



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

200 974

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 16 02 79

(21) PV 1043-79

(51) Int. Cl. ³ C 01 B 25/18

(40) Zverejnené 31 01 80

(45) Vydané 01 02 83

(75)

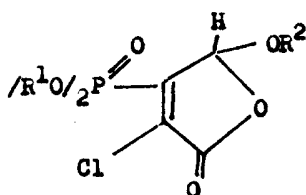
Autor vynálezu KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc.,
KVORIAKOVÁ ZLATICA RNDr. a
KUBALA VOJTECH ing., BRATISLAVA

(54) ESTERY FOSFORYL- A TIOFOSFORYLHYDRAZÓNU KYSELINY MUKOCHLÓROVEJ A SPÔSOB ICH PRÍPRAVY

1

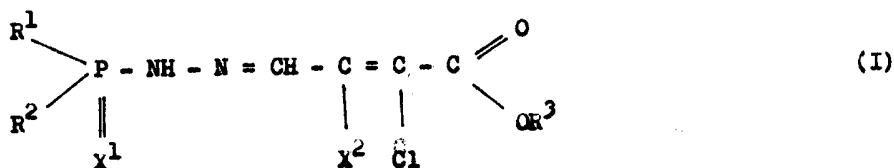
Vynález sa týka esterov fosforyl- a tiofosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej a spôsobu ich prípravy.

Z literatúry sú známe deriváty kyseliny mukochlórovej vzorca



v ktorom R¹ predstavuje alkyl, 2-chlóretyl, R² znamená alkyl, cyklohexyl, 2-fenoxyetyl, 2-chlóretyl /Roczniki Chemii Ann. Soc. Polonorum 46, 39 /1072/.

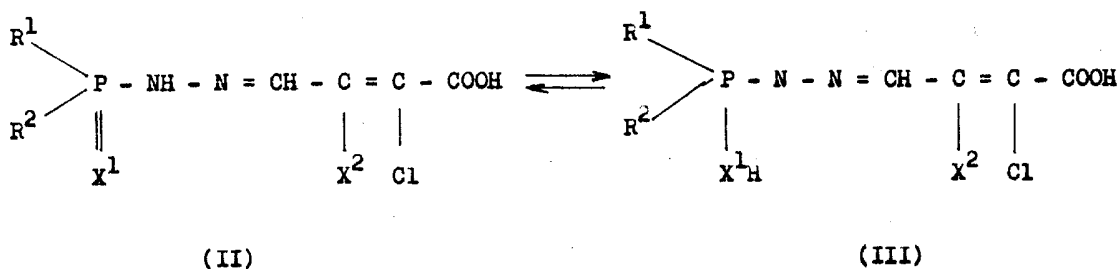
Predmetom vynálezu sú nové estery fosforyl- a tiofosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej vzorca I



200 974

v ktorom R^1 znamená skupinu alkoxy alebo fenoxi, R^2 znamená skupinu alkoxy alebo fenoxi, R^1 a R^2 tvoria spolu s fosforom 5,5-dimetyl-1,3,2-dioxafosforinový kruh, R^3 znamená alkyl, X^1 znamená kyslík alebo síru, X^2 znamená halogén alebo alkylitickú skupinu, pričom alkyl vo všetkých prípadoch obsahuje 1 až 4 atomy uhlíka.

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy zlúčenín vzorca I esterifikáciou fosforyl resp. tiofosforylhydrazonov kyseliny mukochlórovej, vyskytujúcich sa v dvoch tautomérnych formách vzorcov II a III

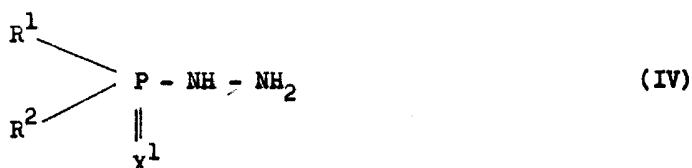


v ktorých R^1 , R^2 , X^1 a X^2 majú už uvedený význam, s alkoholom vzorca



v ktorom R^3 má už uvedený význam, v prostredí rovnakého alkoholu za prítomnosti kyseliny sírovej ako katalyzátora v množstve 2 až 20 %, pri teplote varu reakčnej zmesi počas 1 až 6 hodín.

