

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 436

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,26/01

Zgłoszono: 22.V.1969 (P 133 764)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07f 9/40

Opublikowano: 15.XI.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Romuald Malinowski, Bohdan Śledziński, Jacek Kokosiński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów fosfonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasów fosfonowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o zawartości 1—3 atomów węgla lub grupę 2-chloroetylową, a R_1 oznacza grupę alkilową o zawartości 1—3 atomów węgla lub ugrupowanie cykliczne lub grupę aryloalkilową.

Stwierdzono, że cykliczne pseudoestry kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego (mukochlorowego) posiadające atomy chloru w położeniach α i β w stosunku do grupy karbonylowej ulegają pod działaniem fosforynów trójalkilowych fosforylowaniu w pozycji β , dając w wyniku reakcji odpowiednie pochodne kwasów O,O-dwualkilofosfonowych o ogólnym wzorze 1.

Sposobem według wynalazku pochodne kwasów fosfonowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R_1 mają znaczenie wyżej podane, otrzymuje się w reakcji fosforynów trójalkilowych o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, z cyklicznymi pseudoestrami kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie.

Stosowane w syntezie w ilości co najmniej równej ilości stechiometrycznej fosforyny trójalkilowej o wzorze ogólnym 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie otrzymuje się znanymi metodami przez reakcję trójchlorku fosforu z odpowiednimi alkoholami, wobec środków wiążących chlorowodor.

2

Cykliczne pseudoestry kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R, ma wyżej podane znaczenie otrzymuje się również znanymi metodami przez estryfikację wymienionego wyżej kwasu za pomocą odpowiednich pochodnych hydroksylowych.

Reakcja kondensacji przebiega według załączonego schematu. Prowadzi się ją bez użycia rozpuszczalników, w przypadku gdy wyjściowe pseudoestry są cieczami o niskiej lepkości lub też ewentualnie w obecności rozpuszczalników organicznych, zwłaszcza gdy wspomniane pseudoestry są cieczami o wysokiej lepkości lub ciałami stałymi.

Jako rozpuszczalniki można stosować niższe ketony alifatyczne, nityle, estry, węglowodory alifatyczne lub aromatyczne oraz ich pochodne, w tym głównie pochodne chlorowane.

Reakcja fosforynów trójalkilowych z pseudoestrami kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego jest procesem egzotermicznym, zwłaszcza w przypadku stosowania pseudoestrów o mniejszych ciężarach cząsteczkowych. Efekt cieplny reakcji jest wysoki i maleje w miarę wzrostu masy podstawnika R_1 w cząsteczce pseudoestru. W zależności od rodzaju użytych reagentów proces prowadzi się w temperaturze 50—80°C i w czasie 1—3 godzin pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym.

Związki o wzorze ogólnym 1, w którym R i R_1 mają wyżej podane znaczenie, są naogół gęstymi

cieczami lub nawet ciałami stałymi. Pochodne o niższych ciężarach cząsteczkowych dają się destylować pod ciśnieniem rzędu 10^{-2} — 10^{-3} mm Hg, w przypadku pochodnych o wyższych ciężarach cząsteczkowych destylacja jest bardzo utrudniona, a czasem nawet niemożliwa.

Są one naogół dobrze rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych, nie rozpuszczają się natomiast w wodzie. Związki te wykazują własności owadobójcze i grzybobójcze.

Przykład I. W kolbie reakcyjnej wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 18,3 g (0,1 mola) pseudoestru metylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego i ogrzewa się do temperatury 50°C . Mieszając wkrapla się do kolby powoli 13,6 g (0,11 mola) fosforynu trójmetylowego z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 70°C . Po wdropleniu całej ilości fosforynu trójmetylowego zawartość kolby miesza się jeszcze w ciągu około 2 godzin w temperaturze 80°C . Zarówno w trakcie wkraplania fosforynu trójmetylowego jak i podczas wygrzewania mieszaniny reakcyjnej wydzielają się chlorek metylu. Otrzymany produkt reakcji poddaje się próżniowej destylacji zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 117 — 120°C (0,1 mm Hg). Otrzymuje się 20 g fosfonianu o wzorze 4, w postaci oleistej klarownej cieczy o $n_D^{25} = 1,4828$ z wydajnością 77,5%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 32,7% znaleziono 33,2%
H — obliczono 3,93% znaleziono 3,82%
P — obliczono 12,05% znaleziono 12,33%

Przykład II. W sposób analogiczny jak opisano w przykładzie I poddano reakcji 19,7 g (0,1 mola) pseudoestru etylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 13,6 g (0,11 mola) fosforynu trójmetylowego. Produkt reakcji poddaje się próżniowej destylacji zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 121 — 124°C (0,18 mm Hg). Otrzymuje się 19,9 g fosfonianu o wzorze 5 w postaci klarownej oleistej cieczy o $n_D^{25} = 1,477$ 5; $n_D^{30} = 1,4752$ z wydajnością 73,5%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 35,5% znaleziono 35,9%
H — obliczono 4,47% znaleziono 4,62%
P — obliczono 11,45% znaleziono 11,40%

Przykład III. W sposób analogiczny jak to opisano w przykładzie I, poddaje się reakcji 18,3 g (0,1 mola) pseudoestru metylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 18,2 g (0,11 mola) fosforynu trójetylowego. Otrzymany produkt poddaje się destylacji próżniowej zbierając frakcję 116 — 118°C (0,05 mm Hg).

