

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

91077

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.07.73 (P. 164274)

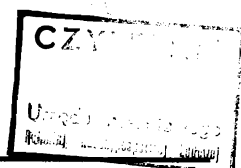
Pierwszeństwo: 24.07.72 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 02.09.74

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP
C07f 9/22

Int. Cl.²
C07F 9/22



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych amidów kwasu fosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych amidów kwasu fosforowego, użytecznych jako inhibitory podwulkanizacji kauczuku.

Nowe amidy wytwarzane sposobem według wynalazku objęte są wzorem ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik C₃₋₄-alkilowy, 2-formylopropylowy, trójchlorometylowy, fenyłowy, III-rzęd.butylofenylowy lub cykloheksylowy, a R' oznacza rodnik fenyłowy, metoksyfenylowy lub C₃₋₄-alkilowy.

Według wynalazku, sposób wytwarzania nowych amidów kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenia, polega na reakcji amidu o wzorze ogólnym 2, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, z 3 molami halogenku sulfenylu o wzorze ogólnym R-S-Hal, w którym R ma wyżej podane znaczenie a Hal oznacza atom chlorowca.

Reakcję prowadzi się dogodnie w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie w zakresie temperatur od -10 do +50°C, korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak cykloheksan, czterochlorek węgla, dwumetyloformamid lub toluen i w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak pirydyna, trójetyloamina, N,N-dwumetyloanilina lub węglan potasu. Można również stosować mieszaniny obojętnych rozpuszczalników. Niekiedy otrzymuje się dobre wyniki, gdy stosuje się mieszaninę rozpuszczalników, w której jeden ze składników występujący w małej ilości jest rozpuszczalnikiem polarnym, np. dwumetyloformamid.

Amidy o wzorze ogólnym 1 wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez usunięcie nadmiaru rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. Jeżeli otrzymane produkty

2

są ciałami stałymi, poddaje się je krystalizacji. Odpowiednimi rozpuszczalnikami do krystalizacji są alkohol, heksan, chloroform i toluen. Gdy produkt jest cieczą, oczyszcza się go dogodnie w chromatografii z żelom krzemionkowym lub tlenkiem glinu.

Jako związki wyjściowe o wzorze 2 wymienia się, na przykład, trójamid kwasu N,N',N''-trójfenylofosforowego, trójamid kwasu N,N',N''-trój(p-metoksyfenilo)fosforowego i trójamid kwasu N,N',N''-trój(izopropilo)fosforowego.

Niżej przytoczone przykłady ilustrują wynalazek, w których podano wagowe części.

Przykład I. Do mieszaniny 16,77 części N,N',N''-trójfenylotrójjanilidu kwasu fosforowego i 18 części trójetyloaminy w 150 częściach czterochloru węgla dodawano po woli, mieszając, roztwór 16,55 części chlorku izopropylsulfenylu w 150 częściach czterochloru węgla. Mieszaninę przesączono w temperaturze 35°C, rozpuszczalnik odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałą gęstą oleistą ciecz roz tarto z eterem naftowym o temperaturze wrzenia 60-80°C. Otrzymano 14,6 części bezbarwnego N,N',N''-trój(izopropylotio)trójjanilidu kwasu fosforowego o temperaturze topnienia 115-117°C. Budowę otrzymanego związku potwierdzono na podstawie widma NMR.

Przykład II. Do roztworu 35 części trójamidu kwasu N,N',N''-trójizobutylofosforowego i 40,4 części trójetyloaminy w 150 częściach cykloheksanu dodano w temperaturze pokojowej roztwór 44,2 części chlorku izopropylsulfenylu w 150 częściach cykloheksanu. Po godzinnym mieszanin

miny, przesącz przemyto najpierw 10% kwasem solnym, następnie 10% wodorowęglanem sodu i na koniec wodą. Warstwę organiczną wysuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość podano na chromatograf z żelazem krzemionkowym, stosując jako eluent czterochlorek węgla. Otrzymano 21 części trójamidu kwasu N,N',N''-trójizobutylo-N,N',N''-trój(izopropylotio)-fosforowego, w postaci żółtego oleju. Na podstawie analizy znaleziono:

N 9,1 S 18,2%

Obliczono dla wzoru $C_{21}H_{48}N_3OPS_3$

N 8,7 P 19,8%

Wodór strukturalny potwierdzono na podstawie spektroskopii NMR

Widmo otrzymane w deuteriochloroformie przy użyciu czterometylosilanu jako wzorca:

Przesunięcie chemiczne $\delta = 0,8-1,55$ 36 m, $12 \times CH_3$
2,5 3 m, $3 \times (CH_3)_2CHCH_2$
2,7-2,9 9 m, $3 \times CH_2N$, $3 \times CH-S$

Przykład III. Do zawiesiny 32,3 części trójjanilidu fosforowego i 30,7 części trójetiloaminy w 100 częściach cykloheksanu dodano w temperaturze pokojowej, podczas mieszania, roztwór 43,55 części chlorku fenylsulfenylu w 100 częściach cykloheksanu. Mieszanie kontynuowano jeszcze przez godzinę, roztwór przesączono, przesącz przemyto wodą, wysuszono i odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano oleistą żółtą cieć, którą roztarto z eterem naftowym o temperaturze wrzenia 40-60°C. Uzyskany biały osad przekrystalizowano, otrzymując 11,4 części amidu kwasu N,N',N''-trój(fenylotio)-N,N',N''-trójfenylofosforowego w postaci bezbarwnego osadu o temperaturze topnienia 145-147°C. Budowę związku potwierdzono na podstawie mikroanalizy, widma NMR i IR.