Metylestery fosforyl alebo tiofosforylhydrazónov kyseliny mukochlórovej vzorca I, kde R^3 je metyl, možno pripraviť reakciou diazometanu s fosforyl alebo tiofosforylhydrazónom kyseliny mukochlórovej vzorca II alebo III v prostredí éteru pri teplote 10 až 30 °C, alebo reakciou fosforyl prípadne tiofosforylhydrazínu vzorca IV



v ktorom R^1 , R^2 a X^1 majú už uvedený význam s metylesterom kyseliny mukochlórovej vzorca V



v prostredí alkoholu, ako je metanol, etanol alebo propanol pri teplote 10 až 60 °C.

Nasledujúce príklady bližšie objasňujú, ale nijako neobmedzujú spôsob prípravy nových esterov fosforyl alebo tiofosforylhydrazónov kyseliny mukochlórovej.

Príklad 1

Metylester O-etyl-O-izobutyltiofosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej

K 10 g O-etyl-O-izobutyltiofosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej rozpustenej

v 100 ml metanole sa za miešania pridalo 2,5 ml kyseliny sírovej 93%-nej. Reakčná zmes sa

miešala pri teplote varu počas 4 hodín. Metanol sa oddestiloval za zníženého tlaku, k zbytku sa pridalo 100 ml toluénu, premylo vodou, 5%-ným roztokom uhličitanu sodného a vodou. Toluén sa oddestiloval za zníženého tlaku. Zbytok sa potom prečistil stĺpcovou chromatografiou.

Získalo sa 6,1 g bezfarebnej kvapaliny, $n_D^{20} = 1,5175$ a zloženia:

Analýza pre: $C_{11}H_{19}Cl_2N_2O_4PS$ /m. h. = 377,2/

Vypoč.:	7,42 % N	8,50 % S	8,21 % P	18,80 % Cl
Nájd.:	7,72 % N	8,68 % S	8,13 % P	19,07 % Cl

Štruktúra zlúčeniny bola potvrdená spektrálnymi metódami:

IČ v CCl_4 : $\nu/N - H/$: 3 381 cm^{-1} $\nu/C = O/$: 1 749 cm^{-1} $\nu/C = N/$: 1 621 cm^{-1}
 3 265 cm^{-1} $\nu/P = S/$: 660 cm^{-1}

UV spektra v metanole: λ_{max} : 220 nm /log ϵ : 3,04/

1H -NMR v CCl_4 : =CH- : 5,40 ppm / δ /
 -NH- : 6,06 ppm / δ /
 CH_3O : 3,28 ppm / δ /

Podobným postupom boli pripravené nasledovné látky:

Príklad 2

Metylester O,O-difenyltiofosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej t. t. = 119 až 120 °C

Analýza pre: $C_{10}H_{15}Cl_2N_2O_4PS$ /m. h. = 445,2/

Vypoč. :	6,29 % N	7,20 % S	6,96 % P	15,92 % Cl
Nájd.:	6,57 % N	7,36 % S	6,95 % P	15,72 % Cl

Príklad 3

Metylester 5,5-dimetyl-1,3,2-dioxafosforinan-2-tion-2-hydrazón kyseliny mukochlórovej

t. t. = 179 až 180 °C

Analýza pre: $C_{10}H_{15}Cl_2N_2O_4PS$ /m. h. = 361,2/

Vypoč.:	7,76 % N	8,88 % S	8,58 % P	19,63 % Cl
Nájd.:	7,81 % N	8,98 % S	8,79 % P	19,58 % Cl

Príklad 4

Etylester O-etyl-O-izobutyltiofosforylhydrazón kyseliny mukochlórovej

$n_D^{20} = 1,5092$

Analýza pre: $C_{12}H_{21}Cl_2N_2O_4PS$ /m. h. = 391,2/

Vypoč.:	7,16 % N	8,19 % S	7,92 % P	18,12 % Cl
Nájd.:	7,31 % N	8,42 % S	7,82 % P	18,42 % Cl

