

**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

78175

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 26/01

Zgłoszono: 17.07.1972 (P. 156738)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07f 9/08

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.07.1975

Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Ryszard Bodalski, Jerzy Mikołajczyk,
Andrzej Zwierzak, Ludwika Cieślak
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasu fosforowego typu enolofosforanów o ogólnym wzorze 1 w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową lub chloroetylową a n oznacza liczbę całkowitą 1 – 3. Znany insektycyd fosforoorganiczny o zbliżonej strukturze do struktury związków o wzorze 1, a mianowicie fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-metylo-2-karbometoksy-winyłowy otrzymuje się według patentu St. Zjedn. Am. nr 2685552 przez działanie na acetylo- α -chlorooctan metylowy fosforynem trójmetylowym.

W literaturze opisany jest sposób otrzymywania mieszanych estrów kwasu fosforowego i fosfonowego fosforanów 0,0-dwualkilo-0-1-/chlorofenylo/-2-karboalkoksymetylo-winyłowych oraz ich odpowiednich form ketofosfonianów (z. Obszcze. Chim. XLII, 4, 1972). Sposób ten polega na działaniu fosforynami trójalkilowymi na estry alkilowe kwasu β -bromobenzoilopropionowego. W zależności od rodzaju podstawników w cząsteczkach półproduktów otrzymuje się enolofosforany, ketofosfoniany lub ich mieszaniny. Związki te wykazują słabe działanie biologiczne.

Związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się sposobem według wynalazku przez działanie na chlorobenzoilodwuchlorooctan etylu o wzorze ogólnym 2 w którym n oznacza liczbę całkowitą 1 – 3 fosforynem trójalkilowym o wzorze ogólnym 3, w którym R ma znaczenie podane wyżej.

Kondensację związków o wzorze 2 i 3 prowadzi się sposobem według wynalazku w temperaturze od 30 do 140°C, korzystne w temperaturze 70–90°C. w obecności lub bez rozpuszczalników organicznych. Reakcję prowadzi się stosując związki o wzorze 2 i 3 w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub stosując nadmiar związku o wzorze 3 wynoszący do 30%. Nowe enolofosforany w wzorze 1 otrzymuje się w reakcji związków o wzorze 2 i 3 z wydajnością 85 – 95%. Równocześnie ze związkiem o wzorze 1 powstaje odpowiedni chlorek alkilowy, który może być wyodrębniony przez ochłodzenie par wydzielających się w czasie reakcji i kierowanych do wymrażalnika. Surowy koncentrat związku o wzorze 1 otrzymany w bezpośredniej reakcji związków 2 i 3 oczyszcza się przez odparowanie lotnych składników pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez destylację pod ciśnieniem rzędu 10^{-3} mm Hg. Zastosowanie destylacji wysokopróżniowej prowadzi do otrzymania związków o wzorze 1 o wysokiej czystości. Enolofosforany o wzorze 1 są substancjami ciekłymi o dużej lepkości,

rozpuszczają się w takich rozpuszczalnikach organicznych jak benzen, chlorobenzen, czterochlorek węgla, aceton, etanol, octan etylu, nie rozpuszczają się natomiast w wodzie. Wysoką czystość związków o wzorze 1 otrzymanych sposobem według wynalazku określono metodą chromatografii cienkowarstwowej, strukturę zaś ustalono metodą spektrofotometrii w podczerwieni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego oraz przy pomocy analizy elementarnej. Enolofosforany o wzorze ogólnym 1 występują w dwóch formach izomerycznych cis i trans. Związki o wzorze ogólnym 1 mogą znaleźć praktyczne zastosowanie jako związki biologiczne aktywne.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się między innymi następujące związki (podano t.wrz °C/mm Hg, n_D^{20} i wydajność w %):

- fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (155/0,01 – , 91).
- fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5342¹⁷, 90).
- fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (169/0,4 – , 85).
- fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5234¹⁷, 90).
- fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-/2,4,6-trójkchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5275²⁸, 100).
- fosforan 0,0-dwu-n-propylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (172/0,3 – , 92).
- fosforan 0,0-dwu-n-propylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5147¹⁷, 88).
- fosforan 0,0-dwu-n-propylo-0-1-/2,4,6-trójkchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5200²⁸, 98).
- fosforan 0,0-dwu-izo-propylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , – , 85).
- fosforan 0,0-dwu-izo-propylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5154¹⁷, 91).
- fosforan 0,0-dwu-izo-propylo-0-1-/2,4,6-trójkchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5180²⁸, 96).
- fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (195/0,02 – , 91).
- fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy (– , 1,5304¹⁷, 80).

