



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214 360
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 03 12 80

(21) PV 8414-80

(51) Int. Cl. C 07 F 9/20

(40) Zverejnené 15 09 81

(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., BRATISLAVA, WOLFSHÖRNDLOVÁ JOZEFÍNA ing., PEZINOK

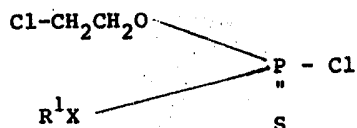
(54) Nové O-/2-chlóretyl/O-alkyl/N-alkylamido/ estery kyseliny chlórťiofosforečnej a spôsob ich prípravy

1

Predmetom vynálezu sú nové O-/2-chlóretyl/O-alkyl/N-alkylamido/ estery kyseliny chlórťiofosforečnej a spôsob ich prípravy. Uvedené zlúčeniny je možné použiť ako medziprodukty pri syntéze esterov kyseliny tiofosforečnej.

Z literatúry sú známe O-/2-fluóretyl/O-etyl ester kyseliny chlórťiofosforečnej, ktorý sa pripravuje z O-/2-fluóretyl/dichlórťiofosfátu a etylalkoholu za prítomnosti trietylamínu a O-/2-fluóretyl/-metyl chlórťiofosfonát, ktorý sa pripravuje reakciou metyl dichlórťiofosfónovej kyseliny 2-fluóretanolu v prítomnosti trietylamínu /Ž.obšč.chim. 29, 1671 /1959//. Taktiež sú známe O-/chlórallyl/S-alkyl, aryl, aralkylchlórťiofosfáty /Pat. SSSR 566.847/.

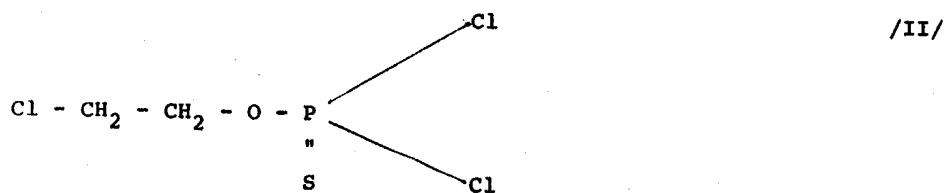
Teraz sa zistili nové O-/2-chlóretyl/O-alkyl/N-alkylamido/ estery kyseliny chlórťiofosforečnej všeobecného vzorca I



/I/

v ktorom R^1 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, X znamená kyslík alebo -NH skupinu.

Súčasne sa zistil spôsob prípravy zlúčenín všeobecného vzorca I reakciou O-/2-chlóretyl/dichlórťiofosfátu vzorca II



s alkalickým alkoholátom všeobecného vzorca III



v ktorom R^1 má už uvedený význam, M znamená alkalický kov ako je sodík, draslík, alebo s aminom všeobecného vzorca IV



v ktorom R^1 má už uvedený význam v prostredí inertného organického riedidla pri teplote -5 až 25°C .

Zlúčeniny podľa vynálezu vzorca I možno tiež pripraviť reakciou zlúčeniny všeobecného vzorca V



s 2-chlóretanolom za prítomnosti činidla viažúceho vznikajúci chlorovodík ako je trietylamin, pyridín v prostredí inertného organického riedidla pri teplote 0 až 25°C .

Následujúce príklady bližšie osvetľujú ale neobmedzujú nové O-/2-chlóretyl/O-alkyl/N-alkylamido/ estery kyseliny chlórťiofosforečnej a spôsob ich prípravy.

Príklad 1

O-/2-chlóretyl/O-izobutylchlórťiofosfát

K 1 mólu O-/2-chlóretyl/dichlórťiofosfátu rozpusteného v 600 ml toluénu sa za miešania pridalo v priebehu 120 min. 1,05 mólu izobutylátu draselného, rozpusteného v 100 ml izobutanolu a v 150 ml toluénu, pri teplote 0 až 8°C . Po pridaní sa pokračovalo v miešaní ešte 3 hodiny bez chladiacej lázne. Potom sa reakčná zmes premyla 3 x 500 ml vody, vysušila sa a za zníženého tlaku sa oddestiloval toluén s izobutanolom. Destilačný zvyšok sa predestiloval za zníženého tlaku. Získalo sa: 239,5 g bezfarebnej kvapaliny o t.v. = $75-77^\circ\text{C}/26,7\text{Pa}$

$n_D^{20} = 1,4913$ a zloženia:

Analýza pre $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PS}$ Vyp.: 12,34 % P 12,77 % S 28,24 % Cl /m.h. = 251,02/ Zist.: 12,11 % P 13,08 % S 28,48 % Cl.

Štruktúra zlúčeniny bola potvrdená IČ spektroskopiou.

