



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C07F 9/40

Zgłoszono: 82 02 08 (P. 234990)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 03 12.

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 31.



Twórcy wynalazku: Tomasz Czekański, Hans Gross, Burkhard Costisella

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania estrów kwasu metylenoditionofosfonowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasu metylenoditionofosfonowego, znajdujących zastosowanie w syntezie organicznych związków fosforowych.

Z publikacji w Zh. Obshch. Khim., 47, 4/1977/, 775, znany jest sposób wytwarzania estrów kwasu metylenoditionofosfonowego w trzyetapowej reakcji. W etapie pierwszym w wyniku reakcji trójdychloru fosforu z bis-dichloroglinometanem otrzymuje się bis-dichlorofosfinometan, który w etapie drugim poddaje się reakcji estryfikacji z alkoholem, a do otrzymanego produktu przyłącza się w etapie trzecim siarkę, w wyniku czego otrzymuje się estry kwasu metylenoditionofosfonowego.

Zasadnicze niedogodności tego sposobu wytwarzania to stosowanie trudno dostępnych substratów, wieloetapowy przebieg reakcji oraz związana z tym niewielka wydajność sumaryczna, rzędu 20–30%.

Istota wynalazku polega na tym, że sól metaliczną lub amonową tionofosforynu dialkylowego o ogólnym wzorze 2, w którym M oznacza metal lub kation amonowy, a zwłaszcza sód, zaś R oznacza resztę alkilową o 1–22 atomach węgla w tym również rozgałęzioną, poddaje się reakcji z dihalogenometanem o ogólnym wzorze 3, w którym X i Y oznaczają te same lub różne atomy chlorowca, a zwłaszcza bromu lub chloru, przy czym reakcję prowadzi się w ciekłym amoniaku, przy naświetlaniu promieniowaniem UV w zakresie temperatur od -80°C do -33°C .

Zasadniczą zaletą sposobu wytwarzania według wynalazku jest otrzymywanie czystych estrów kwasu metylenoditionofosfonowych w krótkim czasie i przy użyciu nieskomplikowanej aparatury na drodze jednostopniowej i prostej syntezy z wydajnością sumaryczną rzędu 50–60%.

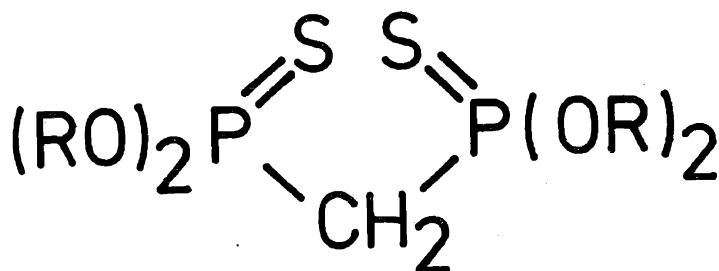
Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania.

Przykład. 1,15 g (0,05 mola) metalicznego sodu rozpuszcza się w 250 ml ciekłego amoniaku ochłodzonego do temperatury -75°C , a następnie do roztworu dodaje się 7,7 g (0,05 mola) tionofosforynu dietylowego, po czym podczas mieszania w atmosferze amoniaku i przy naświetlaniu UV nurkową lampą rtęciową Narva JVS 125 wkrapla się 4,34 g (0,025 mola) dibromometanu. W czasie reakcji temperaturę pozwala się podnieść do około -35°C . Po 2,5 godzinach reakcja jest zakończona. Przez wkroplenie 250 ml eteru zostaje amoniak stopniowo odparowany. Wytrącony osad bromku sodu odsacza się i przemywa eterem. Połączone filtry zagęszcza się i produkt

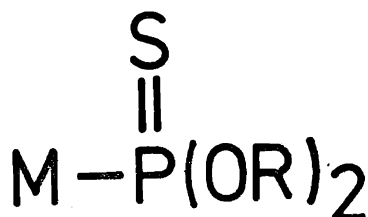
destyluje w próżni. Otrzymuje się z wydajnością 56,2% 4,5 g estru tetraetylowego o temperaturze wrzenia przy ciśnieniu 39,9 Pa = 110 — 115°C, $n_D^{25} = 1,4915$, $^{31}\text{P-NMR}(\text{CHCl}_3)$ $\delta = 82,3$ ppm.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów kwasu metylenoditionofosfonowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza resztę alkilową o 1–22 atomach węgla, w tym również rozgałęzioną, **znamienny tym**, że sól metaliczną lub amonową tionofosforynu dialkilowego o ogólnym wzorze 2, w którym M oznacza metal lub kation amonowy, a zwłaszcza sód, zaś R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z dihalogenometanem o ogólnym wzorze 3, w którym X i V oznaczają te same lub różne atomy chlorowca, a zwłaszcza bromu lub chloru, przy czym reakcję prowadzi się w ciekłym amoniaku, przy naświetlaniu promieniowaniem UV w zakresie temperatur od –80°C do –33°C.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3