



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.04.1969 (P. 133266)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1975

Kl. 12o,19/03

MKP C07f 9/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
PRL Rzeczpospolita Ludowa

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij N. V. Haga
(Holandia)

Sposób wytwarzania podstawionych estrów winylowych kwasów fosforowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych estrów winylowych kwasów fosforowych, takich jak estry winylowe kwasu fosforowego, tiofosforowego, fosfonowego, tiofosfonowego, fosfinowego i tiofosfinowego.

Fosforany winylu były dotychczas wytwarzane metodą Perkow'a, to jest przez poddanie reakcji ketonu podstawionego w pozycji alfa chlorowcem (np. ketonu dwuchlorometylopolihalogenofenyloвого) z fosforem trójalkilowym. Reakcja ta przebiega z wydzielaniem równoważnej ilości moli chlorku alkilu. Przy zastosowaniu w reakcji fosforu trójalkilowego w którym z atomem fosforu związane są jednakowe lub różne grupy alkoksylowe tylko część produktu stanowią związki, w których atom fosforu jest związany z dwiema odmiennymi grupami alkoksylowymi i z tych względów metoda ta jest niepraktyczna dla wytwarzania z dużą wydajnością związku, w którym przy atomie fosforu są dwie odmienne grupy alkoksylowe.

Wiadomo również, że fosforyny dwualkilowe reagują z niektórymi ketonami podstawionymi w pozycji alfa chlorowcem. W wyniku tej reakcji nie otrzymuje się jednak żądanych fosforanów winylu, lecz podstawione chlorowcem fosfoniany hydroksyalkilowe, przy czym, aby reakcje przeprowadzić do końca, należy mieszaninę reakcyjną utrzymywać w ciągu dłuższego czasu w odpowiednio wysokiej temperaturze nawet w przypadku użycia niektórych zasad jako substratów katalitycznych.

2

W niemieckim opisie patentowym nr 1 024 945 omówiono dwustopniowy sposób wytwarzania niektórych fosforanów winylowych. Według tego opisu, w pierwszym stopniu, fosforin dwualkilowy poddaje się reakcji z alfachlorowcoketonem w celu otrzymania chlorowcowanego hydroksyalkilofosfonianu. Dla osiągnięcia tej przemiany konieczny jest długi czas reakcji oraz wysoka temperatura nawet w przypadku stosowania katalitycznych ilości zasad. W drugim stopniu zachodzi reakcja wytworzonych fosfonianów z zasadą. Tak więc stosując sposób według cytowanego niemieckiego opisu konieczne jest najpierw wytworzenie fosfonianów które dopiero potem przeprowadza się w fosforany winylowe.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że gdy reakcję między dwualkilofosforem lub tiofosforem a alfa-chlorowcoketonem poprowadzi się sposobem według wynalazku to znaczy doda się co najmniej 0,5 gramorównoważnika zasady na 1 mol alfa-chlorowcoketonu otrzymuje się w łatwy sposób ester winylowy kwasu fosforowego.

Ponadto stwierdzono, że w tych warunkach w ten sam sposób reagują także monoalkilowe estry kwasu fosfonowego, II-rzędowe tlenki fosfiny i odpowiednie estry kwasu fosfonowego i fosfinowego oraz ich tioanalogi dając odpowiednie estry winylowe. Wszystkie te procesy są jednoetapowe i zachodzą w łagodnych warunkach.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku omija się konieczność prowadzenia procesu dwustopnio-

wego stosując duży dodatek zasady w reakcji pomiędzy fosforem i alfa-chlorowcoketonem.

Sposobem według wynalazku podstawione estry winylowe kwasów fosforowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, podstawników R^1 i R^2 są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową o nie więcej niż 7 atomach węgla lub podstawioną lub niepodstawioną grupę fenyłową lub R^1 i R^2 tworzą razem rodnik etylenowy, R^3 oznacza podstawioną atomami chlorowca grupę fenyłową, R^4 i R^5 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, chloru lub bromu lub grupę alkilową o nie więcej niż 5 atomach węgla, a nim mogą być takie same lub różne i wynoszą 0 lub 1, wytwarza się na drodze reakcji związku fosforoorganicznego o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 , R^2 , X, m i n mają wyżej podane znaczenie i/lub jego postaci tautometrycznej o wzorze 4, w którym R^1 , R^2 , X, n i m mają wyżej podane znaczenie z α -halogenoketonem o ogólnym wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chloru lub bromu, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie w obecności zasady, stosowanej w ilości co najmniej 0,5 gramorównoważnika zasady na 1 mol α -halogenoketonu.

Wiele spośród związków o wzorze 1, otrzymywanych sposobem według wynalazku, odznacza się biologicznie niszczącymi właściwościami i jest stosowanych jako środki owadobójcze, roztoczebójcze i nicieniobójcze. Niszczące właściwości biologiczne potęgują się zwłaszcza wówczas, gdy w związku o wzorze 1 grupy R^1 i R^2 są różne.

W związkach o wzorze 1 R^1 i R^2 są takie same lub różne i oznaczają grupę alkilową zawierającą do 7 atomów węgla np. metylową, etylową, izopropylową, n-butyłową, izobutyłową lub grupę fenyłową ewentualnie podstawioną chlorowca taką jak p-chlorofenyłową lub R^1 i R^2 razem tworzą rodnik etylenowy. Najlepsze efekty uzyskuje się, jeżeli obydwie grupy R^1 i R^2 są jednakowymi lub różnymi grupami alkilowymi lub razem tworzą dwuwartościowy rodnik etylenowy przy czym jeżeli R^1 i R^2 są grupami jednakowymi, wtedy korzystnie jest, aby obydwie podstawniki oznaczały grupę metylową lub etylową a w przypadku gdy R^1 i R^2 są różne korzystnie jest aby jedną grupę stanowiła grupa metylowa, a drugą grupa fenyłowa przy czym szczególnie korzystnie jest jeżeli drugą grupę stanowi grupa alkilowa o 2—7 atomach węgla.

W zależności od tego, czy obydwaj, jeden lub żaden z wyznaczników m i n w związku o ogólnym wzorze 2 stanowi 1, reagent może być dwuestrem kwasu fosforowego, lub tiofosforowego, o ogólnym wzorze (R^1O) (R^2O)(PH/X), monoestrem kwasu fosfonowego lub tiofosfonowego o ogólnym wzorze (R^1O / R^2PH /S) lub II-rzędowym tlenkiem fosfiny albo siarczkiem fosfiny o ogólnym wzorze R^1R^2 (PH/X) i/lub odmianą tautometryczną tych związków.