IČ spektrá v CCl_4 = $\begin{array}{l} \nu/\text{P} \quad \text{S/} : 695 \text{ cm}^{-1} \\ \nu/\text{Cl-C} / : 582 \text{ cm}^{-1} \\ \nu/\text{P-O-C/} : 895; 970; 985; 1055; 1100 \text{ cm}^{-1}. \end{array}$

Podobným postupom boli pripravené zlúčeniny:

O-/2-chlóretyl/O-metylchlórťiofosfát

$n_D^{20} = 1,5037$ t.v. = $65^\circ\text{C}/13,4 \text{ Pa}$

Analýza pre $C_3H_7Cl_2O_2PS$ Vyp.: 14,82 % P 15,34 % S 33,93% Cl, /m.h. = 208,97/ Zist.: 14,42%P
15,98 % S 33,44 % Cl.

O-/2-chlóretyl/O-etylchlórtiofosfát

$n_D^{20} = 1,5002$ t.v. : 80 - 82 °C/121 Pa

Analýza pre $C_4H_9Cl_2O_2PS$ Vyp.: 31,80 % Cl 13,88 % P 14,31 % S, /m.h. = 222,98/

Zist.: 31,66 % Cl 14,10 % P 14,62 % S

O-/2-chlóretyl/O-izo-propylchlórtiofosfát

$n_D^{20} = 1,4962$ t.v. : 75 °C /53,4 Pa

Analýza pre $C_5H_{11}Cl_2O_2PS$ Vyp.: 29,91 % Cl 13,06 % P 13,49 % S, /m.h. = 236,99/

Zist.: 30,16 % Cl 13,22 % P 13,62 % S.

Príklad 2

O-/2-chlóretyl/O-izobutylchlórtiofosfát

K 1 mólu O-izobutyldichlórtiofosfátu rozpusteného v 600 ml v toluénu sa za miešania pri teplote 5 až 10 °C pridalo 1,05 mólu 2-chlóretanolu a 1,05 mólu trietylaminu. Po pridaní oboch látok sa pokračovalo v miešaní 8 hodín pri teplote 40 °C. Potom sa reakčná zmes ochladila, premyla 3 x 500 ml vody. Toluénový roztok sa vysušil a toluén sa oddestiloval za zníženého tlaku. Destilačný zvyšok sa predestiloval za zníženého tlaku. Získala sa zlúčenina o t.v. = 75 - 77 °C/26,7 Pa, ktorá je identická so zlúčeninou v príklade 1.

Príklad 3

O-/2-chlóretyl/N-izobutylamidochlórtiofosfát

K 0,5 mólu O-/2-chlóretyl/dichlórtiofosfátu v 300 ml toluénu sa za miešania pridalo 1,05 mólu izobutylaminu v 100 ml toluénu pri teplote - 6 až 0 °C počas 90 minút. Po pridaní sa reakčná zmes miešala 2 hodiny bez lázne, potom sa premyla 3 x 300 ml vody, vysušila sa bezv. chloridom vápenatým. Toluén sa oddestiloval za zníženého tlaku a destilačný zvyšok sa predestiloval za vákua. Získalo sa 33,3 g bezfarebnej kvapaliny t.v. = 108 - 110 °C/26,7 Pa

$n_D^{20} = 1,5130$

Analýza pre: $C_6H_{14}Cl_2NOPS$: Vyp.: 28,35 % Cl 12,38 % P 12,82 % S, /m.h. = 250,12/

Zist.: 28,78 % Cl 12,82 % P 13,01 % S.

Štruktúra zlúčeniny bola potvrdená IČ spektroskopiou.

IČ spektrá v CCl_4 :

ν/P S/	: 665 a 692 cm^{-1}
$\nu/C - Cl/$	: 570 cm^{-1}
$\nu/P-O-C/$	: 887; 955; 972; 1050 a 1105 cm^{-1}
$\nu/N - H /$	: 3430 cm^{-1}

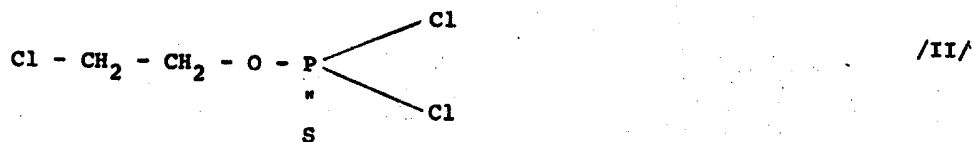
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Nové O-/2-chlóretyl/O-alkyl/N-alkylamido/ estery kyseliny chlórffiofosforečnej všeobecnejho vzorca I



v ktorom R^1 znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, X znamená kyslík alebo -NH skupinu.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1, vyznačený tým, že sa nechá reagovať O-/2-chlór-etyl/dichlórtiofosfát vzorca II



s alkalickým alkoholátom všeobecného vzorca III



v ktorom R^1 má už uvedený význam, M znamená alkalický kov ako je sodík, draslík, alebo s amínom všeobecného vzorca IV



v ktorom R^1 má už uvedený význam

v prostredí inertného organického riedidla pri teplote -5 až 25 °C.

3. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa nechá reagovať zlúčenina všeobecného vzorca V



v ktorom R^1 má už uvedený význam

s 2-chlóretanolom za prítomnosti činidla viažúceho vznikajúci chlorovodík ako je trietyl-amin, pyridín, v prostredí inertného organického riedidla pri teplote 0 až 25 °C.