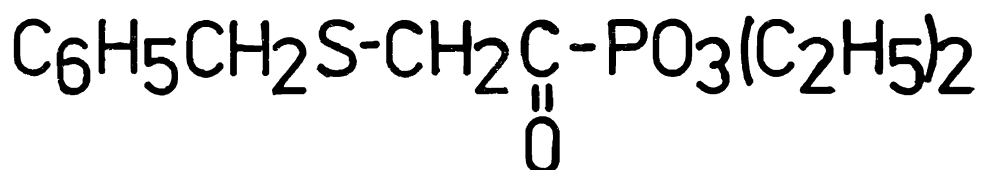
wzór 2



wzór 3



wzór 4



wzór 5