Szczególnie użytecznymi okazały się estry kwasu fosforowego i tiofosforowego oraz kwasu fosfonowego i tiofosfonowego, a zwłaszcza estry, w których grupy fosfonowego o ogólnym wzorze (R^1O / R^2PH /S) lub

W grupie estrów kwasów fosforowych wymienia się dwuestry kwasu fosforowego, zwłaszcza fosforyny dwualkilowe, takie jak dwumetyłowy, dwuetyłowy i metylo-n-butyłowy. Fosforyny dwualkilowe o identycz-

nych grupach alkilowych wytwarza się dogodnie przez poddanie reakcji 1 mola tróchlorku fosforu z około 3 molami odpowiedniego alkoholu, korzystnie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze 10—30°C. W przypadku, gdy fosforin dwualkilowy ma różne grupy alkilowe, np. fosforan metylo-n-butyłowy, stosuje się na 1 mol PCl_3 około 1 mola wyższego alkoholu. Wytworzony w tej reakcji chlorowódor i chlorek alkilu usuwa się ze środowiska reakcji przez przedmuchanie mieszaniny poreakcyjnej obojętnym gazem, np. powietrzem. Korzystnie jest pozostałe resztki chlorowodoru zobojętnić za pomocą gazowego amoniaku. Uzyskany fosforin dwualkilowy można stosować bez dalszego oczyszczania w sposobie według wynalazku do reakcji z α -halogenoketonem i zasadą, zwłaszcza w przypadku gdy jako zasadę stosuje się amoniak.

Z innej grupy związków stosowanych w sposobie według wynalazku jako produkty wyjściowe na specjalną uwagę zasługują dwuestry kwasu tiofosforowego zwłaszcza tiofosforyny 0,0-dwumetyłowy, 0,0-dwuetyłowy i 0,0-etylenowy.

Stosowane w sposobie według wynalazku tiofosforyny np. tiofosforin dwuetyłowy łatwo się wytwarza przez poddanie reakcji odpowiedniego chlorofosforynu dwualkilowego o ogólnym wzorze (R^1O) (R^2O) PCl_2 z siarkowodorem w obecności pirydyny.

Bardzo dobre wyniki wytwarzania estrów fosfonowych i tiofosfonowych, otrzymuje się jeżeli w związku wyjściowym o wzorze 2 obie grupy R^1 i R^2 są grupami albo metylowymi albo etylowymi lub gdy jeden z tych podstawników stanowi grupę metylową, a drugi etylową. Korzystnymi przykładami takich estrów są: ester etylowy kwasu etylofosfonowego, ester 0-metyłowy lub 0-etyłowy kwasu metyloetiofosfonowego i ester 0-metyłowy lub 0-etyłowy kwasu etyloetiofosfonowego, a zwłaszcza takie związki w których grupy R^1 i R^2 stanowią grupy etylowe. Jako przykład odpowiednich tlenków II-rzędowej fosfiny wymienia się zwłaszcza takie, w których każda z grupy R^1 i R^2 zawiera 3 lub więcej atomów węgla, np. tlenek dwu-n-heksylofosfiny, tlenek dwufenylofosfiny i tlenek bis-(4-chlorofenylo)-fosfiny. Jako siarczki fosfiny II-rzędowej można stosować np. siarczki dwumetylofosfiny.

Podstawnik R^3 we wzorach 1 i 3 jako grupa aryłowa może oznaczać pochodną benzenu, dwufenyłu, nadtalenu lub fenantrenu, przy czym najbardziej korzystną jest grupa fenyłowa. Wyżej wymieniona grupa aryłowa może ponadto zawierać 1 lub kilka podstawników, takich jak atomy fluoru, chloru, bromu, grupy cyjanowe i/lub alkoksylowe np. metoksylowe lub etoksylowe. Bardzo dobre wyniki uzyskuje się gdy podstawnik R^3 stanowi grupę fenyłową podstawioną halogenem, korzystnie chlorem, zwłaszcza gdy stanowi on grupę 2,4- lub 2,5-dwuchloro- lub 2,4,5-tróchlorofenyłową.

Podstawniki R^4 i R^5 korzystnie oznaczają atom chloru. Jeżeli tylko jeden z tych podstawników stanowi atom chloru, drugim może być atom wodoru, bromu lub grupa alkilowa o nie więcej niż 5 atomach węgla, najkorzystniej atom wodoru. Pozostałym podstawnikiem chlorowcowym związanym z tym samym węglem co grupy R^4 i R^5 i oznaczonym symbolem Hal we wzorze 3, jest atom chloru. Jako przykład stosowanych α -halogenoketonów wymienia się zwię-

cza 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenylo-keton, 2,2-dwuchlorometylo-2',5'-dwuchlorofenylo-keton i 2,2-dwuchlorometylo-2',4',5'-tróchlorofenylo-keton.

Wymienione acetofenony, podstawione chlorem w pozycji alfa, mogą być łatwo wytwarzane np. przez chlorowanie acetofenonów w roztworze kwasu mrówkowego w obecności chlorowodoru, w sposób podany w opisie patentowym brytyjskim nr 1 062 369. Metylo-2',4'-dwuchlorofenylo-keton, który w tej reakcji chlorowania może być substancją wyjściową można otrzymać z mieszaniny meta i para-dwuchlorobenzenu, korzystnie powstałej przez izomeryzację łatwo dostępnego para-izomeru przez selektywną acetylację chlorkiem acetylu.

Jako zasady stosowane w sposobie według wynalazku można stosować zasady nieorganiczne lub organiczne oraz zasady takie jak odpowiednie żywice jonowymienne. Przykładem odpowiednich zasad są gazowy amoniak, wodorotlenki: amonowy, metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych, węglany i dwuwęglany np. NH_4OH , NaOH , KOH , BaO , CaO , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , związki alkoksydowe metali alkalicznych np. metanolan sodu i etanolan sodu lub potasu, aminy alifatyczne np. dwuizobutyloamina, aminy cykliczne np. morfolina i piperidyna, zasady heterocykliczne np. pirydyna i pikoliny, zasadowe wymiennicze jonowe, np. typu Dowex I-X8, to jest żywica z wymiennym anionem mające aktywną grupę trójmetylobenzonyloamoniową w postaci chlorku, usieciowaną dwuwinylobenzenem w ilości 8%. Można także stosować mieszaninę dwóch albo więcej zasad.

