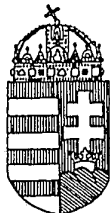


(19) Országkód:

HU



MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

205 945 B

(21) A bejelentés száma: 6266/90  
(22) A bejelentés napja: 1990. 09. 28.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
P 3 932 748 1989. 09. 30. DE

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 07 F 9/50

(40) A közzététel napja: 1991. 04. 29.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1992. 07. 28. SZKV 92/07

(72) Feltaláló:  
dr. Schäfer, Bernd, Dierbach (DE)

(73) Szabadalmaz:  
BASF Ag., Ludwigshafen/Rhein (DE)

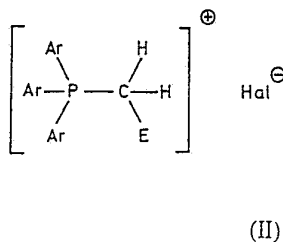
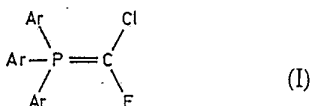
## (54) Eljárás $\alpha$ -klór-foszfor-ilidek előállítására

### (57) KIVONAT

A találmány tárgya új eljárás az (I) általános képletű  $\alpha$ -klór-foszfor-ilidek – a képletben a három Ar egymással azonos vagy egymástól eltérő arilcsoportot és E az (I) általános képletű foszforilidet stabilizáló szubsztituenszt jelent – előállítására, a (II) általános képletű, megfelelő foszfóniumsóknak – a képletben Hal

klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – klórozószerrel való reakciójával, amelyet az jellemez, hogy klórozó-szerként klórmészt alkalmaznak.

Az (I) általános képletű foszforilidek értékes közti-termékek a szerves szintéziseknél, főleg a herbicid hatású  $\alpha$ -klór-fahéjsav-származékok előállításánál.



A találmány tárgya új eljárás az (I) általános képletű  $\alpha$ -klór-foszfor-ilidek – a képletben a három Ar egymással azonos vagy egymástól eltérő arilcsoportot és E az (I) általános képletű foszforilidet stabilizáló szubsztituens jelent – előállítására, a (II) általános képletű, megfelelő foszfóniumsónak – a képletben Ar és E a fenti jelentésű és Hal klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – klórozószerrel való reakciójával.

Märkl közleményéből [Chem. Ber. 95. kötet (1962) 3003. oldal] ismert, hogy a (II) általános képletnek megfelelő típusú foszfóniumsókat klórral vagy előnyösen fenil-jodid-kloriddal az (I) általános képletű megfelelő  $\alpha$ -klór-foszfor-ilidekké alakíthatjuk át.

Hasonló eljárást ismertetnek Bestmann és társai [Synthesis (1970), 590. oldal], amelyben klórozószerként N-klór-p-toluolszulfonamid-nátriumot (Chloramin T-t) használnak.

Denney és társai [J. Org. Chem. 27. kötet (1962) 998. oldal] a reakcióhoz klórozószerként klórgázt alkalmaznak, előnyösen tercier-amin jelenlétében, valamint terc-butil-hipokloritot, amely azonban nem bizonyult eléggé alkalmasnak.

Mivel ezek a klórozószerkezetek viszonylag drágák, a velük kapott kitermelések nem kielégítőek, vagy mint a klórgáz esetében eljárás-technikai problémákat jelentenek, így a találmány célja az volt, hogy a (II) általános képletű vegyületeknek (I) általános képletű vegyületekké való klórozására egyszerűbb és gazdaságosabb eljárást találjunk.

Ennek megfelelően az (I) általános képletű  $\alpha$ -klór-foszfor-ilidek – a képletben a három Ar egymással azonos vagy egymástól eltérő arilcsoportot és E az (I) általános képletű foszforilidet stabilizáló szubsztituens jelent – előállításához, a (II) általános képletű, megfelelő foszfóniumsónak – a képletben Ar és E a fenti jelentésű és Hal klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – klórozására alkalmas klórozószernek a klórmentes találmányunk.

