

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

69 846

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,5/04

Zgłoszono: **19.05.1969** (P. 133683)

Pierwszeństwo: **20.05.1968** Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07f 9/16

Zgłoszenie ogłoszono: **30.11.1972**

Opis patentowy opublikowano: **18.03.1974**

Twórca wynalazku: Reinhard Schliebs

Uprawniony z patentu: Bayer A. G., Leverkusen (Niemiecka Republika
Federalna)

Sposób wytwarzania tiofosforynu dwumetylowego lub estrów O-jednometylowych kwasów alkanotiofosfonawych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tiofosforynu dwumetylowego lub estrów O-jednometylowych kwasów alkanotiofosfonawych.

Znany jest sposób [I. S. Achmetschanow i inni Dokł. Akad. Nauk ZSRR 163; nr 2, strony 362—364 (1965)], otrzymywania z bardzo dobrą wydajnością tiofosforynu dwumetylowego w reakcji fosforynu trójetylowego, siarkowodoru i trójetyloaminy przy zachowaniu odpowiednich parametrów; stosunku molowego fosforynu trójetylowego do trójetyloaminy wynoszącego 2:1 temperatury 10°C i czasu przepuszczania siarkowodoru wynoszącego 50 godzin i następną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyżej wymienionym opracowaniu omówiony jest mechanizm tej reakcji według którego powstaje pośrednio jonowy produkt addycji siarkowodoru i fosforynu trójetylowego który w warunkach destylacji (w temperaturze poniżej 90°C) rozszczepia się na fosforyn dwumetylowy i etanol.

Na podstawie danych zawartych w cytowanej literaturze należało przypuszczać, że również fosforyn trójmetylowy (TMP) można w analogiczny sposób przeprowadzić w tiofosforyn dwumetylowy (DMTP). Pomyślny wynik takiej reakcji miałby duże znaczenie gdyż dotąd nie ma zadowalającego sposobu otrzymywania DMTP, natomiast tiofosforyn dwumetylowy otrzymuje się w skali technicznej również i innymi sposobami.

Po przeprowadzeniu reakcji fosforynu trójme-

2

tylowego, trójetyloaminy i siarkowodoru w temperaturze 10°C w ciągu 65 godzin w toku następnej destylacji ulatnia się tylko mieszanina merkaptanu metylowego i metanolu, pozostaje natomiast lepka cuchnąca pozostałość o budowie soli, co ustalono na podstawie widma w nadfiolecie. W toku tej reakcji nie powstaje tiofosforyn dwumetylowy. Przy zastąpieniu trójetyloaminy trój-n-butyloaminą reakcja ma przebieg analogiczny. Z tego wynika, że w podanych warunkach nie zachodzi synteza tiofosforynu dwumetylowego.

Najkorzystniejszy znany sposób wytwarzania tiofosforynu dwumetylowego w reakcji fosforynu dwumetylowego z pięciosiarczkiem fosforu pozwala na uzyskanie pożądanego produktu z wydajnością wynoszącą tylko 30% wydajności teoretycznej.

Stwierdzono, że tiofosforyn dwumetylowy lub estry O-jednometylowe kwasów organotiofosfonawych o wysokim stopniu czystości można wytworzyć prostym sposobem z wysoką wydajnością w warunkach łatwych do zrealizowania w skali technicznej, a mianowicie na drodze reakcji fosforynu trójmetylowego lub estru O,jednometylowego kwasu alkanofosfonowego z siarkowodorem i słabą zasadą organiczną o wartości pKa w wodnym roztworze wynoszącej 0,5—8, w temperaturze 0—70°C i pod ciśnieniem 1—25 atn. Łatwy i prosty przebieg reakcji sposobem według wynalazku jest całkowicie niespodziewany, ponieważ w wyżej

cytowanej literaturze dwumetyloanilina, która w sposobie według wynalazku okazała się przydatną, określona jest jako mało skuteczny katalizator (tworzy się w jej obecności tylko bardzo mała ilość tiofosforynu dwuetylowego).