Szczególnie korzystnymi są takie zasady, które, w warunkach reakcji, nie powodują tworzenia się wody. Wytworzenie się wody podczas reakcji, jak również jej obecność w środowisku reakcyjnym powoduje częściowy rozkład związków fosforu np. przez hydrolizę i zmniejsza wydajność wytwarzanego estru winylowego. Korzystnymi zasadami są np. gazowy amoniak, dwu lub trójalkiloaminy o nie więcej niż 10 atomach węgla, w szczególności dwuizobutyloamina. Wyjątkowo dobre wyniki osiąga się przez zastosowanie amoniaku gazowego. Przebieg reakcji przy użyciu gazowego amoniaku można przedstawić następująco: związek o wzorze $2 + \text{związek}$ o wzorze $3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{związek}$ o wzorze $1 + \text{NH}_4\text{Hal}$. Podczas tej reakcji tworzy się związek przejściowy o wzorze 5, jednakże nie wyklucza się innych struktur tego związku.

Zgodnie z wynalazkiem reakcja przebiega korzystnie w środowisku bezwodnym ewentualnie w obecności najwyżej śladowych ilości wody.

W niektórych przypadkach mogą być tolerowane stosunkowo niewielkie ilości wody, np. 5% molowych w stosunku do związku fosforowego, jednak należy liczyć się ze spadkiem wydajności reakcji.

Zastrzeżenia dotyczące wody odnoszą się tylko do wody obecnej podczas reakcji gdyż w wysokiej temperaturze w jakiej przebiega reakcja związki fosforu są bardzo czułe na działanie wody tym bardziej, że w czasie reakcji narażone są na długi okres stykania się z nią. W przeciwieństwie do tego, przemysłowy gotowy produkt wodą prowadzi się w temperaturze pokojowej w której związki fosforu mają dużo większą trwałość a ponadto przemysłowy trwa stosunkowo krótko.

Dlatego też należy unikać obecności wody w czasie

reakcji, można natomiast stosować ją do przemysłowego gotowego produktu.

Zasadniczo wszystkie reagenty stosuje się w ilościach równomolowych ale stwierdzono, że sposób według wynalazku daje dobre efekty już w obecności 0,5 gramorównoważnika zasady na mol α -haloketonu przy czym optymalnymi warunkami jest obecność zasady w ilości 0,9 gramorównoważnika na 1 mol α -ketonu a korzystnie 1 gramorównoważnik na 1 mol haloketonu.

Reakcję można prowadzić w ten sposób, że jeden z trzech reagentów dodaje się do mieszaniny dwóch pozostałych np. związek fosforoorganiczny dodaje się do mieszaniny α -halogenoketonu i zasady, korzystnie jednak jest wprowadzać stopniowo zasadę do mieszaniny pozostałych dwóch reagentów.

Na ogół proces sposobem według wynalazku prowadzi się w roztworze lub zawieszinie, stosując jeden lub więcej rozpuszczalników lub rozcieńczalników, obojętnych w warunkach reakcji. Odpowiednimi rozpuszczalnikami lub rozcieńczalnikami są np. alkohole, takie jak etanol lub izopropanol, alifatyczne lub aromatyczne węglowodory, np. eter naftowy, benzen, toluen lub ksyleny.

Specjalnie korzystnymi są rozpuszczalniki i/lub rozcieńczalniki, które nie mieszają się z wodą, ponieważ w przypadku utworzenia się w wyniku reakcji jako produktu ubocznego halogenku takiego jak NH_4Cl , łatwo można go usunąć z masy poreakcyjnej przez wypłukanie wodą. Po rozdzieleniu faz produkt wydzielą się z fazy organicznej w znany sposób, np. przez odparowanie rozpuszczalnika. Bardzo dobre wyniki otrzymuje się przez zastosowanie jako rozpuszczalników węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych, takich jak eter naftowy, a zwłaszcza toluen. Reakcja przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze -30° — -90°C , korzystnie w temperaturze 0 — 60°C , najkorzystniej jednak w granicach temperatur 20 — 40°C . W zależności od potrzeb można stosować ciśnienie atmosferyczne wyższe lub niższe oraz można prowadzić proces w sposób ciągły lub periodyczny.

Sposób według wynalazku okazał się bardzo użytecznym do wytwarzania różnych podstawionych estrów winylowych kwasów fosforowych. Według wynalazku tiofosforan 0,0-dwuetylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winylowy wytwarza się przepuszczając gazowy amoniak przez mieszaninę 2,2-chlorometylo-1',4'-dwuchlorofenylo-ketonu i fosforynu dwuetylowego w środowisku eteru naftowego jako rozpuszczalnika. W podobny sposób zamiast fosforynu dwuetylowego fosforyn metylo-n-butyloowy, uzyskuje się odpowiednie pochodne metylo-n-butylowe. Innym przykładem jest otrzymywanie fosforanu 0,0-dwuetylo-2-chloro-1-(2,4,5-tróchlorofenylo)-winylowego przez reakcję amoniaku z fosforynem dwuetylowym i 2,2-chlorometylo-2',4',5'-tróchlorofenylo-ketonem. W podobny sposób, stosując w każdym przypadku odpowiedni związek fosforowy i α -halogenoketon, otrzymuje się estry kwasu tiofosforowego, fosfonowego, tiofosfonowego, fosfinowego i tiofosfinowego.

Estry winylowe kwasów fosforowych, o ogólnym wzorze 1, w którym podstawniki R^4 i R^5 różnią się między sobą, uzyskuje się zwykle jako mieszaninę ich izomerów geometrycznych z których izomer ma grupę arylową oznaczoną we wzorze 1 symbolem

R³ i grupę aryłową R⁴ w pozycji cis a drugi izomer ma wymienione grupy w pozycji trans. W przypadku kiedy jeden z podstawników R⁴ i R⁵ stanowi atom wodoru, izomer geometryczny mający atom wodoru i grupę zawierającą fosfor w pozycji cis jest określony jako alfa-izomer, a izomer odpowiadający konfiguracji trans, jako beta-izomer.

Zależnie od zastosowania produktu mieszaninę izomerów można w każdym przypadku rozdzielić na poszczególne składniki izomeryczne. Często jednak rozdzielanie jest zbędne, np. w przypadku stosowania związków otrzymanych sposobem według wynalazku jako składników czynnych środków szkodnikobójczych i gdy pożądanym izomerem znajduje się w mieszaninie w przeważającej ilości, a obecność drugiego izomeru nie wpływa ujemnie na aktywność pierwszego izomeru, lub gdy właściwości niszczące biologicznie obydwu izomerów uzupełniają się wzajemnie dając produkt o szerszym zakresie zastosowania.

