



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.04.77 (P. 197366)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.79

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1981

Int. Cl.² C07F 9/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Republiki

Twórcy wynalazku: Jerzy Mikołajczyk, Ryszard Bodalski, Andrzej
Zwierzak, Janina Piotrowicz, Stefan Fulde, Jan
Legocki, Bohdan Śledziński

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa;
Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania nowych fosforanów 0,0-dwualkilo-0-[1-arylo-
-2-halogeno-2-(N,N-dwualkilokarbamoilo)]-winylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasu fosforowego typu enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższą grupę alkilową lub 2-chloroetylową, X oznacza atom chloru, bromu, lub wodoru, Y oznacza jeden lub więcej atomów chlorowca a R¹ i R² oznaczają niższe grupy alkilowe. Fosforany te mogą znaleźć zastosowanie jako związki biologicznie czynne w ochronie roślin do zwalczania szkodliwych owadów i przędziorków. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1 nie był dotychczas znany.

Związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się sposobem według wynalazku przez działanie na nowe N,N-dwualkilobenzoilohalogenoacetoamidy o wzorze ogólnym 2 w którym X, Y, R¹ i R² mają znaczenie podane wyżej, a X¹ 15 oznacza atom chloru lub bromu, fosforynami trójalkilowymi o wzorze ogólnym 3, w którym R ma znaczenie podane wyżej.

Kondensację związków o wzorach ogólnych 2 i 3 prowadzi się sposobem według wynalazku w temperaturze 0—150°, korzystnie 60—90° i w obecności rozpuszczalników organicznych. Związki o wzorach ogólnych 2 i 3 stosuje się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub stosując związki o wzorze 3 w nadmiarze do 50%.

Nowe enolofosforany o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się w reakcjach związków o wzorze 2 i 3 prawie ilościowo. Równocześnie ze związkiem o wzorze 1 powstaje odpowiedni halogenek alkilowy, który może być wyodrębniony przez ochłodzenie par wydzielających się w czasie reakcji.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku 30

2

oczyszcza się przez odparowanie rozpuszczalnika pod ciśnieniem rzędu 50 mm Hg w temperaturze około 50° oraz lotnych składników pod ciśnieniem rzędu 10⁻² mm Hg w temperaturze 100—150°. Związki o wzorze ogólnym 1 są w pokojowej temperaturze substancjami ciekłymi o znacznej lepkości. Rozpuszczają się w takich rozpuszczalnikach jak benzen, chlorobenzen, chloroform, aceton, octan etylu. Nie rozpuszczają się natomiast w wodzie.

Czystość i struktura związków o wzorze ogólnym 1 a otrzymanych sposobem według wynalazku zostały określone metodami spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, chromatografii cienkowarstwowej oraz analizy elementarnej.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się między innymi następujące związki o wzorze ogólnym 1 (podano kolejno: nazwę chemiczną, współczynnik załamania światła n_D²⁰ i wydajność w %):

Fosforan 0,0-dwumetylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/]-winylowy, 1.5390²⁰⁻⁵; 91

Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/]-winylowy, 1.5270²⁰⁻⁵; 97

Fosforan 0,0-dwupropylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/]-winylowy, 1.5205²¹; 95

Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/]-winylowy, 1.5191²¹; 91

Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5419²¹; 98

Fosforan 0,0-dwumetylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5504²⁴; 91

Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5349²⁵; 96

Fosforan 0,0-dwupropylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5249²⁵; 98

Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5297¹⁷; 97

Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5471¹⁹; 100

Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5212²⁶; 88

Fosforan 0,0-dwumetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5243²⁶; 94

Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5348²⁶; 99

Fosforan 0,0-dwupropylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5235¹⁵⁻⁵; 96

Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5201¹³; 96

Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5371¹⁹; 100

Fosforan 0,0-dwumetylo-0-[1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5338²⁴; 97

Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5242²³; 98

Fosforan 0,0-dwupropylo-0-[1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5123²⁵; 99

Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5118²³; 98

Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5343²¹⁻⁵; 99

Fosforan 0,0-dwumetylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5513²³; 91

Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5350²³; 96

Fosforan 0,0-dwupropylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5224²³; 97

Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5189²³; 99

Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy,

1.5460²³; 98

Fosforan 0,0-dwumetylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5557²³; 97

5 Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5460²³⁻⁵; 99

Fosforan 0,0-dwupropylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5425²⁵; 96

10 Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5432¹⁷; 96

Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5628²⁰; 99

15 Fosforan 0,0-dwumetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5483²⁰⁻⁵; 100

20 Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5323²⁵; 100

Fosforan 0,0-dwupropylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5335¹⁷⁻⁵; 95

25 Fosforan 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5485²³; 90

Fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5468²⁰; 100

30 Fosforan 0,0-dwuetylo-0-[1-/2,4,5-trójklorofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwumetylokarbamoilo/] -winylowy, 1.5382³⁰; 94.