Natomiast trójetyloamina stosowana z dobrym wynikiem okazała się całkowicie nieprzydatna do syntezy tiofosforynu dwumetylowego sposobem według wynalazku, przeciwnie produkt reakcji ulega nawet rozkładowi pod wpływem tej aminy. Ponadto jest niespodziewane, że można stosować również anilinę w sposobie według wynalazku, gdyż można było przypuszczać, że tiofosforyn dwumetylowy stanowiący bardzo dobry środek alkilujący będzie w warunkach reakcji działał alkilując na tę aminę. Odpowiednimi zasadami organicznymi przydatnymi w sposobie według wynalazku są aminy zwykle oznaczane jako słabe zasady których wartość pK_a w wodnym roztworze wynosi 0,5—8 (Handbook of Chemistry and Physics, 48, wydanie 1967/68, strony 87/88). Reakcja przy bardzo małych wartościach pK_a np. przy stosowaniu dwufenyloaminy ($pK_a = 0,79$) przebiega bardzo powoli, natomiast przy wysokich wartościach pK_a zachodzi już bardzo wyraźny rozkład. Szczególnie korzystne są zatem przede wszystkim takie aminy, których wartość pK_a wynosi 4—7, na przykład anilina, anilina podstawiona niższymi rodnikami alkilowymi, jak dwumetyloanilina i dwuetyloanilina, pirydyna i produkty jej podstawienia, np. pikolina i kolidyna, ponadto trójhydrokso-izopropiloaminy, przy czym nie ma znaczenia, czy stosowana amina jest aminą pierwszorzędową, drugorzędową lub trzeciorzędową, i czy posiada lub nie posiada przeszkody przestrzennej. Sposób według wynalazku prowadzi się korzystnie bez stosowania rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika.

Reakcję można prowadzić w szerokim zakresie temperatur, na ogół w temperaturze 0—70°C. Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 40—70°C i w tym przypadku czas reakcji, który w zależności od składników reakcji zwykle wynosi 8—48 godzin, skraca się znacznie, to jest o około 60—80%.

Reakcję zasadniczo można prowadzić pod ciśnieniem normalnym, jednak przy prowadzeniu reakcji w skali technicznej korzystne jest stosowanie nadciśnienia. Zwłaszcza korzystne jest stosowanie ciśnienia 0,1—25 atn (ciśnienie nasycenia siarkowodoru), a zwłaszcza ciśnienie 5—25 atn. W toku reakcji ciśnienie obniża się i w przypadku braku nadmiaru H_2S może obniżyć się do 1 atmosfery. Ilość wprowadzanej zasady organicznej nie jest decydująca. Przy stosowaniu tylko kilku % molowych reakcja przebiega wyraźnie wolniej, natomiast w przypadku stosowania 10—50% molowych w stosunku do wprowadzonego związku fosforu nie obserwuje się istotnej zmiany szybkości reakcji. Oczywiście można stosować także 100% molowych i więcej aminy, jednak utrudnia to dalszy przerób mieszaniny nie dając w zamian żadnej korzyści. Ilość wprowadzanego siarkowodoru winna wynosić co najmniej 100% molowych w stosunku do składnika fosforoorganicznego. Nad-

miar wynoszący 10—30% jest korzystny, natomiast większy nadmiar jest niekorzystny, gdyż utrudnia prowadzenie reakcji i przerób mieszaniny poreakcyjnej. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się żądany produkt w znany sposób, korzystnie po rozcieńczeniu obojętnym rozpuszczalnikiem organicznym i uwolnieniu od aminy przez ekstrakcję wodnym roztworem mocnego kwasu nieorganicznego (rozcieńczony kwas nieorganiczny). Postęp, który wprowadza sposób według wynalazku w odniesieniu do znanych sposobów polega, jak już podano, na uzyskiwaniu dobrej wydajności i czystości produktu, a przede wszystkim na możliwości przeprowadzenia w warunkach stosowanych w technice. Ponadto sposobem według wynalazku można reakcji poddawać oprócz fosforynu trójmetylowego odpowiednie estry 0-jednometylowe kwasów alkanofosfonawych, zwłaszcza ester metylowy kwasu alkanofosfonawego otrzymując łatwo w skali technicznej przede wszystkim estry 0-jednometylowe kwasów alkanotiofosfonawych, na przykład kwasu metano- lub etanotiofosfonawego.

