



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1117302** **A**

3 (51) **C 07 F 9/141**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3602243/23-04

(22) 08.06.83

(46) 07.10.84. Бюл. № 37

(72) Н.К. Близняк, Т.А. Бондарева,  
Л.Д. Протасова и А.Н. Близняк

(71) Всесоюзный научно-исследователь-  
ский институт фитопатологии

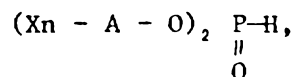
(53) 547.26'118.07(088.8)

(56) 1. Цветков Е.Н., Кабачник М.И.  
Реакции и методы исследования органи-  
ческих соединений. кн. 13-я, М.,  
"Химия", 1964, с. 281.

2. Патент США № 3950457,  
кл. 260-928, опублик. 1976.

3. Патент США № 4207272,  
кл. C 07 F 9/141, опублик. 1980  
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИС(ПОЛИГА-  
ЛОИДАЛКИЛ)ФОСФИТОВ общей формулы



где X - хлор, бром или фтор;

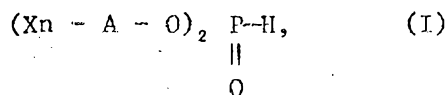
A - низший алкилен;

n - целое число от 1 до 4,

взаимодействием треххлористого фос-  
фора с галоидированным и низшим спир-  
тами, отличающийся тем,  
что, с целью повышения селективности  
процесса и выхода целевых продуктов,  
треххлористый фосфор подвергают взаи-  
модействию со смесью галоидированного  
и низшего спиртов, взятых в мольном  
соотношении 1:2,0-2,4:1, при 20-60°C.

09 **SU** (11) **1117302** **A**

Изобретение относится к химии фосфорорганических соединений, а именно к усовершенствованному способу получения бис(полигалоидалкил)фосфитов общей формулы



где X - хлор, бром или фтор;

A - низший алкилен;

n - целое число от 1 до 4.

Эти соединения относятся к числу малоизученных. Исключение составляют лишь бис(2-хлоралкил)фосфиты, среди которых выявлены вещества с высокой фунгицидной активностью. Бис-(2-фторэтил)фосфит и некоторые фосфиты на его основе обладают нематоцидными свойствами.

Благодаря наличию реакционноспособной гидрофосфорильной группы фосфиты формулы I могут использоваться в качестве ключевых полупродуктов синтеза разнообразных фосфатов и фосфонатов с полезными свойствами.

Известен наиболее распространенный способ получения диалкилфосфитов, основанный на реакции треххлористого фосфора со спиртами, взятыми в мольном соотношении 1:3, который для синтеза бис(полигалоидалкил)фосфитов имеет ограниченное применение. Этим способом могут быть получены бис(галоидалкил)фосфиты, преимущественно на основе моногалоидзамещенных спиртов [1].

Известна реакция треххлористого фосфора с полигалоидзамещенными спиртами, которая приводит к образованию не бис(полигалоидалкил)фосфита, а соответствующего трис(полигалоидалкил)фосфита, причем реакция в этом случае протекает в значительно более жестких условиях: при 80-120°C и только иногда в присутствии катализатора, например пиридина [2].

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения бис(полигалоидалкил)фосфитов, в частности бис(тетрахлорбутил)фосфита, заключающийся в том, что треххлористый фосфор подвергают взаимодействию с тетрачлорбутанолом при комнатной температуре с последующей обработкой реакционной смеси метанолом при на-

гревании до 35°C и мольном соотношении треххлористого фосфора, тетрачлорбутанола и метанола 1:2:1 [3].

На первой стадии образуется, в основном, бис(тетрахлорбутил)хлорфосфит, который при взаимодействии с метанолом превращается в целевой продукт с выходом 61%. Поскольку на первой стадии кроме хлорфосфита образуется и средний фосфит, последний присутствует в целевом продукте в количестве до 29%. Следовательно, этот способ применим больше для получения смеси бис-и трисфосфитов, а не индивидуальных бис-(полихлоралкил)фосфитов. Получаемая смесь используется в качестве антипирена для полихлорвинила и полиуретанов, а также присадки к смазочным маслам.

Целью изобретения является повышение селективности процесса и выхода целевых продуктов.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения бис(полигалоидалкил)фосфитов формулы I, заключающимся в том, что треххлористый фосфор подвергают взаимодействию со смесью галоидированного и низшего спиртов, взятых в мольном соотношении 1:2,0-2,4:1, при 20-60°C.

При использовании указанной смеси полигалоидированные спирты реагируют с треххлористым фосфором уже при комнатной температуре, в то время как в отсутствие низшего спирта эта реакция протекает лишь при 80-120°C, причем в ряде случаев требуется катализатор. Кроме того, процесс достаточно селективен - бис(полигалоидалкил)фосфиты получают с высоким выходом, они почти не содержат примеси средних фосфитов.

Процесс по предлагаемому способу проводят смешением реагентов при 5-25°C и выдерживанием реакционной массы при 20-60°C. В этих условиях реакция в большинстве случаев завершается за несколько часов и целевые продукты выделяют после удаления из реакционной массы хлористого водорода. В случае полигалоидированных спиртов с n ≥ 2 в качестве низших спиртов целесообразно использовать пропиловые или бутиловые спирты и хлористый водород удалять из реакционной массы кипячением в среде образующейся в реакции пропил-или бутилхлорида.