A találmány szerinti klórozást általában olyan (II) általános képletű vegyületek klórozására használhatjuk, amelyek képletében E az (I) általános képletű foszforilidet stabilizáló szubsztituens jelent, azaz olyan csoportot, amelyik képes az (I) általános képletű foszforilid  $\alpha$ -helyzetű szénatomján a parciális negatív töltést, delokalizációval, rezonanciaszerkezetekre stabilizálni [lásd Manfred Schüssler-től, a „Topics in Stereochemistry” c. könyvben; szerkesztők: E. L. Eliel és N. L. Allinger; kiadó: Wiley Interscience (1970), 5. kötet, 1. oldal].

Ilyen csoportot elsősorban a cianocsoport, valamint mindazok a csoportok, amelyek karbonil-, szulfonil- vagy aril-csoporton keresztül kapcsolódnak a foszfóniumsó  $\alpha$ -helyzetű szénatomjához.

Különösen előnyösek a következő ilyen csoportok:

- az (a) általános képletű karbonsavamido-csoport, a képletben a két  $R^1$  egymástól függetlenül hidrogénatomot, 1–6 szénatomos alkilcsoportot, így metil- és etilcsoportot, 5–6 szénatomos cikloalkil-csoportot vagy arilcsoportot jelent,
- a  $-\text{CO}-R^2$  általános képletű csoport, a képletben

$R^2$  jelentése azonos  $R^1$  valamelyik jelentésével, és  $R^2$  hidroxicsoprotot, 1–6 szénatomos alkoxicsoprotot, így etoxicsoprotot vagy aril-oxi-csoportot jelent,

- 5 – az  $-\text{SO}_2-R^2$  általános képletű csoport, valamint
- a fenilcsoport.

Az eddigi észleléseink szerint a találmány szerinti eljárás nem függ az arilszubsztituens (Ar) fajtájától, így a reakciónál elvileg tetszőleges tercier-foszfinok ilidjeiből indulhatunk ki.

Különösen előnyös a fenilcsoport, valamint azok a fenilcsoportok, amelyek szubsztituensként legfeljebb három fluor-, klór-, brómatomot, 1–10 szénatomos alkil- és 1–4 szénatomos alkoxicsoprotot tartalmaznak.

- 15 Példák a (II) általános képletű, előnyös kiindulási vegyületekre:

acetil-metil-trifenil-foszfónium-klorid  
 ciano-metil-trifenil-foszfónium-klorid  
 metoxi-karbonil-metil-trifenil-foszfónium-klorid  
 20 etoxi-karbonil-metil-trifenil-foszfónium-klorid  
 etoxi-szulfonil-metil-trifenil-foszfónium-klorid

A (II) általános képletű foszfóniumsók ismertek, vagy a  $\text{PAR}_3$  általános képletű triaril-foszfinoknak  $\text{E}-\text{CH}_2\text{X}$  általános képletű vegyülettel – a képletben X anionos eliminálódó csoportot, így klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – való kvaternizálásával, ismert módon állíthatók elő.

- 30 A találmány szerinti eljárásnál klórozószerként alkalmazott klórmentes tudvalevőleg a kalcium

$3 \text{CaCl}(\text{OCL}) \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  képlettel közelítő összetételű, a kereskedelemben szokásos keverék sója, amit klórból és kalcium-hidroxidból nyerhetünk. A klórozó hatás szempontjából lényeges a hipoklorit ion koncentrációja, aminek a hányada megfelel az „aktív klórtartalomnak”, és ami a kalcium-hidroxid klórozási fokától függően a fenti képletnek megfelelőnél kisebb is lehet.

- 35 Előnyös a reakciót olyan oldószerben végrehajtani, amelyben a (II) általános képletű foszfóniumsó leg-  
 40 alább részben, az (I) általános képletű termék pedig teljesen feloldódik.

A 0,3–2, előnyösen 0,5–1,5 liter/mól (II) általános képletű vegyület mennyiségben alkalmazott oldószerként főleg halogénezett szénhidrogéneket, így diklórmetánt vagy kloroformot, étereket, így dietil-étert vagy tetrahidrofuránt, észtereket, így etil-acetátot, alifás és aromás szénhidrogéneket, így hexánt, ciklohexánt, benzolt és toluolt és különösen előnyösen alkoholokat, így metanolt és etanolt, valamint ketonokat, így acetont alkalmazunk. Kis mennyiségű víz jelenléte nem zavarja a reakció lefutását.

