

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66 432

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,26/01

Zgłoszono: 22.V.1969 (P 133 765)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07f 9/44

Opublikowano: 15.XII.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Romuald Malinowski, Bohdan Śledziński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów amidofosfonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasów amidofosfonowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₂ oznaczają grupę metylową lub etylową, R₁ oznacza grupę etylową a X oznacza atom chloru.

Stwierdzono, że cykliczne pseudoestry kwasu 1, 2-dwuchloro-2-formyloakrylowego (mukochlorowego), posiadające dwa atomy chloru w położeniu α i β w stosunku do grupy karbonylowej ulegają fosfonylowaniu w pozycji β pod działaniem amidofosforynów, dając w wyniku reakcji odpowiednie pochodne kwasów N, N-dwualkiloamido-O-alkilofosfonowych o ogólnym wzorze 1.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze 1, w którym R, R₁, R₂ i X mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w reakcji amidofosforynów o ogólnym wzorze 2, w którym R i R₁ mają wyżej podane znaczenie, z cyklicznymi pseudoestrami kwasu 1, 2-dwuchloro-2-formyloakrylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R₂ i X mają wyżej podane znaczenie.

Stosowane w reakcji w ilości co najmniej równej ilości stechiometrycznej amidofosforyny o ogólnym wzorze 2, w którym R i R₁ mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się ogólnie znanymi metodami przez reakcję dwuchlorobezwodników kwasu N,N-dwualkiloamidofosforowego z odpowiednimi alkoholami wobec środków wiążących chlorowodór lub też w wyniku reakcji chlorobezwodników kwasu O,O-dwualkiloamidofosforowego z dwuetyloaminą.

2

Pseudoestry o ogólnym wzorze 3, w którym R₂ i X mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się znanymi metodami drogą estryfikacji kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego odpowiednimi 5 alkoholami.

Reakcja kondensacji sposobem według wynalazku przebiega zgodnie ze schematem i towarzyszy jej wydzielanie odpowiedniego chloru alkilowego.

Reakcję prowadzi się bez rozpuszczalników lub też z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych. Jako rozpuszczalniki dla tej reakcji można stosować niższe ketony alifatyczne, estry, węglowodory alifatyczne lub aromatyczne oraz ich pochodne, w tym głównie pochodne chlorowane.

Reakcja amidofosforynów z pseudoestrami kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego jest procesem egzotermicznym i przebiega bardzo łatwo zwłaszcza w przypadku pseudoestrów o mniejszych ciężarach cząsteczkowych. Efekt cieplny reakcji kondensacji maleje w miarę wzrostu masy podstawnika R₂ w cząsteczce pseudoestru.

Kondensację prowadzi się w temperaturze 50—85°C i w czasie 1—3 godz.

Związki o wzorze ogólnym 1 są cieczami dającymi się destylować bez rozkładu pod ciśnieniem rzędu 10⁻¹—10⁻³ mm Hg.

Są one dobrze rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych, nie rozpuszczają się natomiast w wodzie.

Związki te wykazują właściwości owadobójcze i grzybobójcze.

Przykład I. W kolbie reakcyjnej wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 18,2 g (0,1 m) pseudoestru metylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego i ogrzewa do temperatury 50°C. Mieszając wkrapla się powoli 18,4 g (0,11 m) fosforynu N,N-dwuetyloamido-O,O-dwumetylowego z taką szybkością aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 70°C. Reakcja jest egzotermiczna i towarzyszy jej wydzielanie się chlorku metylu. Po wkropleniu amidofosforynu zawartość kolby reakcyjnej ogrzewa się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 80—85°C ciągle mieszając. Produkt reakcji poddaje się destylacji pod próżnią zbierając frakcję 113—115° (0,008 mm Hg).

Uzyskuje się 20 g amidofosfonianu o wzorze 4, w postaci klarownej, żółtawej cieczy o n_D^{20} 1,4950.

Przykład II. W sposób analogiczny jak to opisano w przykładzie I poddaje się reakcji 18,2 g (0,1 m) pseudoestru metylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 21,2 g (0,11 m) fosforynu N,N-dwuetyloamido-O,O-dwuetylowego. Produkt reakcji poddaje się destylacji pod próżnią zbierając frakcję 120—122°C (0,007 mm Hg).

Uzyskuje się 25 g amidofosfonianu o wzorze 5, w postaci klarownej, żółtawej cieczy o n_D^{20} — 1,4865.

Przykład III. W sposób analogiczny jak to opisano w przykładzie I poddaje się reakcji 19,7 g (0,1 m) pseudoestru etylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 18,1 g (0,11 m) fosforynu N,N-dwuetyloamido-O,O-dwumetylowego. Produkt reakcji poddaje się destylacji pod próżnią zbierając frakcję 118—121°C (0,007 mm Hg).

Uzyskuje się 26 g amidofosfonianu o wzorze 6 w postaci klarownej, jasnożółtej cieczy o n_D^{20} 1,4935.