Príklad 5

Propylester O-etyl-O-izobutyltiofosforylhydrazón kyseliny mukochlórovej

$n_D^{20} = 1,5085$

200 874

Analýza pre: $C_{13}H_{23}Cl_2N_2O_4PS$ /m. h. = 405,3/

Vypoč.:	6,91 % N	7,91 % S	7,64 % P	17,50 % Cl
Nájd.:	7,12 % N	8,05 % S	7,58 % P	17,59 % Cl

Príklad 6

Izopropylester O-etyl-O-izo-butyliofofosforylhydrazón kyseliny mukochlórovej
 $n_D^{20} = 1,5275$

Analýza pre: $C_{13}H_{23}Cl_2N_2O_4PS$ /m. h. = 405,3/

Vypoč.:	6,91 % N	7,91 % S	7,64 % P	17,50 % Cl
Nájd.:	7,17 % N	8,21 % S	8,02 % P	17,79 % Cl

Príklad 7

Izobutylester O-etyl-O-izobutyliofofosforylhydrazón kyseliny mukochlórovej
 $n_D^{20} = 1,5060$

Analýza pre: $C_{14}H_{25}Cl_2N_2O_4PS$ /m. h. = 419,3/

Vypoč.:	6,68 % N	7,65 % S	7,39 % P	16,91 % Cl
Nájd.:	6,83 % N	7,81 % S	7,36 % P	16,83 % Cl

Príklad 8

Metylester-O,O-dietyliofofosforylhydrazónu α -chlór- β -etylio- β -formylakrylovej
 akrylovej

t. t. = 80 až 82 °C

Analýza pre: $C_{11}H_{20}ClN_2O_4PS_2$ /m. h. = 374,8/

Vypoč.:	7,47 % N	17,11 % S	8,26 % P	9,46 % Cl
Nájd.:	7,33 % N	17,16 % S	8,05 % P	9,81 % Cl

Príklad 9

Metylester dietylfosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej

K 16 g dietylfosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej rozpustenej v 100 ml éteru sa postupne pridalo pri teplote 10 až 20 °C 100 ml éterického roztoku diazometanu za súčasného miešania. Éter sa oddestiloval a zvyšok sa prečistil kryštalizáciou. Získalo sa 16,8 g bielej kryštalickej látky s t. t. = 78 až 79 °C.

Analýza pre: $C_9H_{15}Cl_2N_2O_5P$ /m. h. = 333,1/

Vypoč.:	8,41 % N	9,30 % P	21,29 % Cl
Nájd.:	8,36 % N	9,08 % P	21,01 % Cl

IČ v CCl_4 : ν/NH : 3 124 cm^{-1} $\nu/C=O$: 1 716 cm^{-1} $\nu/C=N$: 1 639 cm^{-1}
 $\nu/P=O$: 1 249 cm^{-1}

UV v CH_3OH : λ_{max} : 298 nm /10 g ϵ : 4,28/

^1H -NMR spektra v DMSO : $=\text{CH}-$: 8,60 ppm / δ /
 $-\text{NH}-$: 10,13 ppm / δ /
 $\text{CH}_3\text{O}-$: 3,81 ppm / δ /

Príklad 10

Metylester 0,0-dietyltiofosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej

K 8 g metylesteru kyseliny mukochlórovej v 100 ml etanolu sa pridalo 6,5 g 0,0-dietyl-
 -tiofosforylhydrazínu a miešalo pri 20 °C počas 2 hodín. Po oddestilovaní etanolu sa zvyšok
 prečistil stĺpcovou chromatografiou. Získalo sa 8,2 g bielej kryštalickej látky s t. t. =
 = 57 až 59 °C a zloženia:

Analýza pre: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}$ /m. h. 349,2 /

