

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78094

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 19/03

Zgłoszono: 03.07.1972 (P. 156453)

Pierwszeństwo: _____

MKP·C07f 9/22

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 08.09.1975

Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Ludwika Cieślakowa, Romuald Malinowski

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

Sposób wytwarzania nowych amidofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, dotychczas nieznanych amidofosforanów, a mianowicie bi-(N,N-dwualkilo-amido)-fosforanów 0-1-(mono-,dwu- i tróchlorofenilo)-2,2-dwuchlorowinyloowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_2 i R'_2 oznaczają grupę alkilową, szczególnie metylową lub etylową, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3.

Nowe amidofosforany o wzorze 1 otrzymuje się sposobem według wynalazku w reakcji bis-(N,N-dwualkiloamidu) kwasu O-alkilofosforawego o wzorze ogólnym 2, w którym R_2 , R'_2 i R'' oznaczają grupy alkilowe przede wszystkim metylowe i etylowe, z chlorkiem chlorofenacylidynu o wzorze ogólnym 3, w których n ma znaczenie wyżej podane. Proces kondensacji bis-(N,N-dwualkiloamidu) kwasu O-alkilofosforawego o wzorze 2 z chlorkiem chlorofenacylidynu o wzorze 3 prowadzi się w temperaturze od 0 do 120°C w obecności rozpuszczalnika na przykład benzenu lub toluenu w ciągu od 1 do 5 godzin.

Związki o wzorze 2 i 3 używa się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub też związek o wzorze 2 używa się w niewielkim nadmiarze wynoszącym do 20%. Amidofosforany o ogólnym wzorze 1 wydzielają się z mieszaniny poreakcyjnej w stanie czystym drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem bądź metodą krystalizacji na przykład z heksanu. Sposobem według wynalazku otrzymuje się związki o wzorze 1 z wydajnością od 70 do 90%.

Nowe amidofosforany o wzorze 1 są substancjami stałymi, krystalicznymi lub cieczami o dużej lepkości. Związki te dobrze rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach na przykład acetonie, czterochlorku węgla, benzenie, toluenie, trudniej w węglowodorach alifatycznych na przykład heksanie, w wodzie zaś są praktycznie nierozpuszczalne. Strukturę związków o wzorze 1 określono na drodze analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni i metodą NMR, a ich czystość potwierdzono drogą analizy elementarnej i metodą chromatografii cienkowarstwowej.

Amidofosforany o wzorze 1 otrzymane sposobem według wynalazku są substancjami biologicznie aktywnymi i mogą znaleźć zastosowanie w ochronie roślin, farmacji, weterynarii lub higienie sanitarnej. Bis-(N,N-dwualkiloamidy) kwasu O-alkilofosforawego o ogólnym wzorze 2 otrzymuje się znaną metodą z dwuchloru kwasu O-alkilofosforawego i dwualkiloaminy A. Michaelis, Ann. 326, 160 (1903). Chlorek mono-,dwu- lub tróchloro-

fenacylidynu o ogólnym wzorze 3 otrzymuje się znaną metodą przez wyczerpujące chlorowanie gazowym chlorem odpowiednich acetofenonów w obecności promieni UV (opis patentowy St.Zjedn. Am. nr 3134713).