Otrzymuje się 26 g fosfonianu o wzorze 6, w postaci bezbarwnej oleistej cieczy o $n_D^{25} = 1,4695$ z wydajnością 91,5%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 37,9% znaleziono 38,18%
H — obliczono 4,93% znaleziono 5,03%
P — obliczono 10,87% znaleziono 11,93%

Przykład IV. W sposób analogiczny jak opisano w przykładzie I poddaje się reakcji 19,7 g (0,1 mola) pseudoestru etylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 18,2 g (0,11 mola)

fosforynu trójetylowego. Produkt reakcji poddaje się destylacji próżniowej zbierając frakcję 126 — 8°C (0,01 mm Hg). Otrzymuje się 27 g fosfonianu o wzorze 7, w postaci bezbarwnej, oleistej cieczy o $n_D^{25} = 1,4688$ z wydajnością 90%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 40,20% znaleziono 40,45%
H — obliczono 5,36% znaleziono 5,52%
P — obliczono 10,35% znaleziono 10,24%

Przykład V. W sposób analogiczny jak opisano w przykładzie I poddaje się reakcji 19,7 g (0,1 mola) pseudoestru etylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 22,9 g (0,11 mola) fosforynu trójizopropylowego. Produkt reakcji poddaje się destylacji próżniowej 106°C (0,002 mm Hg). Otrzymuje się 11,7 g fosfonianu o wzorze 8, w postaci bezbarwnej, oleistej cieczy o $n_D^{20} = 1,4620$ z wydajnością 40%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 44,1% znaleziono 44,1%
H — obliczono 6,2% znaleziono 6,2%
P — obliczono 9,5% znaleziono 9,3%

Przykład VI. W sposób analogiczny jak opisano w przykładzie I poddaje się reakcji 21,1 g (0,1 mola) pseudoestru izopropylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego 18,2 g (0,11 mola) fosforynu trójetylowego. Produkt reakcji poddaje się destylacji próżniowej zbierając frakcję 110 — 112°C (0,002 mm Hg). Otrzymuje się 17,5 g fosfonianu o wzorze 9 w postaci bezbarwnej oleistej cieczy o $n_D^{20} = 1,4685$ z wydajnością 63%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 42,8% znaleziono 42,3%
H — obliczono 5,8% znaleziono 5,9%
P — obliczono 9,4% znaleziono 9,7%

Przykład VII. W sposób analogiczny jak opisano w przykładzie I poddaje się reakcji 19,7 g (0,1 mola) pseudoestru etylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego w 50 ml benzenu z 29,6 g (0,11 mola) fosforynu trój-2-chloroetylowego. Produkt reakcji po oddestylowaniu rozpuszczalnika poddaje się destylacji próżniowej zbierając frakcję 140 — 145°C (0,04 mm Hg). Otrzymuje się 14,6 g fosfonianu o wzorze 10, w postaci bezbarwnej syropowatej cieczy o $n_D^{20} = 1,5016$ z wydajnością 44%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 32,6% znaleziono 32,83%
H — obliczono 3,7% znaleziono 3,6%
P — obliczono 8,4% znaleziono 8,3%

Przykład VIII. W sposób analogiczny jak opisano w przykładzie VII poddaje się reakcji 25 g (0,1 mola) pseudoestru cykloheksylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 18,2 g (0,11 mola) fosforynu trójetylowego. Produkt reakcji poddaje się destylacji próżniowej zbierając frakcję 136 — 140°C (0,008 mm Hg). Otrzymuje się 19,7 g fosfonianu o wzorze 11, w postaci bezbarwnej, syropowatej cieczy o $n_D^{20} = 1,4870$ z wydajnością 67%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 47,6% znaleziono 47,4%
H — obliczono 6,3% znaleziono 6,3%
P — obliczono 8,8% znaleziono 8,5%

Przykład IX. W sposób analogiczny jak opisano w przykładzie VII poddaje się reakcji 27,2 g (0,1 mola) pseudoestru 2-feniloetylowego kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego z 18,2 g (0,11 mola) fosforynu trójetylowego. Produkt reakcji poddaje się destylacji próżniowej zbierając frakcję 160—164°C (0,008 mm Hg). Otrzymuje się 19,3 g fosfonianu o wzorze 12 w postaci jasnożółtawej, gęstej cieczy o n_D^{20} 1,5160, z wydajnością 65%.