Przykład IV. W sposób analogiczny jak to opisano w przykładzie I poddaje się reakcji 19,7 g (0,1 m) pseudoestru etylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 21,2 g (0,11 m) fosforynu N,N-dwuetyloamido-O,O-dwuetylowego w środowisku 50 ml benzenu. Produkt reakcji poddaje się destylacji pod próżnią zbierając frakcję 125—130°C (0,008 mm Hg).

Otrzymuje się 28 g amidofosfonianu o wzorze 7 w postaci klarownej, jasnożółtej cieczy o n_D^{20} 1,4850.

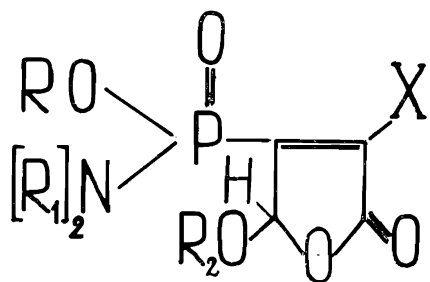
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów amidofosfonowych o wzorze ogólnym 1, w którym R i R₂ oznaczają grupę metylową lub etylową, R₁ oznacza grupę etylową a X oznacza atom chloru, **znamienny tym**, że cykliczne pseudoestry kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego o wzorze ogólnym 3, w którym R₂ i X mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z amidofosforynami o wzorze ogólnym 2, w którym R i R₁ mają znaczenie wyżej podane.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się amidofosforyn w ilości co najmniej równej ilości stechiometrycznej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 50—85°C.

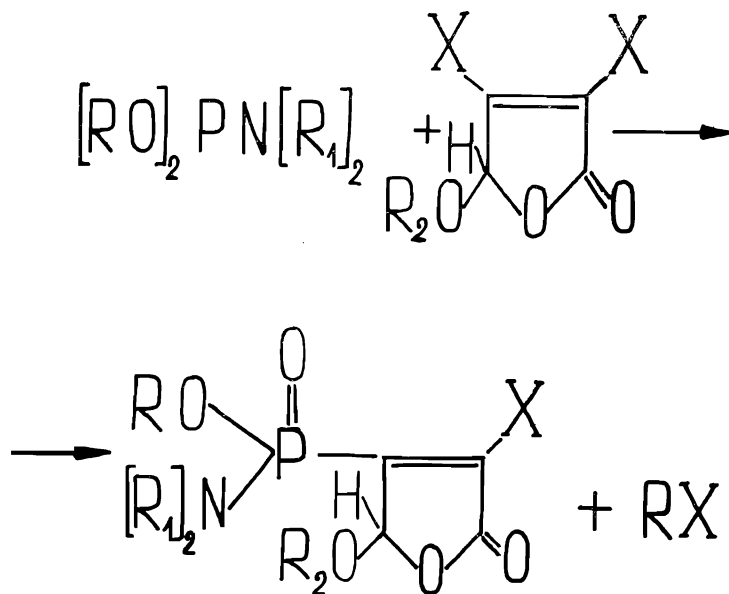
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w nieobecności lub w obecności rozpuszczalników organicznych.



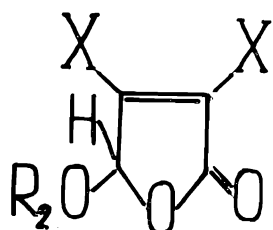
wzór 1



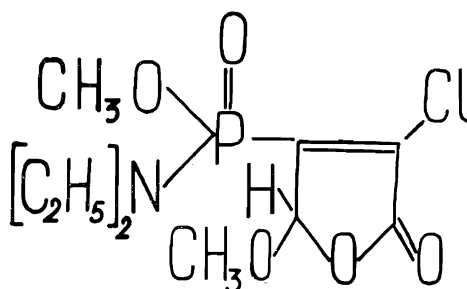
wzór 2



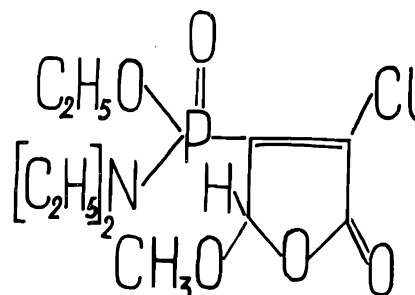
schemat



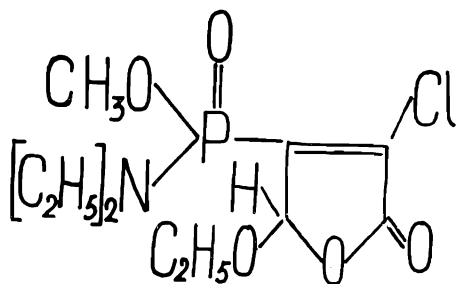
wzór 3



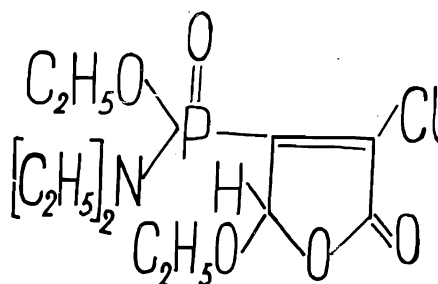
wzór 4



wzór 5



wzór 6



wzór 7