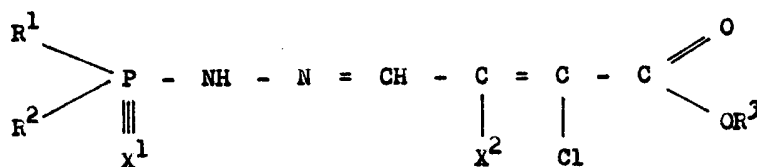
Vypoč.:	8,02 % N	9,18 % S	8,87 % P	20,31 % Cl
Nájd.:	8,07 % N	9,05 % S	9,02 % P	20,11 % Cl

IČ spektra v CCl_4 : $\nu/\text{NH}/$: 3 377 cm^{-1} $\nu/\text{C=O}/$: 1 744 cm^{-1} $\nu/\text{C=N}/$: 1 616 cm^{-1}
 3 256 cm^{-1} $\nu/\text{P=S}/$: 649 cm^{-1}

UV spektra v CH_3OH : λ_{max} : 219 nm /log ϵ : 3,03/

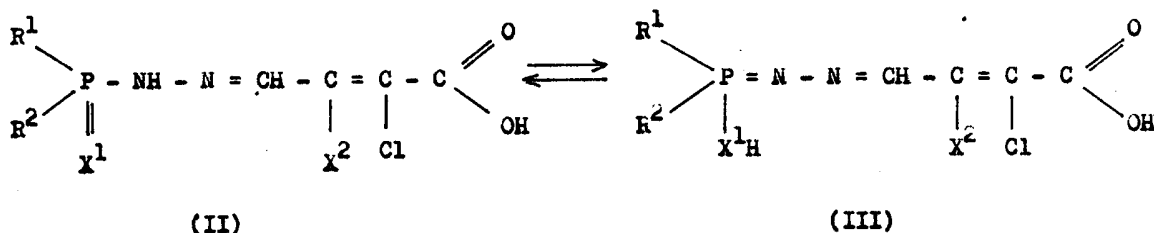
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Estery fosforyl- a tiofosforylhydrazónu kyseliny mukochlórovej vzorca I



v ktorom R^1 znamená skupinu alkoxy alebo fenoxu, R^2 znamená skupinu alkoxy alebo fenoxu,
 R^1 a R^2 tvoria s fosforom 5,5-dimetyl-1,3,2-dioxafosforinánový kruh, R^3 znamená alkyl,
 X^1 znamená kyslík alebo síru, X^2 znamená halogén, alkyltioskupinu, pričom alkyl vo všet-
 kých prípadoch obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka.

2. Spôsob prípravy zlúčenin podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa fosforyl-prípadne tio- fosforylhydrazón kyseliny mukochlórovej, vyskytujúci sa v dvoch tautomérnych formách vzorcov II a III

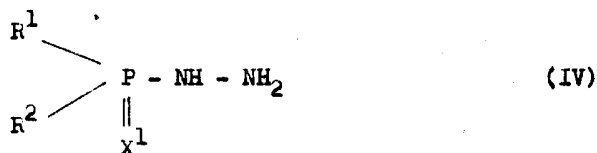


v ktorom R^1 , R^2 , X^1 , X^2 majú už uvedený význam, esterifikuje alkoholom vzorca
 $\text{R}^3 - \text{OH}$

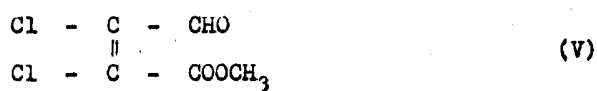
200 974

kde R^3 má už uvedený význam, v prostredí rovnakého alkoholu za prítomnosti kyseliny sírovej ako katalyzátora v množstve 2 až 20 % pri teplote varu reakčnej zmesi počas 1 až 6 hodín, alebo diazometanom v prostredí éteru pri teplote 10 až 30 °C.

3. Spôsob prípravy zlúčenin podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa pôsobí fosforyl- prípadne tiofosforylhydrazínom vzorca IV



v ktorom R^1 , R^2 a X^1 majú už uvedený význam na metylester kyseliny mukochlórovej vzorca V



v prostredí alkoholu, ako je metanol, etanol alebo propanol, pri teplote 10 až 60 °C.