W sposobie według wynalazku tiofosforyn dwumetylowy można wydzielić bez destylacji, z czego wynika, że przy wytwarzaniu tego związku sposobem według wynalazku nie występuje produkt addycji analogiczny, jak w procesie wytwarzania fosforynu dwuetylowego. Tiofosforyn dwumetylowy, jak również otrzymane sposobem według wynalazku estry 0-jednometylowe kwasów alkanotiofosfonawych stanowią cenny surowiec wyjściowy do otrzymywania związków biocydowych na podstawie estrów kwasów fosforowych. Niżej podane przykłady bliżej objaśniają wynalazek.

Przykład I. 248 g fosforynu trójmetylowego (2 mole), 150 g dwuetyloaniliny (1 mol) i 82 g siarkowodoru ogrzewano w autoklawie o pojemności 1 litr w ciągu 24 godzin do temperatury 50°C. Ciśnienie początkowe wynosiło około 24 atn, po 18 godzinach spadło do 6 atn i po 24 godzinach do 4,8 atn. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 61 g metanolu (95% wydajności teoretycznej), 203 g tiofosforynu dwumetylowego o temperaturze wrzenia 21°C/2 mm Hg (80,5% wydajności teoretycznej) i 159 g pozostałości zawierającej do 94% dwuetyloaniliny (Analizy przeprowadzono na drodze chromatograficznej).

Przykład II. 248 g fosforynu trójmetylowego (2 mole), 75 g dwuetyloaniliny (0,5 mola) i 85 g siarkowodoru (2,5 mola) ogrzewano w ciągu 24 godzin do temperatury 50°C pod ciśnieniem własnym mieszaniny reakcyjnej. Następnie mieszaninę reakcyjną destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 59 g metanolu (92% wydajności teoretycznej), 230 g tiofosforynu dwumetylowego o temperaturze wrzenia 25°C/2,5 mm Hg, (91,3% wydajności teoretycznej) i 80 g pozostałości zawierającej do 93% dwuetyloaniliny.

Przykład III. 248 g fosforynu trójmetylowego, 75 g siarkowodoru, 79 g pirydyny ogrzewano w autoklawie do temperatury 40°C pod ciśnieniem własnym mieszaniny reakcyjnej. Po destylacji mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym

ciśnieniem otrzymano tiofosforyn dwumetylowy z wydajnością stanowiącą 72% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Mieszaninę składającą się z 248 g fosforynu trójmetylowego, 82 g siarkowodoru i 94 g aniliny ogrzewano w ciągu 20 godzin do temperatury 60°C. Po destylacji mieszaniny poreakcyjnej otrzymano 201 g tiofosforynu dwumetylowego o temperaturze wrzenia 25°C/2,5 mm Hg, co stanowi 81,5% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Poddano reakcji w ciągu 17 godzin w temperaturze 13°C 69 g (0,5 mola) fosforynu trójmetylowego, 48 g (0,25 mola) trójhydroksy-izopropylaminy o silnej przeszkodzie przestrzennej (słaba zasada o wartości pK_a = około 6,5) i 19 g siarkowodoru. Po destylacji mieszaniny poreakcyjnej otrzymano 28 g (44,5% wydajności teoretycznej) tiofosforynu dwumetylowego.

Przykład VI. 248 g fosforynu trójmetylowego, 85 g siarkowodoru i 150 g dwuetyloaniliny ogrzewano w autoklawie ze stali szlachetnej w ciągu 24 godzin do temperatury 50°C. Początkowe ciśnienie wynosiło 25 atn, po 15 godzinach obniżyło się do 8 atn i po 24 godzinach spadło do 5 atn. Przereagowaną mieszaninę reakcyjną zadano 650 ml n-pentanu i w temperaturze 0° do -5°C mieszając dodano mieszaninę 650 ml wody i 78 ml stężonego kwasu solnego. Warstwa wodna po mieszaniu ma wartość pH około 1. Warstwę organiczną oddzielono, przemyto dwukrotnie wodą kładorazowo w ilości 250 ml i odparowano pentan. Jako pozostałość otrzymano 209 g tiofosforynu dwumetylowego (83% wydajności teoretycznej) o czystości 99,5%, oznaczonej chromatograficznie. Warstwę wodną zadano 265 ml 50% ługu sodowego, następnie oddzielono wytworzoną warstwę organiczną. W ten sposób odzyskano 145 g praktycznie czystej dwuetyloaniliny.