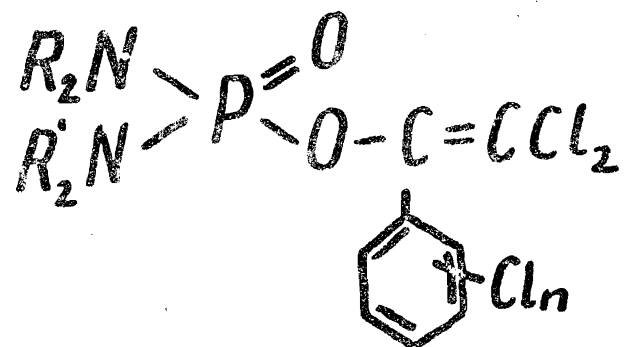
Sposobem według wynalazku otrzymuje się następujące związki: bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/4-chlorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, tt. 90–91°C (z heksanu), bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.wrz. 126–128°C) 0,001 mm Hg; n_D^{20} 1,5535, bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.t. 86,5–88°C (z heksanu), bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,4,5-trójklorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.t. 93–94°C (z heptanu), bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,4,6-trójklorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.t. 99,5–100,5°C (z heksanu), bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/4-chlorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.wrz. 150–152°C/0,01 mm Hg; n_D^{20} 1,5333, bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.wrz. 147–149°C/0,007 mm Hg, n_D^{20} 1,5378, bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.t. 54–55°C (z heksanu), bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,4,5-trójklorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.t. 84–85,5°C (z heksanu), bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1-/2,4,6-trójklorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owy, t.wrz. 152–154°C/0,01 mm Hg; n_D^{20} 1,5438.

Przykład I. Do kolby szklanej o pojemności 250 ml wyposażonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapnia wprowadza się 14,6 g (0,045 mola) chlorku 2,4,5-trójklorofenacylidynu i 100 ml benzenu po czym mieszając zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 30°C. Następnie w ciągu 2 godzin wprowadza się z wkraplacza 8,0 g (0,049 mola) bis-/N,N-dwumetyloamidu) kwasu O-etylofosforowego rozpuszczonego w 30 ml benzenu utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 30–40°C. Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby ogrzewa się do temperatury wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Następnie usuwa się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość w ilości 20,5 g stanowiącą w temperaturze pokojowej krystaliczny produkt surowy poddaje się krystalizacji z n-heptanu. Otrzymuje się 18,1 g bis-/N,N-dwumetyloamido/fosforanu 0-1-/2,4,5-trójklorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owego o temperaturze topnienia 93–94°C.

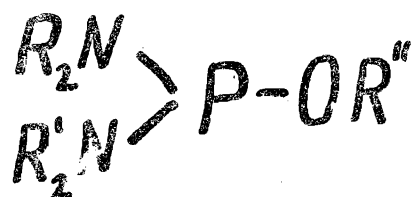
Przykład II. Postępując w sposób podany w przykładzie I lecz stosując do reakcji 20,5 g (0,07 mola) chlorku 2,5-dwuchlorofenacylidynu i 18,5 g (0,084 mola) bis-/N,N-dwumetyloamidu kwasu O-etylofosforowego, otrzymuje się po destylacji w wysokiej próżni 24,3 g produktu wrzącego w 148–150°C /0,007 mm Hg, n_D^{20} 1,5360, krzepnącego powoli w temperaturze pokojowej. Po krystalizacji z n-heksanu otrzymuje się 20,1 g bis-/N,N-dwumetyloamido/-fosforanu 0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2,2-dwuchlorowinylo-owego o temperaturze topnienia 54–55°C.

Zastrzeżenie patentowe

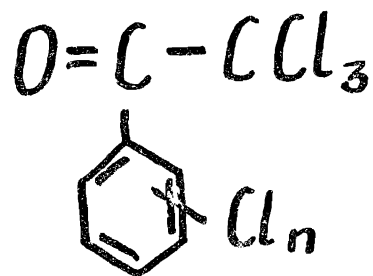
Sposób wytwarzania nowych amidofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R_2 i R'_2 oznaczają grupy alkilowe, zwłaszcza grupy metylową lub etylową a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3, znamienny tym, że bis-/N,N-dwualkilamid kwasu O-alkilofosforowego w wzorze ogólnym 2, w którym R_2 R'_2 i R'' oznaczają grupy alkilowe zwłaszcza grupy metylową lub etylową kondensuje się z chlorkiem chlorofenacylidynu w wzorze ogólnym 3, w którym n ma wyżej podane znaczenie.



wzór 1



wzór 2



wzór 3