Sposób wytwarzania enolofosforanów o wzorze ogólnym 1 ilustrują następujące przykłady:

P r z y k ł a d I. Do szklanego naczynia reakcyjnego o pojemności 50 ml zaopatrzonego w mieszałko, termometr i wkraplacz wprowadza się 22,2 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilodwuchlorooctanu etylu i podgrzewa go do temperatury 40°C. Przy mieszaniu wprowadza się kroplami 12,4 g (0,1 mola) fosforynu trójmetylowego utrzymując temperaturę w granicach 70–85°C i regulując ją szybkością dozowania fosforynu. Po zakończeniu wkraplania zawartość naczynia ogrzewa się w temperaturze 90°C w ciągu 2 godzin i usuwa część lotnych składników przez obniżenie ciśnienia do około 20 mm Hg. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 155°C /0,01 mm Hg. Otrzymuje się 25,2 g fosforanu 0,0-dwumetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowego z wydajnością 91%. Stosunek stereoizomerów cis – trans wynosi 46 : 54.

P r z y k ł a d II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 22,2 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilodwuchlorooctanu etylu oraz 16,6 g (0,1 mola) fosforynu trójetylowego otrzymuje się 25,3 g fosforanu 0,0-dwuetylo-0-1-/p-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowego z wydajnością 85% stanowiącego frakcję wrzącą w 169°C/0,4 mm Hg. Stosunek stereoizomerów cis – trans wynosi 40 : 60.

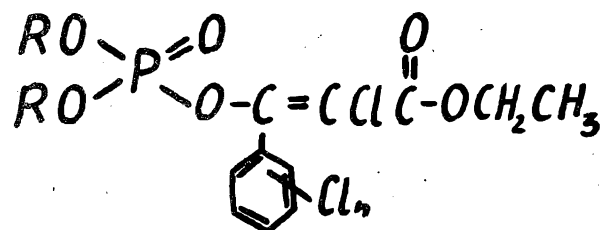
P r z y k ł a d III. Postępując analogicznie jak w przykładzie I i używając 22,2 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilodwuchlorooctanu etylu oraz 20,8 g (0,1 mola) fosforynu trój-n-propylowego otrzymuje się 29,4 g fosforanu 0,0-dwu-n-propylo-0-1-/p-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowego (frakcja wrząca w 172°C przy 0,3 mm Hg) z wydajnością 92%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 40 : 60.

P r z y k ł a d IV. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 22,2 (0,075 mola) p-chlorobenzoilodwuchlorooctanu etylu oraz 20,8 g (0,1 mola) fosforynu trój-izo-propylowego otrzymuje się 27,1 g fosforanu 0,0-dwu-izo-propylo-0-1-/p-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowego, po usunięciu lotnych składników. Wydajność 85%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 40 : 60.

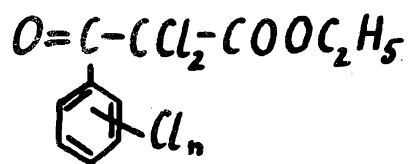
P r z y k ł a d V. Postępując według opisu przykładu I i stosując 22,2 g (0,075 mola) p-chlorobenzoilodwuchlorooctanu etylu oraz 26,9 g (0,1 mola) fosforynu trój-2-chloroetylowego otrzymuje się 31,8 g frakcji wrzącej w temperaturze 195°C/0,02 mm Hg a stanowiącej fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-/p-chlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowy z wydajnością 91%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 42 : 58.

Zastrzeżenie patentowe

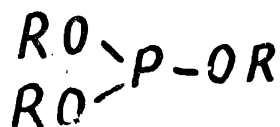
Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów – fosforanów 0,0-dwualkilo-0-1-/mono-, dwu- i trójkchlorofenylo/-2-chloro-2-karboetoksy-winylowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową lub chloroetylową a n oznacza liczbę całkowitą 1 – 3 znamienny tym, że mono-, dwu- i trójkchlorobenzoilodwuchlorooctanu etylu o wzorze ogólnym 2 w którym n ma wyżej podane znaczenie kondensuje się z fosforynem trójalkilowym o wzorze ogólnym 3, w którym R ma podane wyżej znaczenie.



wzór 1



Wzór 2



wzór 3