35 Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, ilustrują bez ograniczenia zakresu wynalazku następujące przykłady:

Przykład I. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną od dostępu wilgoci za pomocą rurki z chlorkiem wapniowym umieszcza się roztwór 10 g (0,0273 mola) N,N-dwuetylo-4-bromobenzoilodwuchloroacetamidu w benzenie (10 ml). Po uruchomieniu mieszadła roztwór ogrzewa się do temperatury 80° i wkrapla się w tej temperaturze 8,5 g (0,041 mola) fosforynu trójizopropylowego. Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 80° przez dalsze 2 godziny. Rozpuszczalnik odparowuje się pod ciśnieniem 50 mm Hg w temperaturze 50°, a produkt 45 wygrzewa się w temperaturze 100—110° pod ciśnieniem około 10⁻² mm Hg. Otrzymuje się 13,0 g (97% wyd.) fosforanu 0,0-dwuizopropylo-0-[1-/4-bromofenylo/-2-chloro-2-/N,N-dwuetylokarbamoilo/] -winylowego o n_D^{17} 1,5297.

50 Dla wzoru C₁₅H₂₃BrClNO₅P

Obliczono: % C — 46,0; % H — 5,7; % N — 2,8;
% P — 6,2

Znaleziono: % C — 46,3; % H — 5,6; % N — 3,0;
% P — 6,4

60 Przykład II. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną od dostępu wilgoci za pomocą rurki z chlorkiem wapniowym umieszcza się 11,5 g (0,0258 mola) N,N-dwuetylo-2,4-dwuchlorobenzoilodwubromoacetamidu w benzenie (10 ml). Po uruchomieniu

65

mieszała roztwór ogrzewa się do temperatury 80° i wkrapla się w tej temperaturze 10,5 g (0,0378 mola) fosforynu trój-2-chloroetylowego. Po zakończeniu wkrapiania zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 80° przez dalsze 2 godziny. Rozpuszczalnik odparowuje się pod ciśnieniem 50 mm Hg w temperaturze 50°, a produkt wygrzewa się w temperaturze 150—160° pod ciśnieniem około 10⁻² mm Hg. Otrzymuje się 14,8 g (100% wyd.) fosforanu 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-[1-/2,4-dwuchlorofenylo/-2-/N,N-dwuetylokarbamilo]-winylowego o n_D^{20} 1.5468.

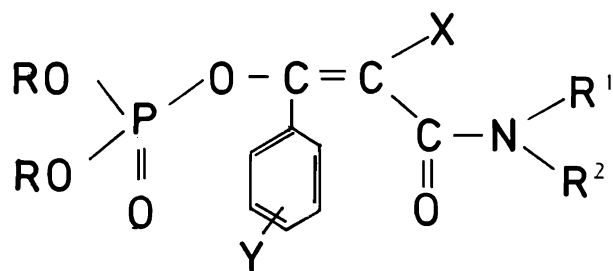
Dla wzoru: C₁₇H₂₁BrCl₄NO₅P

Obliczono: % C — 35,7; % H — 3,7; % N — 2,5;
% P — 5,4

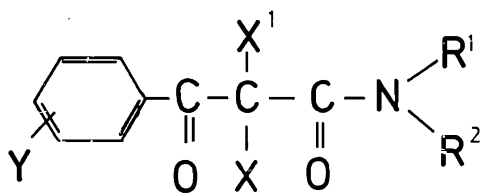
Znaleziono: % C — 35,9; % H — 4,0; % N — 2,5;
% P — 5,7.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych fosforanów 0,0-dwualkilo-0-[1-arylo-2-halogeno-2-/N,N-dwualkilokarbamoilo]-winylo-
5 owych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższą grupę alkilową lub 2-chloroetylową, X oznacza atom chloru, bromu lub wodoru, Y oznacza jeden lub więcej atomów chlorowca a R¹ i R² oznaczają niższe grupy alkilowe, **znamienny tym**, że nowe N,N-dwualkilobenzoilohalogeno-
10 acetamidy o wzorze ogólnym 2 w którym X, Y, R¹ mają znaczenie podane wyżej, a X¹ oznacza atom chloru lub bromu kondensuje się w temperaturze 0—150°C z fosforynami trójalkilowymi o wzorze 3, w którym R ma znaczenie podane wyżej.



wzór 1



wzór 2



wzór 3