

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

75 890

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.07.1972 (P. 156930)

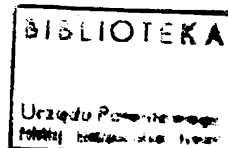
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1975

Kl. 12o,26/01

MKP C07f 9/08



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

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

Sposób wytwarzania nowych cyjanoenolofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cynowych cyjanoenolofosforanów.

Znane są z opisu patentowego RFN (Ger. Offen. nr 2030509; Chem. Abstr. 76(13) 72653 g) substancje należące do grupy cyjanoenolofosforanów. Substancje te wykazują właściwości insekto- i akarabójcze.

Według wymienionego wyżej opisu patentowego cyjanoenolofosforany o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza wodór, chlor lub grupę metoksyłową, X oznacza tlen lub siarkę, R¹ oznacza grupę etylową lub izopropylową, a R² oznacza grupę etylową, etoksyłową, fenyłową lub metyloamidową otrzymuje się z odpowiednich sodowych pochodnych benzoiloacetonitryli o ogólnym wzorze 2 i chlorobezwodników organicznych kwasów fosforu o ogólnym wzorze 3, w których R, R¹, R² i X mają znaczenie wyżej podane. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych cyjanoenolofosforanów o wzorze ogólnym 4, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową i 2-chloroetyłową, X oznacza atom chlorowca, szczególnie chlor lub brom, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3. Związki o wzorze ogólnym 4 otrzymuje się sposobem według wynalazku przez kondensację fosforynów trójalkilowych o wzorze ogólnym 5 w którym R ma wyżej podane znaczenie z chlorobenzoilodwuchlorowcoacetonitrylami o wzorze ogólnym 6 w którym X i n mają znaczenie podane wyżej.

Proces kondensacji związków o wzorach 5 i 6 prowadzi się przy użyciu lub bez rozpuszczalników organicznych w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze 40–70°C. Związki o wzorach 5 i 6 używa się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub związek o wzorze 5 stosuje się w niewielkim nadmiarze do 25%.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku oczyszcza się przez odparowanie lotnych składników w podwyższonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez destylację pod ciśnieniem rzędu 10⁻³ mm Hg. (Niektóre z nich ulegają rozkładowi termicznemu w warunkach destylacji próżniowej).

Związki o wzorze ogólnym 4 są substancjami ciekłymi o znacznej lepkości. Rozpuszczają się bardzo dobrze w większości rozpuszczalników organicznych na przykład w benzenie, chloroformie, czterochlorku węgla, acetonitrylu, acetonie i octanie etylu. Trudniej rozpuszczają się w węglowodorach alifatycznych na przykład w ligroinie. Nie rozpuszczają się w wodzie. Czystość związków o wzorze ogólnym 4 oznaczono metodą chromatografii cienkowarstwowej strukturę zaś ustalono metodami spektrofotometrii w podczerwieni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i analizy elementarnej.

Cyanoenolofosforany o wzorze ogólnym 4 otrzymuje się sposobem według wynalazku z wysoką wydajnością 75–99%. Związki te mogą znaleźć praktyczne zastosowanie jako substancje biologicznie aktywne.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się między innymi następujące związki (podano kolejno nazwę chemiczną, współczynnik załamania światła n_D^{25} , temperaturę wrzenia °C (mm Hg) i wydajność w %):

- Fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5492²¹, 123–126/
0.05, 75.
- Fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5315²¹, 130–133/
0.05, 81.
- Fosforan 0,0-dwupropylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5189²¹, –91.
- Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5239²¹, –89.
- Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5506²³, –84.
- Fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5597²⁴, –96.
- Fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5439²⁴, 148–152/
0.05, 75.
- Fosforan 0,0-dwupropylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5251²⁴, –98.
- Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5290²⁴, –90.
- Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5605²⁴, –99.
- Fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5514²⁶, –79.
- Fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5311²⁶, –87.
- Fosforan 0,0-dwupropylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5250²⁶, –84.
- Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5181²⁶, –79.
- Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5562²⁰, –98.
- Fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5640²⁰, –90.
- Fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5428²⁰, –93.
- Fosforan 0,0-dwupropylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5282²⁰, –96.
- Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5315²⁰, –95.
- Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5598²⁰, –98.
- Fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5519²⁰, –92.
- Fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5362²⁰, –95.
- Fosforan 0,0-dwupropylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5263²⁰, –96.
- Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5276²⁰, –90.
- Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowy, 1.5488²⁰, –99.
- Fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5565¹⁸, –94.
- Fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5411¹⁸, –98.
- Fosforan 0,0-dwupropylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5264¹⁸, –97.
- Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5264¹⁸, –98.
- Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winyłowy, 1.5534¹⁸, –99.