Wyniki analizy elementarnej:

C — obliczono 51,3% znaleziono 51,1%

H — obliczono 5,3% znaleziono 5,4%

P — obliczono 8,2% znaleziono 8,2%

Zastrzeżenia patentowe

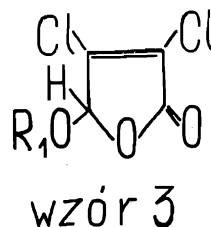
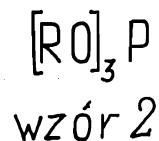
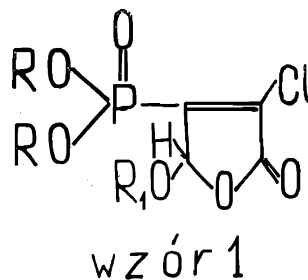
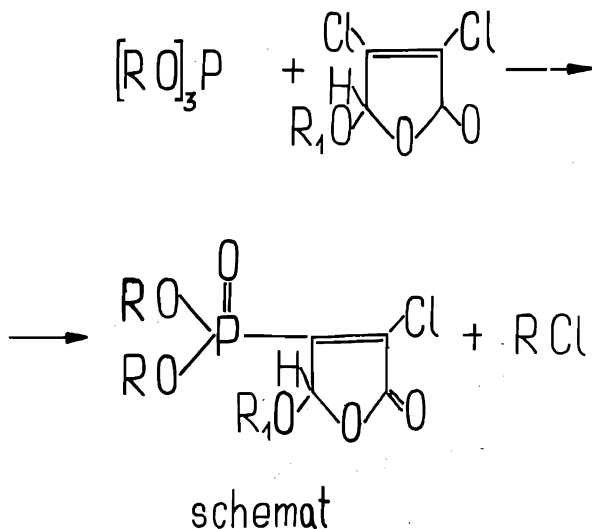
1. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów fosfonowych o wzorze ogólnym 1, w którym R

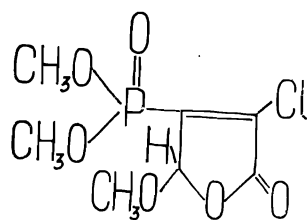
oznacza grupę alkilową o zawartości 1—3 atomów węgla lub grupę 2-chloroetylową, a R_1 oznacza grupę alkilową o zawartości 1—3 atomów węgla lub ugrupowanie cykliczne lub grupę aryloalkilową, **znamienny tym**, że cykliczne pseudoestry kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z fosforynami trójalkilowymi o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się fosforyn trójalkilowy w ilości co najmniej równej ilości stechiometrycznej.

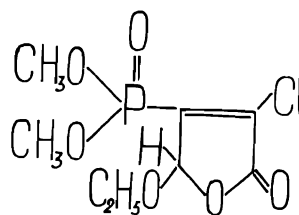
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 50—80°C.

4. Sposób według zastrz. 1, 3, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w nieobecności lub obecności rozpuszczalnika organicznego.

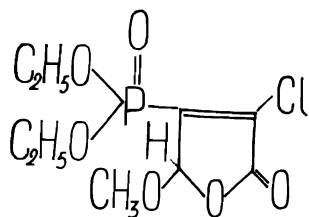




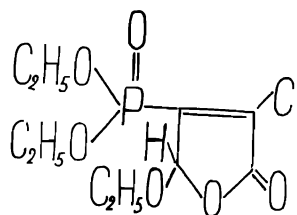
wzór 4



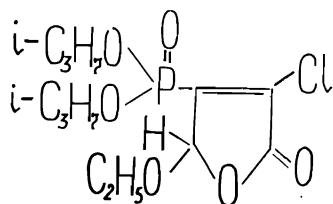
wzór 5



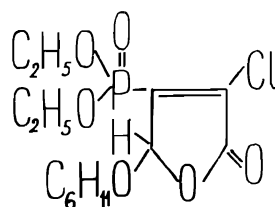
wzór 6



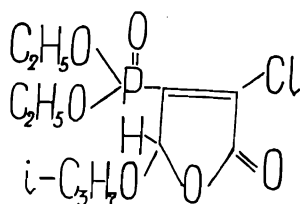
wzór 7



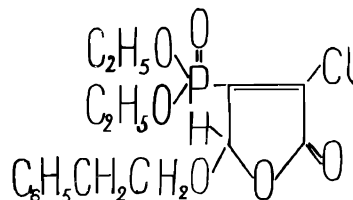
Wzór 8



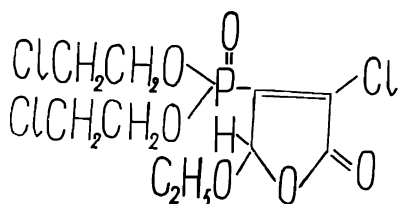
Wzór 11



Wzór 9



Wzór 12



Wzór 10

Cena zł 10,—