Przykład IV. Do zawiesiny 32,3 części trójjanilidu fosforowego i 30,3 części trójetiloaminy w 100 częściach czterochlorku węgla dodano w temperaturze pokojowej, mieszając, roztwór 37,35 części chlorku n-butylosulfenylu w 100 częściach czterochlorku węgla. Mieszanie kontynuowano jeszcze przez godzinę, po czym mieszaninę poreakcyjną odsączono, przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i oczyszczono na chromatografie z żelazem krzemionkowym. Otrzymano 19 części jasnożółtego oleistego trójamidu kwasu N,N',N''-trój(n-butylo)-N,N',N''-trójfenylofosforowego.

Widmo NMR otrzymano w deuteriochloroformie przy użyciu czterometylosilanu jako wzorca:

Przesunięcie chemiczne $\delta = 0,76$ 9, t, $3 \times CH_3$
0,96 12 m, $3 \times CH_3CH_2CH_2-$
2,84 6, t, $3 \times CH_2S$
6,8-7,8 15 m ArH

Przykład V. Do zawiesiny 16,7 części trójamidu kwasu N,N',N''-trójfenylofosforowego i 18 części trójetiloaminy

w 200 częściach cykloheksanu dodano, przy mieszaniu, 2,6 części roztworu chlorku cykloheksanosulfonowego w 100 częściach cykloheksanu. Następnie mieszaninę ogrzewano przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną, przesączono na gorąco i przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przekrystalizowano z eteru dwuetylowego. Otrzymano 12,5 części trójjanilidu N,N',N''-trój(cykloheksylotio)fosforowego w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 137-138°C.

Przykład VI. Do zawiesiny 18,27 części trójamidu kwasu N,N',N''-trój(4-metoksyfenylo)fosforowego i 18 części trójetiloaminy w 100 częściach cykloheksanu dodano, mieszając, 16,55 części roztworu chlorku izopropylsulfenylu. Po odsączeniu nierozpuszczonych substancji przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do niewielkiej objętości. Otrzymano 10,8 części trójamidu kwasu N,N',N''-trój(izopropylotio)N,N',N''-trój(4-metoksyfenylo)fosforowego w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 106-108°C.

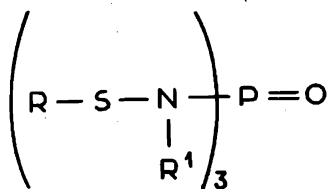
Przykład VII. Do mieszaniny 10,7 części trójjanilidu fosforowego 10,1 części trójetiloaminy i 0,5 części dwuetyloformamidu w 100 częściach toluenu wkroplono, mieszając, roztwór 20,05 części chlorku 4-III-rzęd. butylofenylosulfenylu w 100 częściach czterochlorku węgla. Reagenty mieszano w temperaturze 40° przez 30 minut, po czym mieszaninę przesączono, przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując jasnożółtą oleistą cieć. Po oczyszczeniu na chromatografii z żelazem krzemionkowym otrzymano 4,3 części N,N',N''-trójfenylo-N,N',N''-trój(4-III-rzęd. butylofenylo)fosforamidu w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 174-175°C.

Przykład VIII. Postępowano jak w przykładzie I, stosując jako związek wyjściowy chlorek trójchlorometylosulfenylu, zamiast chlorku izopropylsulfenylu, i otrzymano trójjanilid kwasu N,N',N''-trój(trójchlorometylo)fosforowego w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 64-65°C.

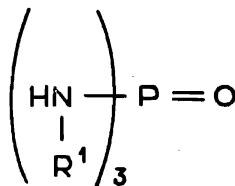
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych amidów kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik C_{3-4} -alkilowy, 2-formylopropylowy, trójchlorometylowy, fenylowy, III-rzęd. butylofenylowy lub cykloheksylowy a R^1 oznacza rodnik fenylowy, metoksyfenylowy lub C_{3-4} -alkilowy, **znamienny tym**, że amid o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z 3 molami halogenku sulfenylu o wzorze ogólnym R-S-Hal, w którym R ma wyżej podane znaczenie a Hal oznacza atom chlorowca.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku obojętnym w stosunku do reagentów.



Wzór 1



Wzór 2