P r z y k ł a d I: W kolbie trójszyjnej o pojemności 75 ml zaopatrzonej w mieszałto, termometr, wkraplacz, oraz odprowadzenie dla produktów gazowych zabezpieczone od dostępu wilgoci umieszcza się 14,15 g (0,050 mola) 2,4-dwuchlorobenzoilodwuchloroacetonitrylu. Po uruchomieniu mieszałta wkrapla się 7,2 g (0,058 mola) fosforynu trójmetylowego chłodząc mieszaninę reagującą za pomocą łaźni wodnej i utrzymując temperaturę 40–50°C. Następnie mieszanie kontynuuje się w ciągu 1 godziny utrzymując łaźnię w temperaturze 65°. Zawartość kolby umieszcza się w aparaturze do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i utrzymując temperaturę łaźni 100° i ciśnienie 0,05 mm Hg odparowuje się nadmiar fosforynu trójmetylowego i chlorek metylu. Pozostałość destyluje się w wysokiej próżni. Otrzymuje się 13,3 g fosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winyłowego o temp. wrzenia 123–126°) 0,05 mm Hg n_D^{25} 1.5492, wydajność 75%. Dla wzoru $C_{11}H_9Cl_3N_8O_4P$

Obliczono:	% C-37,2	% H-2,5	% N-3,9	% P-8,7
Znaleziono:	% C-37,4	% H-2,7	% N-3,9	% P-8,5

P r z y k ł a d II. W kolbie trójszyjnej o pojemności 75 ml zaopatrzonej w mieszałto, termometr oraz odprowadzenie dla produktów gazowych zabezpieczone od dostępu wilgoci umieszcza się 14,15 g (0,050 mola) 2,4-dwuchlorobenzoilodwuchloroacetonitrylu. Po uruchomieniu mieszałta wkrapla się 15,1 g (0,056 mola) fosforynu trój-2-chloroetylowego utrzymując mieszaninę reagującą w temperaturze 40–50°C. Następnie mieszanie kontynuuje się w ciągu 1 godziny utrzymując temperaturę 60–70°C. Zawartość kolby umieszcza się w aparaturze do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i w temperaturze łaźni wynoszącej 150°C i ciśnienie

0,05 mm Hg odparowuje się nadmiar fosforanu trój-2-chloroetylowego i chlorku etylenu. Otrzymuje się 19 g fosforanu-0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-cyano-winylowego, n_D^{21} 1.5506, wydajność 83,5%

Dla wzoru: $C_{15}H_{11}Cl_5NO_4P$

Obliczono:	% C—34,5	% H—2,4	% N—3,1	% P—6,9
Znaleziono:	% C—34,5	% H—2,5	% N—2,9	% P—6,7

P r z y k ł a d III. W kolbie trójszyjnej o pojemności 75 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz oraz odprowadzenie dla produktów gazowych, zabezpieczone od dostępu wilgoci umieszcza się 18,6 g (0,050 mola) 2,4-dwuchlorobenzoilodwubromoacetonitrylu. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się 9,3 g (0,056 mola) fosforanu trójetylowego utrzymując temperaturę w granicach 40–50°C. Następnie zawartość kolby miesza się w temperaturze 60–70° w ciągu 1 godziny. Mieszaninę poreakcyjną umieszcza się w aparaturze do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i utrzymując temperaturę łaźni 100° i ciśnienia 0,05 mm Hg, odparowuje się nadmiar fosforanu trójetylowego i bromek etylu. Otrzymuje się 16,1 g fosforanu 0,0-dwuetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winylowego o temp. wrzenia 148–152° (0,05 mm Hg, n_D^{24} 1.5439, wydajność 75%.

Dla wzoru: $C_{13}H_{13}BrCl_2NO_4P$

Obliczono:	% C—36,4	% H—3,1	% N—3,3	% P—7,2
Znaleziono:	% C—36,6	% H—3,3	% N—3,3	% P—7,0

P r z y k ł a d IV. W kolbie trójszyjnej o pojemności 75 ml zaopatrzonej w mieszadło termometr, wkraplacz oraz odprowadzenie dla produktów gazowych zabezpieczone od dostępu wilgoci, umieszcza się 18,6 g (0,050 mola) 2,4-dwuchlorobenzoilodwubromoacetonitrylu. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się 11,6 g (0,056 mola) fosforanu trójizopropylowego chłodząc mieszaninę reagującą do temperatury 40–50°C za pomocą łaźni wodnej. Następnie mieszanie kontynuuje się w ciągu 1 godziny utrzymując łaźnię w temperaturze 65–70°. Zawartość kolby umieszcza się w aparaturze do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze łaźni 110°C i pod ciśnieniem 0,05 mm Hg odparowuje się nadmiar fosforanu trójizopropylowego oraz bromek izopropylu. Otrzymuje się 20,6 fosforanu 0,0-dwuizopropilo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-cyano-winylowego, n_D^{24} 1.5290, wydajność 90%.

Dla wzoru: $C_{15}H_{17}BrCl_2NO_4P$

Obliczono:	% C—39,4	% H—3,8	% N—3,0	% P—6,8
Znaleziono:	% C—39,7	% H—4,0	% N—3,2	% P—6,8

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych cyjanoenolofosforanów o wzorze ogólnym 4, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową i 2-chloroetylową, X oznacza atom chlorowca, szczególnie chlor lub brom, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3, znamienny tym, że fosforany trójalkilowe o wzorze ogólnym 5 w którym R ma wyżej podane znaczenie kondensuje się z chlorobenzoilodwuchlorowcoacetonitrylami o wzorze ogólnym 6, w którym X i n mają znaczenie podane wyżej.