Szczególnie korzystny jest sposób wytwarzania mieszanin zawierających geometryczne izomery fosforanów winylowych w określonych stosunkach przez poddanie odpowiedniego α -halogenoketonu reakcji z mieszaniną odpowiedniego fosforynu dwu- i trójalkilowego oraz z zasadą. Odpowiednie mieszaniny fosforynów dwu i trójalkilowych wytwarza się korzystnie przez podanie reakcji PCl₃ z odpowiednim alkoholem w obecności odpowiedniej zasady, korzystnie gazowego amoniaku. W zależności od zastosowanej temperatury reakcji, otrzymuje się fosforyn dwualkilowy i trójalkilowy w różnym stosunku molowym co z kolei prowadzi do uzyskania izomeru alfa i izomeru beta, w wyniku reakcji z α -halogenoketonu w odpowiednim stosunku molowym.

Tak więc, w wyniku reakcji etanolu z PCl₃ w temperaturach 35–40°C, 15–20°C i –10 – –5°C uzyskuje się fosforyn dwuetylowy i fosforyn trójetylowy w stosunkach molowych odpowiednio: 48:52, 25:75 i 7:93. W wyniku dalszej reakcji otrzymanych mieszanin fosforynów z 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonem i KH₃, sposobem według wynalazku uzyskano izomery α - i β -fosforanu dwuetylo-2-chloro-1,4-dwuchlorofenylo-winyłowego w stosunku molowym, odpowiednio: 19:81, 9:91, 6:94.

Większość produktów wytworzonych sposobem według wynalazku jest dotychczas nieznaną. Nowymi związkami wytwarzanymi sposobem według wynalazku są związki o ogólnym wzorze 1, w którym podstawniki R¹ i R² razem tworzą dwuwartościowy rodnik etylowy, X oznacza siarkę, a m i n mają wartość liczbową 1, natomiast R³, R⁴ i R⁵ mają wyżej podane znaczenie związkami tymi są na przykład: tiofosforan 0,0-etyleno-0-2-chloro-1-2,4-dwuchlorofenylo-winyłowy; estry fosfonowe i tiofosfonowe o wzorze 1, w którym R³ oznacza grupę fenyłową z dwoma lub trzema atomami chloru jako podstawnikami, X oznacza atom tlenu lub siarki, m oznacza wartość liczbową 1, n oznacza zero a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, w szczególności fosfonian etylo-0-etylo-2-chloro-1-2,4-dwuchlorofenylo-winyłowy, tiofosfonian etylo-0-metylo-0-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowy, estry tiofosforanowe o wzorze 1, w którym R³ oznacza grupę fenyłową co najmniej z trzema atomami chloru i/lub bromu jako podstawnikami X oznacza atom siarki a pozostałe symbole mają wyżej podane

znaczenie zwłaszcza etyltiofosfonian 0-metylo i 0-etylo-0-2-chloro-1-(2,4,5-trójklorofenylo)-winyłowy estry fosfinowe i tiofosfinowe o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, m i n oznaczają zero, R³ oznacza grupę fenyłową z dwoma lub trzema atomami chloru jako podstawnikami, zwłaszcza dwu-n-heksylofosfinian 2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowy i odpowiednie estry dwufenylofosfinowe i bis-(4-chlorofenylo)-fosfinowe.

Stosując sposób według wynalazku uzyskuje się z dużą wydajnością produkty o różnych grupach alko-sylowych związanych z atomem fosforu.

Niżej podane przykłady ilustrują wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Wytwarzanie fosforanu 0,0-dwuetylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego. Reagen-ty: fosforyn dwuetylowy, wytworzony w znany sposób w wyniku reakcji etanolu z PCl₃, o czystości 90%, po destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, o tempe-raturze wrzenia 81°C/15 mm Hg 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketon, otrzymany przez acetylację m-dwuchlorobenzenu chlorkiem acetylu i następnie chlorowanie dwuchloroacetofenonu(ów) w roztworze kwasu mrówkowego w obecności chlorowodoru, w sposób podany w opisie patentowym brytyjskim nr 1 062 369. Produkt zawiera około 3% zanieczyszczeń w postaci 2-chlorometylo-2',6'-dwuchlorofenyloketonu.

Do półlitrowej okrągłodennej kolby z trzema szyj-kami, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne, rurkę wlotową do gazu, wkraplacz i ter-mometr, wprowadzono 27,1 g (0,105 mola) 2,2-dwu-chlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketon rozpuszczone-go w 80 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C i 15,9 g (0,105 mola) fosforynu dwumetylo-wego.

Przez mieszaninę reakcyjną przepuszczono w ciągu 1 godziny strumień suchego gazowego amoniaku w ilości 2,5 g(0,15 mola), stale mieszając i utrzymując temperaturę 20°C przez chłodzenie mieszaniny reak-cyjnej. Heterogeniczną mieszaninę poreakcyjną prze-myto 100 ml wody w celu rozpuszczenia i usunięcia NH₄Cl, powstałego w wyniku reakcji. Czynność prze-mywania powtarzano dwukrotnie, stosując za każdym razem 50 ml wody. Oddzieloną warstwę organiczną wysuszono nad bezwodnym Na₂SO₄ i odparowano roz-puszczalnik pod ciśnieniem 12 mm Hg, w temperaturze około 50°C. Otrzymano 37 g surowego produktu, co stanowiło w odniesieniu do czterochloroacetofenonu, prawie teoretyczną wydajność, potwierdzoną również w procesie oczyszczania próbki w roztworze toluenu na kolumnie chromatograficznej z żelom krzemionkowym 100–200 mesh. Zanieczyszczenia w ilości 3,3% wa-gowych usunięto przez wypłukanie ich toluenem i oc-tanem etylu jako eluentem, uzyskując czysty produkt w ilości 96,7% wagowo. Produkt składał się w 70% z izomeru beta i w 30% z izomeru alfa o tempera-turze wrzenia przy 0,5 mm Hg wynoszącej 167–170°C. Oczyszczanie surowego produktu reakcji można po-minąć stosując go jako środek owadobójczy.

Przykład II. Wytwarzanie fosforanu 0-0-dwuetylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego.