- 50 A reakciót célszerűen úgy hajtjuk végre, hogy a (II) általános képletű vegyület oldatához apránként hozzá-  
 adjuk a klórmentes.

Mivel a hipokloritnak, tehát az „aktív klórnak”, ekvimoláris mennyiségben való alkalmazásánál ennek többnyire legfeljebb csak 75%-a lép reakcióba, így ennek maradékát savval, előnyösen sósavval, a reakció teljessé tételére klórként felszabadíthatjuk.

- 60 A reakcióhőmérséklet a foszfóniumsó reakcióképes-

ségétől függ, általában azonban  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  és  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti érték. A reakciót általában  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, előnyösen  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérsékleten hajtjuk végre.

A klórozás befejezése után a szerves fázist elválasztjuk a szilárd anyagtól, és ha a reakcióhoz vizes savat is használtunk, úgy a vizes fázistól is. A szerves fázist a szokásos módon feldolgozva nyerjük az (I) általános képletű terméket, vagy a szerves fázist a következő reakcióhoz közvetlenül felhasználhatjuk.

Az (I) általános képletű foszforilidek értékes közti-termékek a szerves szintéziseknél, főleg a herbicid hatású  $\alpha$ -klór-fahéjsav-származékok előállításánál, így például

az N-(3-( $\alpha$ -klór-akrilsav-etil-észter)-4-klór-fenil)-3,4,5,6-tetrahidroftálimid vagy

az N-(5-( $\alpha$ -klór-akrilsav-etil-észter)-4-klór-2-fluor-fenil)-3,4,5,6-tetrahidroftálimid előállításánál.

Példák az (I) általános képletű vegyületek előállítására:

#### 1-3. példa

A  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-E}$  általános képletű  $\alpha$ -klór-foszfor-ilidek előállítása

50 mmól  $(\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{-E})^+\text{Cl}^-$  általános képletű tri-fenil-foszónium-klorid-származéknak 50 ml etanolal készült oldatához  $20\text{-}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 45 percen belül apránként hozzáadunk 75 mmól (a 3. példánál 50 mmól) „aktív klórt” tartalmazó klórmészt. Végül a reakcióelegyhez adunk 90 mmól hidrogén-kloridot tartalmazó, 45 ml vizes-etanolos sósavat, és a reakcióelegyet  $20\text{-}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on még egy óra hosszan keverjük. A reakcióelegy szokásos feldolgozása után az (I) általános képletű foszforilideket a következő kitermelésekkel nyertük:

Példaszám	E	Kitermelés (%)
1.	$-\text{COCH}_3$	100
2.	$-\text{CN}$	74
3.	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	80

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű  $\alpha$ -klór-foszfor-ilidek – a képletben a három Ar egymással azonos vagy egymástól eltérő arilcsoportot és E az (I) általános képletű foszforilidet stabilizáló szubsztituenst jelent – előállítására, a (II) általános képletű, megfelelő foszfóniumsónak – a képletben Ar és E a fenti jelentésű és Hal klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – klórozószerrel való reakciójával, *azzal jellemezve*, hogy klórozószerként klórmészt alkalmazunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében E a következő jelentésű:

cianocsoport;

$-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^1)_2$  általános képletű csoport, a képletben a két  $\text{R}^1$  egymástól függetlenül hidrogénatomot, 1-6 szénatomos alkil-, 5-6 szénatomos cikloalkil- vagy arilcsoportot jelent;

$-\text{CO}-\text{R}^2$  általános képletű csoport, a képletben  $\text{R}^2$  jelentése azonos  $\text{R}^1$  valamelyik jelentésével, i és  $\text{R}^2$  hidroxycsoportot, 1-6 szénatomos alkoxi- vagy aril-oxi-csoportot jelent;

$-\text{SO}_2-\text{R}^2$  általános képletű csoport; vagy fenilcsoport,

*azzal jellemezve*, hogy a megfelelő kiindulási vegyületeket reagáltatjuk.

