



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.07.1972 (P. 156638)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 17.04.1975

Kl. 12o,26/01

MKP C07f 9/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Jerzy Mikołajczyk, Ryszard Bodalski, Bohdan Śledziński, Andrzej Zwierzak, Ludwika Cieślak

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

Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków fosforoorganicznych typu enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową lub chloroetylową, a n oznacza liczbę całkowitą od 1—3.

Znany jest sposób (Z. Obszcz. Chim XLII, 4, 1972) otrzymywania mieszanych estrów kwasów fosforowych i fosfonowych, a mianowicie fosforanów 0,0-dwualkilo-0-1-(chlorofenilo)-2-karboalkoksymetylo winylowych oraz ich odpowiednich form — ketofosfonianów w reakcji fosforynów trójalkilowych z estrami alkilowymi kwasu β -bromobenzoilopropionowego. Sposobem tym otrzymuje się, zależnie od rodzaju podstawnika w cząsteczkach półproduktów, odpowiednie enolofosforany bądź ich mieszaniny z ketofosfonianami. Związki te wykazują słabą aktywność biologiczną. Znany jest także z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2685552 sposób wytwarzania insektycydu — fosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-metylo-2-karboametoksy-winylowego w reakcji fosforynu trójmetylowego i aceto- α -chlorooctanu metylowego.

Sposobem według wynalazku enolofosforany o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się przez kondensację chlorobenzoilohalogenoocetanu etylu o wzorze ogólnym 2, w którym n oznacza liczbę całkowitą od 1—3, a X oznacza halogen z fosforynem trójalkilowym o wzorze ogólnym 3, w którym R ma znaczenie podane wyżej.

Proces kondensacji związków o wzorze 2 i 3 pro-

2

wadzi się w obecności lub bez rozpuszczalnika organicznego w temperaturze od 40 do 150°C, szczególnie w temperaturze 70—100°C. Związki o wzorze 2 i 3 używa się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub stosuje się nadmiar związku 3 wynoszący do 30%. W reakcji wymienionych związków powstaje związek o wzorze 1 z wydajnością 75—95% oraz odpowiedni halogenek alkilu. Mieszaninę poreakcyjną stanowiącą zanieczyszczony związek o wzorze 1 oczyszcza się przez odparowanie lotnych składników pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez destylację pod ciśnieniem rzędu 10^{-3} mm Hg. Enolofosforany o wzorze 1 są substancjami ciekłymi o dużej lepkości rozpuszczającymi się w organicznych rozpuszczalnikach, na przykład w benzenie, etanolu, czterochlorku węgla; nie rozpuszczają się natomiast w wodzie. Jednorodność związków o wzorze 1 określono metodą chromatografii cienkowarstwowej, a strukturę ustalono metodą spektrofotometrii w podczerwieni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej. Związki o wzorze ogólnym 1 są mieszaniną dwóch izomerów geometrycznych z wyraźną przewagą izomeru trans.

Enolofosforany o wzorze ogólnym 1 mogą znaleźć praktyczne zastosowanie jako substancje biologicznie aktywne.

Sposób wytwarzania enolofosforanów o wzorze ogólnym 1 ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. W kolbie szklanej o pojemności

50 ml zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i wkraplacz umieszcza się 22,8 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilobromooctanu etylu i podgrzewa do 50°C. Następnie mieszając zawartość kolby wkrapla się 12,4 g (0,1 mola) fosforynu trójmetylowego, utrzymując temperaturę mieszaniny reagującej w granicach 80—90°C. Po zakończeniu wkraplania fosforynu trójmetylowego, zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 90° w ciągu 2 godzin i usuwa część lotnych składników obniżając ciśnienie do około 20 mm Hg. Produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 136°C (0,03 mm Hg). Otrzymuje się 23,6 g fosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-karboetoksy-winyłowego z wydajnością 94%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 25 : 75.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 19,6 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilochlorooctanu etylu oraz 16,6 g (0,1 mola) fosforynu trójmetylowego, otrzymuje się 21,7 g fosforanu 0,0-dwuetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-karboetoksy-winyłowego (frakcja wrząca w temperaturze 154° (0,05 mm Hg) z wydajnością 80%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 20 : 80.

Przykład III. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 22,8 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilobromooctanu etylu oraz 20,8 g (0,1 mola) fosforanu trój-n-propylowego, otrzymuje się 24,2 g fosforanu 0,0-dwu-n-propylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-karboetoksy-winyłowego (frakcja wrząca w tempe-

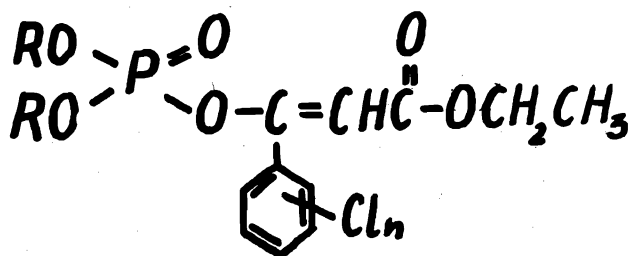
raturze 162°C (0,03 mm Hg) z wydajnością 82%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 20 : 80.

Przykład IV. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 22,8 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilobromooctanu etylu oraz 20,8 g (0,1 mola) fosforynu trój-izo-propylowego, otrzymuje się 22,0 g fosforanu 0,0-dwu-izo-propylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-karboetoksy-winyłowego (frakcja wrząca w temperaturze 174°C (0,05 mm Hg) z wydajnością 75%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 28 : 72.

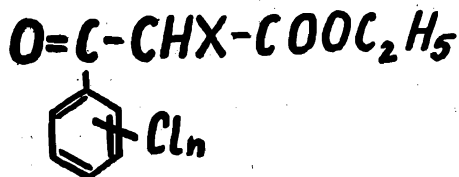
Przykład V. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 22,8 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilobromooctanu etylu oraz 26,9 g (0,1 mola) fosforynu trój-β-chloroetylowego, otrzymuje się 24,3 g fosforanu 0,0-dwu-β-chloroetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-karboetoksy-winyłowego (frakcja wrząca w temperaturze 190°C (0,04 mm Hg) z wydajnością 75%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 17 : 83.

Zastrzeżenie patentowe

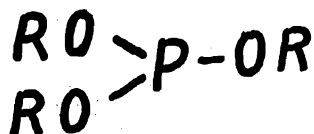
Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową lub chloroetylową, a n oznacza liczbę całkowitą od 1—3, **znamienny tym**, że chlorobenzylolohalogenooctanu etylu o wzorze ogólnym 2, w którym n ma wyżej podane znaczenie a X oznacza halogen kondensuje się z fosforynem trójalkilowym o wzorze ogólnym 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie.



wzór 1



wzór 2



wzór 3

PZG Bydg. zam. 58/75, nakł. 120 egz.

Cena 10 zł