Proces wytwarzania fosforanu dwuetyłowego a na-stępnie jego reakcję z czterochloroacetofenonem pro-wadzono w zestawie reakcyjnym jak w przykładzie I,

nie stosując dodatkowo oczyszczenia fosforynu dwuetylowego przez destylację.

Do 69 g (1,5 mola) absolutnego etanolu rozcieńczonego 70 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C, wprowadzono stopniowo w ciągu 1 godziny roztwór 69 g (0,5 mola) PCl_3 w 70 ml eteru naftowego, stosując mieszanie i chłodzenie w celu utrzymania temperatury reakcji w zakresie temperatur 15–25°C.

Po wprowadzeniu około połowy ilości PCl_3 , zaczął wydzielać się chlorowódor i chlorek etylu i temperatura wzrosła do 35°C. W celu odprowadzania chlorowodoru i obniżenia temperatury przeprowadzono w ciągu 90 minut przez mieszanie reakcyjną suchę powietrze, z szybkością około 10 l/godz. Po ochłodzeniu masy reakcyjnej do temperatury pokojowej powstały chlorowódor zneutralizowano gazowym amoniakiem, przepuszczając go w ciągu 30 minut. Pomijając dalsze oczyszczenie, do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 103,2 g (0,4 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu, po czym, stosując chłodzenie, wprowadzano 10 g gazowego amoniaku i postępowano dalej jak w przykładzie I. Otrzymano 142 g produktu, z wydajnością 99% w stosunku do czterochloroacetofenonu. Stosunek izomeru beta do izomeru alfa wynosił 70:80. Temperatura wrzenia produktu przy $p = 0,5$ mm Hg wynosi 167–170°C.

Przykład III. Wytwarzanie fosforanu 0,0-dwumetylo-2-chloro-1-(2,4,5-trójklorofenylo)-winyłowego.

2,2-dwuchlorometylo-2',4',5',5'-trójklorofenyloketon jako produkt wyjściowy, użyto w postaci nieoczyszczonego produktu o czystości 73,9% otrzymanego, przez acetylację chlorkiem acetylu 1,2,4-trójklorobenzenu a następnie chlorowanie produktu reakcji w roztworze kwasu mrówkowego w obecności chlorowodoru w sposób podany w opisie patentowym brytyjskim nr 1 062 369. Użyty fosforyn dwumetylowy był produktem handlowym.

Mieszaninę 16,6 g (0,4 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4',5',5'-trójklorofenyloketon i 6,22 g (0,56 mola) fosforynu dwumetylowego rozpuszczonego w 50 ml toluenu, poddano reakcji z 1,2 g gazowego amoniaku w sposób jak podano w przykładzie I. Mieszaninę po reakcyjną wiano do wody i wyekstrahowano dwukrotnie eterem. Połączone ekstrakty eterowe przemyto wodą, wysuszono i oddestylowano rozpuszczalnik. Pozostałość w ilości 18,44 g rozpuszczono w 100 ml etanolu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut z węglem aktywowanym. Po przefiltrowaniu i usunięciu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnika, uzyskano 17,26 g brązowo-żółtawego produktu, który zawierał 14,35 g pochodnej fosforanu winyłowego. Wydzielony produkt metodą chromatograficzną składał się z 75% izomeru beta i 25% izomeru alfa. Temperatura topnienia wynosi 94–97°C. Konwersja 2,2-dwuchlorometylo-2',4',5',5'-trójklorofenyloketonu wynosiła 96%, a selektywność 97,5% w procentach molowych.

Przykład IV. Wytwarzanie fosforanu 0-metylo-0-n-butylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego.

W sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, mieszaninę 15,2 g (0,1 mola) fosforynu metylo-n-butyłowego i 23,22 g (0,09 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu rozpuszczoną w 150 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C po oziębieniu do temperatury 0°C poddano reakcji z

2,3 g gazowego amoniaku, przepuszczając amoniak w ciągu 1 godziny z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 20°C. Otrzymano 33,5 g surowego produktu uzyskując konwersję czterochloroacetofenonu w żądany fosforan z wydajnością 98% molowych i selektywnością 93% molowych przy stosunku ilościowym izomeru beta do izomeru alfa 70:30. Produkt został zidentyfikowany analitycznie: wyniki analizy widmowej: triplet — 0,91, multiplet — 1,5 3,9, dublet — 3,71, 6,00, 6,53; analiza elementarna: obliczono — C 41,77; H 4,28; Cl 28,48; znaleziono — C 41,95; H — 4,50; Cl 28,72.

Przykład V. Wytwarzanie fosforanu 0,0-dwumetylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego. Jako zasadę użyto 20% roztworu wodnego amoniaku (% wagowy NH_3). Reakcję prowadzono w sposób jak podano w przykładzie I. Do mieszaniny 42,0 g (0,275 mola) fosforynu dwumetylowego i 64,5 g (0,25 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2'-4'-dwuchlorofenyloketonu rozpuszczonej w 150 ml toluenu, wkroplono w ciągu 0,5 godziny 35 ml roztworu amoniaku (0,35 mola NH_3) mieszając i chłodząc tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 20°C. Po wkropleniu amoniaku kontynuowano mieszanie w tej samej temperaturze jeszcze trzy godziny. Otrzymano 86,7 g surowego produktu, zawierającego 0,184 mola żądanej pochodnej fosforanu winyłowego, zanieczyszczonego 0,063 mola nieprzereagowanego 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu, co stwierdzono analizą chromatograficzną.

Konwersja czterochloroacetofenonu w fosforan wynosiła 75% a selektywność 99% w % molowych. Wydajność 74% w stosunku do użytego do reakcji chloroacetofenonu. Stosunek ilościowy izomeru beta do izomeru alfa 70:30. Temperatura wrzenia produktu przy 0,5 mm Hg wynosi 167–170°C.

Przykład VI. Wytwarzanie fosforanu 0,0-dwumetylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego. Jako zasadę użyto dwuizobutyloaminę. Reakcję prowadzono w sposób jak podano w przykładzie V.

Mieszaninę 25,8 g (0,1 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',3'-dwuchlorofenyloketon i 16,6 g (0,12 mola) fosforynu dwumetylowego rozpuszczoną w 100 ml toluenu poddano reakcji z 12,95 g (0,1 mola) dwuizobutyloaminy, mieszając, lecz bez chłodzenia mieszaniny reakcyjnej. Temperatura wzrosła do 40°C. Po trzech dniach z mieszaniny po reakcyjnej wydzielono produkt reakcji, otrzymując 34,7 g żądanego surowego produktu z wydajnością 85% teoretycznej wydajności w stosunku do czterochloroacetofenonu i stosunku ilościowym izomeru beta do izomeru alfa 70:30. Temperatura wrzenia produktu przy 0,5 mm Hg wynosi 167–170°C.