Пример 1. Получение ди(2,2,2-трихлорэтил)фосфита.

К 7 г (0,051 моль) треххлористого фосфора при перемешивании и температуре 5–10°C прибавляют по каплям смесь 18,35 г (0,12 моль) 2,2,2-трихлорэтанола и 3,78 г (0,51 моль) трет-бутанола. Температуру реакционной массы повышают до 20–25°C и смесь в этих условиях выдерживают 2 ч. После вакуумирования массы при 25–100°C (15–20 мм рт.ст.) в остатке получают 17,6 г (100%) вещества в виде бесцветной маслянистой жидкости, т. кип. 150–155°C/2–3 мм рт.ст.;  $n_D^{22}$  1,5010;  $d_4^{22}$  1,6672; MR 60,91, вычислено 60,99.

Найдено, %: C 10,77; H 1,54;

Cl 63,27; P 9,48.

$C_4H_5Cl_3O_3P$ .

Вычислено, %: C 10,83; H 1,51;

Cl 63,92; P 9,31.

Пример 2. Получение ди(2,2,2-трифторэтил)фосфита.

Вещество получают, как описано в примере 1, из 16,5 г (0,12 моль) треххлористого фосфора, 28,8 г (0,29 моль) 2,2,2-трифторэтанола и 8,9 г (0,12 моль) трет-бутанола. Выход 25,2 г (85%); т. кип. 80–82°C/20 мм рт.ст.;  $n_D^{21}$  1,3300;  $d_4^{21}$  1,5847; MR 31,67, вычислено 31,15.

Найдено, %: C 19,42; H 2,11; P 12,50.

$C_4H_5F_3O_3P$ .

Вычислено, %: C 19,52; H 2,05; P 12,58.

Вещество получают, как описано в примере 1, из 16,5 г (0,12 моль) треххлористого фосфора, 26,4 г (0,26 моль) 2,2,2-трифторэтанола и 7,2 г (0,12 моль) пропанола. Выход 29,5 г (100%).

Пример 3. Получение ди(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфита.

Вещество получают, как описано в примере 1, из 13,7 г (0,1 моль) треххлористого фосфора, 31,7 г (0,24 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропанола и 7,4 г (0,1 моль) трет-бутанола с тем отличием, что после смешения реагентов и доведения температуры до 20–25°C смесь нагревают 2 ч при 50–60°C. Выход 27,3 г (88%) т. кип. 95–100°C/2–3 мм рт.ст.;  $n_D^{26}$  1,3476;  $d_4^{26}$  1,6101; MR 41,23, вычислено 40,18.

Найдено, %: C 23,15; H 2,20; P 9,83.

$C_6H_7F_8O_3P$ .

Вычислено, %: C 23,24; H 2,27; P 9,99.

Пример 4. Получение ди(2,3-дихлорпропил)фосфита.

Вещество получают, как описано в примере 1, из 5,5 г (0,04 моль) треххлористого фосфора, 12,4 г (0,096 моль) 2,3-дихлорпропанола и 3 г (0,04 моль) трет-бутанола. Выход 10,1 г (83%), т. кип. 195–200°C/2–3 мм рт.ст.;  $n_D^{26}$  1,4982;  $d_4^{26}$  1,4914; MR 59,73, вычислено 60,48.

Найдено, %: C 23,80; H 3,58;

Cl 46,20; P 10,24.

$C_6H_{11}Cl_4O_3P$ .

Вычислено, %: C 23,71; H 3,65;

Cl 46,66; P 10,19.

Пример 5. Получение ди(2-бромэтил)фосфита.

Вещество получают, как описано в примере 1, из 27,4 г (0,2 моль) треххлористого фосфора, 50 г (0,4 моль) 2-бромэтанола и 6,4 г (0,2 моль) метанола. Выход 47,3 (80%), т. кип. 158–160°C/2 мм рт.ст.;  $n_D^{21}$  1,5092;  $d_4^{21}$  1,8960; MR 46,60, вычислено 47,30.

Найдено, %: C 16,31; H 3,02;

Br 53,35; P 10,40.

$C_4H_9Br_2O_3P$ .

Вычислено, %: C 16,24; H 3,07;

Br 54,01; P 10,47.

Пример 6. Получение ди(2-хлорэтил)фосфита.

Вещество получают, как описано в примере 1, из 68,7 г (0,5 моль) треххлористого фосфора, 88,6 г (1,1 моль) 2-хлорэтанола и 16 г (0,5 моль) метанола. Выход 96,3 г (93%), т. кип. 128–130°C/4 мм рт.ст.;  $n_D^{21}$  1,4700;  $d_4^{21}$  1,3957; MR 41,39, вычислено 41,50.

Найдено, %: C 23,16; H 4,45;

Cl 34,11; P 14,80.

$C_4H_9Cl_2O_3P$ .

Вычислено, %: C 23,22; H 4,38;

Cl 34,25; P 14,96.

Аналогичные результаты получают при использовании в качестве низшего спирта пропанола, изо-пропанола, бутанола и трет-бутанола. Выход перегнанного продукта составляет 88–93%.

Таким образом, предлагаемый способ получения бис(полигалоидалкил)фосфитов формулы I позволяет повысить селективность процесса и увеличить выход целевых продуктов до 80–100%.