Przykład VII. 105 g estru 0,0-dwumetylowego kwasu etanofosfonowego, 35 g siarkowodoru i 65 g dwuetyloaniliny ogrzewano w ciągu 24 godzin do temperatury 40°C. Ciśnienie wzrastało przy tym maksymalnie do 8 atn. W wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano 25 g metanolu (91% teorii) i 90 g (85% teorii) estru 0-jednoetylowego kwasu etanotiofosfonowego o temperaturze wrzenia 31°C/1,5 mm Hg i o czystości 91,1% według analizy chromatograficznej.

Przykład VIII. (porównawczy). Do autoklawu ze stali szlachetnej wprowadzono 124 g fosforynu trójmetylowego (1 mol), 50 g trójetyloaminy (0,5 mola) i 38 g siarkowodoru (1,1 mola), po czym mieszaninę pozostawiono w ciągu 65 godzin w temperaturze 0°C. W wyniku destylacji mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano niewielkie ilości merkaptanu metyloвого i metanolu. Przy podgrzewaniu pozostałości do temperatury 90°C nie oddestylował w ogóle tiofosforyn dwumetylowy. Otrzymano jedynie silnie cuchnącą pozostałość.

Przykład IX. (porównawczy). Mieszaninę

składającą się z 124 g fosforynu trójmetylowego, 90 g trój-n-butyloaminy i 36 g siarkowodoru pozostawiono w 1 litrowym autoklawie w ciągu 20 godzin w temperaturze 13°C. Przy destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem nie otrzymano w ogóle tiofosforynu dwumetylowego.

Przykład X. (porównawczy). Próbkę po 5 g tiofosforynu dwumetylowego ogrzewano w ciągu 12 godzin do temperatury 40°C z 0,5 ml trójetyloaminy, z dwuetyloaminą, z pirydyną lub bez dodatków. Próbkę z dwuetyloaniliną, z pirydyną oraz bez dodatku po podanym czasie nie wykazywały zmian, jak również nie wykazywało zmian, w stosunku do stanu wyjściowego, widmo w nadfiolecie; natomiast mieszanina z trójetyloaminą po obróbce termicznej zawierała osad i przy badaniu spektroskopowym wykazała silne pasmo wiązania podwójnego P = O.

Przykład XI. (porównawczy). Mieszaninę składającą się z 124 g fosforynu trójmetylowego, 38 g siarkowodoru i 65 g etylo-dwu-izopropylaminy (zasada Hüniga) pozostawiono w ciągu 17 godzin w temperaturze 13°C. W wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem nie otrzymano w ogóle tiofosforynu dwumetylowego (zasada Hüniga jest silną zasadą o silnej przeszkodzie przestrzennej).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tiofosforynu dwumetylowego lub estrów 0-jednometylowych kwasów alkanotiofosfonowych, **znamienny tym**, że fosforyn trójmetylowy lub ester 0,0-dwumetylowy kwasu alkanofosfonowego poddaje się reakcji z siarkowodorem i słabymi zasadami organicznymi o wartości pK_a w roztworze wodnym wynoszącym 0,5—8, korzystnie 4—7, w temperaturze 0—70°C pod ciśnieniem 1—25 atn, po czym z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się żądany produkt w znany sposób, korzystnie po rozcieńczeniu obojętnym rozpuszczalnikiem organicznym i uwolnieniu od aminy przez ekstrakcję wodnym roztworem mocnego kwasu nieorganicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że słabą zasadę stosuje się w ilości 10—50% molowych w stosunku do składnika fosforoorganicznego.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako słabą zasadę stosuje się anilinę, anilinę podstawioną niższymi rodnikami alkilowymi, pirydynę, podstawioną pirydynę, lub trójhydroksyizopropylaminę.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się siarkowodor w ilości co najmniej 100% molowych, korzystnie 110—130% molowych w stosunku do związku fosforoorganicznego.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 40—70°C pod ciśnieniem wynoszącym początkowo 5—25 atn.