Dwuizobutyloaminę znajdującą się w postaci chlorowodoru w warstwie wodnej można łatwo zregenerować przez ogrzewanie z wodnym roztworem NaOH.

Przykład VII. Wytwarzanie fosforanu 0,0-dwumetylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego. Zamiast fosforynu dwumetylowego użyto mieszaniny w różnych proporcjach fosforynu dwumetylu i fosforynu trójetylu.

Roztwór 27,4 g (0,200 mola) PCl_3 w 200 ml toluenu wprowadzano powoli mieszając do roztworu 30 g (0,650 mola) etanolu w 100 ml toluenu, zawierającego 0,6 g pirydyny, to jest około 1% molowych w odnie-

sieniu do etanolu i kilka miligramów oranżu metylowego. Przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano strumień gazowego NH_3 z taką szybkością, aby roztwór miał odczyn obojętny utrzymując temperaturę w granicach 15–20°C.

Do surowej mieszaniny poreakcyjnej, zawierającej fosforyny dwuetylowy i trójetylowy w stosunku molowym 25:75, otrzymanych łącznie z wydajnością 85% w stosunku do użytego PCl_3 dodano 43,8 g (0,170 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu, a następnie mieszając wprowadzono gazowy amoniak w ciągu 1 godziny, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach około 20°C przez stosowanie chłodzenia. Następnie mieszaninę ogrzewano w temperaturze 60–70°C w ciągu 2 godzin.

Po wydzieleniu produktu w sposób jak podano w przykładzie I, otrzymano fosforan winylowy z wydajnością 96% molowych, w odniesieniu do czterochloroacetofenonu. Temperatura wrzenia przy 0,5 mm Hg wynosi 167–170°C.

Analiza chromatograficzna oraz analiza widmowa magnetycznego rezonansu jądrowego, wykazały w czystym produkcie 91% izomeru beta i 9% izomeru alfa. Przy użyciu w reakcji fosforyny dwuetylowego i trójetylowego w stosunku 48:52 i 7:93, stosunek ilościowy otrzymanych beta i alfa izomerów wynosił odpowiednio 81:19 i 94:6.

Przykład VIII. Wytwarzanie tiofosforanu 0,0-dwumetylo-0-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego.

Do reakcji użyto tiofosforyny dwuetylowy wytworzony w czystości powyżej 98% wytworzony przez poddanie reakcji chlorofosforyny dwuetylowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{PCl}$) z siarkowodorem, w obecności pirydyny, natomiast 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketon otrzymano sposobem jak podano w przykładzie I.

W zestawie laboratoryjnym, wymienionym w przykładzie I, rozpuszczono w 100 ml etanolu 25,8 g (0,10 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu i 18,5 g (0,1 mola) tiofosforyny dwuetylowego utrzymując temperaturę 10°C, następnie mieszając przepuszczono 0,15 mola gazowego amoniaku z taką szybkością aby temperatura utrzymywała się w granicach 5–10°C. Zawartość kolby mieszano jeszcze w ciągu 2 godzin w tej samej temperaturze, po czym rozpuszczalnik odparowano i do pozostałości wprowadzono toluen i przepłukano 3×50 ml wody, w celu usunięcia NH_4Cl wytworzonego podczas reakcji. Fazę organiczną oddzielono, wysuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 i toluen oddestylowano przy ciśnieniu 12 mm Hg. Otrzymano żądany tiofosforan z wydajnością 98% w stosunku do czterochloroacetofenonu. Stosunek ilościowy izomeru alfa do izomeru beta wynosił 50:80. Temperatura topnienia produktu wynosi 48,5°–49,5°C.

Przykład IX. Wytwarzanie tiofosforanu 0,0-dwumetylo-0-2-chloro-1-(2,5-dwuchlorofenylo)-winyłowego.

W sposób analogiczny jak w przykładzie VIII w mieszaninie 100 ml etanolu i 100 ml benzenu, w temperaturze 10°C rozpuszczono 30,8 g (0,2 mola) tiofosforyny dwuetylowego i 50,8 g (0,197 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',5'-dwuchlorofenyloketonu, po czym mieszając, wprowadzono w ciągu 2 godzin 0,3 mola gazowego amoniaku utrzymując temperaturę w granicach 15–20°C.

Po wyodrębnieniu produktu w sposób wyżej podany,

otrzymano żądany ester z wydajnością 99%. Stosunek ilościowy izomeru alfa do izomeru beta wynosił 48:52. Temperatura topnienia produktu 27,5–28,5°C.

Przykład X. Wytwarzanie tiofosforanu 0,0-dwumetylo-0-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego.

W sposób analogiczny jak w przykładzie VIII poddano reakcji z amoniakiem 15,1 g (0,12 moli) tiofosforyny dwumetylowego i 25,8 g (0,1 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu rozpuszczonych uprzednio w 100 ml etanolu. Uzyskano żądany tiofosforan z wydajnością 97%. Stosunek ilościowy izomeru alfa do izomeru beta wynosił 43:57. Temperatura topnienia 48,5°C–49,5°C.

Przykład XI. Wytwarzanie tiofosforanu 0,0-etyleno-0-[2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)]-winyłowego.

W sposób analogiczny jak w przykładzie VIII w 100 ml etanolu mieszano 16,1 g (0,15 mola) tiofosforyny etylenowego i 31,0 g (0,12 moli) 2,2,2',4'-czterochloroacetofenonu i stale mieszając wprowadzono w ciągu 2 godzin, w temperaturze 10°C 0,15 moli gazowego amoniaku. Stosunek ilościowy izomeru alfa do izomeru beta wynosił 40:80. Beta izomer wyodrębniony z mieszaniny poreakcyjnej i wykryty i wyodrębniony z etanolu miał temperaturę topnienia 110–111°C. Produkt zidentyfikowano analitycznie: analiza widmowa — multiplet 4,4; dublet 6,15, analiza elementarna: obliczono: C 34,76; H 2,32; Cl 30,78, znaleziono: C 34,45; H 2,15; Cl 31,05.

Przykład XII. Wytwarzanie fosfonianu-etylo-0-etylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego.

W sposób analogiczny jak w przykładzie VIII poddano reakcji 25,4 g (0,205 mola) estru etylowego kwasu etylofosfonowego i 51,6 g (0,20 moli) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu w roztworze 200 ml toluenu i z niewielkim nadmiarem gazowego amoniaku, doprowadzając do masy reakcyjnej w ciągu 2 godzin. Temperatura wzrosła do około 60°C i utrzymywano tę temperaturę przez ogrzewanie, jeszcze w ciągu dalszych 2 godzin. Postępując dalej w znany sposób, uzyskano fosfonian z wydajnością 64%, w stosunku do czterochloroacetofenonu i o czystości 80% oraz stosunku ilościowym izomeru alfa do izomeru beta 14:86.

Produkt zidentyfikowano analitycznie: analiza widmowa — multiplet — 1,4; 1,7; 3,9; dublet — 5,93; 6,50. Analiza elementarna: obliczono: C 41,96; H 4,09; Cl 30,97; znaleziono: C 42,30; H 3,97; Cl 31,24.

Przykład XIII. Wytwarzanie tiofosfonianu etylo-0-metylo-2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-winyłowego.

6,2 g (0,05 mola) estru metylowego kwasu etylotiofosfonowego i 12,0 g (0,0465 moli) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu rozpuszczono w 50 ml osuszonego etanolu i wprowadzono w ciągu 45 minut amoniak z prędkością 0,1 mola (litr) godzinę w temperaturze reakcji 20–25°C, odprowadzając nadmiar ciepła reakcji przez chłodzenie.

Powstałą zawiesinę mieszano jeszcze w ciągu 4 godzin, utrzymując temperaturę pokojową. Na podstawie analizy chromatograficznej stwierdzono niewielką pozostałość substancji wyjściowej. Po zakończeniu reakcji dodano 150 ml eteru, przemyto trzykrotnie wodą wydzieloną warstwą eterową wysuszono i odparowano eter. Pozostałość w ilości 15,0 g stanowiła żądany produkt. Wydajność tiofosfonianu wynosiła 93%.

Produkt zidentyfikowano analitycznie: współczynnik

załamania światła $n_D^{21} = 1,5774$. Analiza elementarna: obliczono: C 38,3; H 3,5; Cl 31,2; znaleziono: C 38,2; H 3,6; Cl 32,5.

Przykład XIV. Wytwarzanie tiofosfonianu-etylo-0-metylo-2-chloro-1-(2,4,5-tróchlorofenilo-winyłowego).

Postępując w sposób analogiczny jak w przykładzie VIII i stosując odpowiednie reagenty, otrzymano z wydajnością 97% surowy produkt, który po zestaleniu przekrystalizowano z metanolu. Wydajność czystego produktu wynosiła 51%. Temperatura topnienia 66–68°C.

Produkt zidentyfikowano analitycznie. Analiza elementarna: obliczono: C 34,7; H 2,9; Cl 37,4. Znaleziono — C 35,1; H 3,2; Cl 37,1.

Przykład XV. Wytwarzanie tiofosfonianu etylo-0-etylo-[2-chloro-1-(2,4,5-tróchlorofenilo)]-winyłowego.

Postępowano analogicznie jak w przykładzie XIII, stosując odpowiednie reagenty. Uzyskano surowy produkt z wydajnością 90%. Zestawiony produkt przekrystalizowano z etanolu, otrzymując czysty produkt z wydajnością 59%. Temperatura topnienia 67–70°C.

Produkt zidentyfikowano analitycznie. Analiza elementarna: obliczono — C 36,6; H 3,3; Cl 36,12. Znaleziono — C 37,2; H 3,5; Cl 36,12.

Przykład XVI. Wytwarzanie dwu-n-heksylofosfinianu-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-winyłowego.

21,8 g (0,1 mola) tlenku dwu-n-heksylofosfinowego zmieszano z 5,8 g (0,1 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu w 250 ml toluenu, w temperaturze pokojowej, po czym w ciągu 90 minut wprowadzano gazowy amoniak, w niewielkim nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej. Dalej postępowano w znany sposób, a następnie wyodrębniono żądany produkt na kolumnie chromatograficznej z żelu krzemionkowego 100–200 mesh. Uzyskano wydajność 82%.

Wzór strukturalny produktu został potwierdzony analitycznie: analiza widmowa — dublet: 5,94; 6,55. Analiza elementarna: obliczono: C 54,65; H 6,83; Cl 24,20. Znaleziono: C 54,95; H 7,20; Cl 24,50.

Przykład XVII. Wytwarzanie dwufenylofosfinianu-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-winyłowego.

W sposób analogiczny jak w przykładzie XVI poddano reakcji 20,2 g (0,1 mola) tlenku dwufenylofosfinowego, 25,8 g (0,1 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu i NH_3 . Uzyskano żądany produkt z wydajnością 92%, który po przekrystalizowaniu z mieszaniny acetonu i heksenu zaczął topić się w temperaturze 114°C.

Przykład XVIII. Wytwarzanie bis-(1-chlorofenilo)-fosfinianu 2-chloro-1-(2,4-dwuchlorofenilo)-winyłowego.

W sposób analogiczny jak w przykładzie XVII, poddano reakcji 7,1 g (0,1 mola) tlenku bis-(4-chlorofenilo)-fosfinowego 25,8 g (0,1 mola) 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu i NH_3 . Otrzymano produkt z wydajnością 95%, który po przekrystalizowaniu z heksanu zaczął topić się w temperaturze 60–61°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podstawionych estrów winylowych kwasów fosforowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, R^1 i R^2 są

takie same lub różne i oznaczają grupę alkilową o nie więcej niż 7 atomach węgla, lub podstawioną albo niepodstawioną chlorowcem grupę fenyłową lub R^1 i R^2 razem tworzą rodnik etylenowy, R_3 oznacza podstawioną atomem chlorowca grupę fenyłową, R^4 i R^5 są takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, chloru lub bromu lub grupę alkilową o nie więcej niż 5 atomach węgla, a każdy z symboli m i n są takie same lub różne i wynoszą 0 lub 1, przez reakcję związku fosforoorganicznego o ogólnym wzorze 2 i/lub jego tautomeru, w którym R^1 , R^2 , X, m i n mają wyżej podane znaczenie z chlorowcoketonem o ogólnym wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chloru lub bromu, a R^3 , R^4 , R^5 mają wyżej podane znaczenie, w obecności zasady **znamienny tym**, że stosuje się co najmniej 0,5 gramorównoważnika zasady na mol α -chlorowcoketonu o ogólnym wzorze 3.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 2, w którym R^1 i R^2 oznaczają grupę metylową lub etylową.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 2, w którym jeden z podstawników R^1 lub R^2 oznacza grupę metylową, a drugi oznacza grupę alkilową o 2 do 7 atomach węgla.

4. Sposób według zastrz. 1–3 **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się ester kwasu fosforowego lub tiofosforanowego lub ester kwasu fosfonowego lub tiofosfonowego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 2, w którym całkowita liczba atomów węgla zawarta w podstawnikach R^1 i R^2 wynosi 2–8.

6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że jako związek o ogólnym wzorze 2 stosuje się fosforyn dwumetylowy, dwuetylowy lub metylo-n-butyłowy.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2, w którym R^1 , R^2 , X, m i n mają wyżej podane znaczenie, stosuje się fosforyn dwualkiłowy otrzymany przez reakcję PCl_3 z odpowiednim alkoholem, lub mieszaniną alkoholu i usunięcie z mieszaniny reakcyjnej chlorku alkilu i część powstałego w czasie reakcji HCl przy pomocy strumienia gazu obojętnego i następną neutralizację pozostałego HCl przez przepuszczenie przez mieszaninę reakcyjną gazowego NH_3 , ewentualnie bez dalszego oczyszczania.

8. Sposób według zastrz. 1–5 **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się tiofosforyn 0,0-dwumetylowy.

9. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się tiofosforyn 0,0-dwuetylowy.

10. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się tiofosforyn 0,0-hetylonowy.

11. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się fosfonian etylo-etylowy.

12. Sposób według zastrz. 1–5 **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się tiofosfonian metylo-0-metylowy lub tiofosfonian etylo-0-metylowy lub etylo-0-etylowy.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o ogólnym wzorze 2 stosuje się tlenek II-rzędowej fosfiny, w którym każdy z podstawników R^1 i R^2 zawiera trzy lub więcej atomów węgla.

14. Sposób według zastr. 13, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się tlenek dwu-n-heksylofosfiny.

15. Sposób według zastr. 13, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się tlenek dwufenylofosfiny.

16. Sposób według zastr. 1—15, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 3, w którym R^3 oznacza grupę 2,4-dwuchlorofenyłową, 2,5-dwuchlorofenyłową lub 2,4,5-trójklorofenyłową, a R^4 i R^5 każdy oddzielnie oznaczają atom wodoru lub chloru.

17. Sposób według zastr. 1—16, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 3, w którym R^4 oznacza atom chloru, podczas gdy R^5 oznacza atom wodoru, R^3 oznacza grupę fenylową podstawioną atomami chlorowca i Hal oznacza atom chloru lub bromu.

18. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 3 stosuje się 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketon lub 2,2-dwuchlorometylo-2',4',5'-trójklorofenyloketon.

19. Sposób według zastr. 1—18 **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się zasadę, która w warunkach reakcji nie powoduje tworzenia się wody.

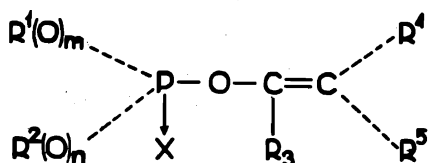
20. Sposób według zastr. 1—19, **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się gazowy amoniak lub dwulub trójkiloinię o nie więcej niż 10 atomach węgla.

21. Sposób według zastr. 20, **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się dwuizobutyloaminę lub gazowy amoniak.

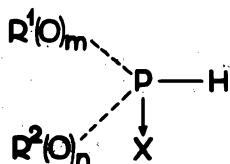
22. Sposób według zastr. 1—21, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnym.

23. Sposób według zastr. 1—22, **znamienny tym**, że korzystnie stosuje się zasadę w ilości 0,9 gramorównoważnika na 1 mol α -haloketonu.

24. Sposób według zastr. 1—23, **znamienny tym**, że reagenty stosuje się w ilościach stechiometrycznych.



WZÓR 1



WZÓR 2

Errata

W łamie 3, w wierszu 61 od góry
jest: fosfonowego o ogólnym wzorze ($R^1O/R^2PH/S$) lub
powinno być: R^1 i R^2 zawierają łącznie 2—8 atomów węgla.

25. Sposób według zastr. 1—24, **znamienny tym**, że zasadę dodaje się stopniowo do mieszaniny pozostałych składników.

26. Sposób według zastr. 1—25 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku i/lub rozcieńczalniku niemieszącym się z wodą.

27. Sposób według zastr. 26, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik stosuje się węglowodór lub mieszaninę węglowodorów.

28. Sposób według zastr. 27, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik stosuje się toluen.

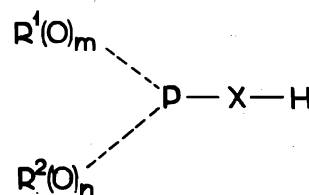
29. Sposób według zastr. 1—28, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 0—60°C, korzystnie w temperaturze 20°—40°C.

30. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że reakcję 2,2-dwuchlorometylo-2',4'-dwuchlorofenyloketonu i fosforynu dwumetylowego prowadzi się w rozpuszczalniku nie mieszącym się z wodą, przy przepuszczaniu przez mieszaninę reakcyjną gazowego amoniaku.

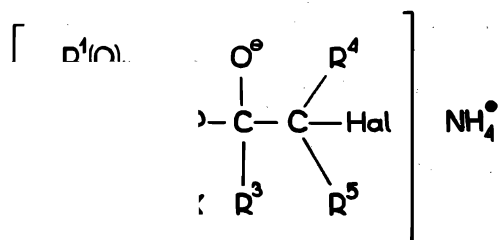
31. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że reakcję 2,2-dwuchlorometylo-2',4',5'-trójklorofenyloketonu i fosforynu dwumetylowego prowadzi się w rozpuszczalniku nie mieszącym się z wodą, przy przepuszczaniu przez mieszaninę reakcyjną gazowego amoniaku.

32. Sposób według zastr. 1—7 i 16—31 **znamienny tym**, że poddaje się reakcji mieszaninę fosforynu dwualkilowego z odpowiadającym mu fosforynem trójkilowym i α -haloketonem o ogólnym wzorze 3, w którym R^4 jest różne od R^5 oraz zasadą.

33. Sposób według zastr. 32, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę fosforynu dwualkilowego z trójkilowym otrzymaną w wyniku reakcji PCl_3 z odpowiednim alkoholem w obecności NH_3 .



WZÓR 4



WZÓR 5