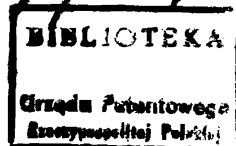


Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.



107f 908



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34576

Kl. 12 o, 5/04

American Cyanamid Company

(New York, New York, Stany Zjednoczone Ameryki)

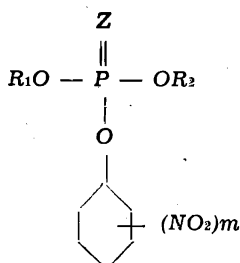
Sposób wytwarzania fosforanów organicznych

Udzielono z mocą od dnia 30 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 10 kwietnia 1947 r. dla zastrz. 1 — 4

(Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania organicznych fosforanów odpowiadających wzorowi ogólnemu:



w którym Z oznacza siarkę lub tlen, R_1 i R_2 oznaczają grupy alkyłowe, aralkylowe lub aryłowe, przy czym R_1 i R_2 są jednakowe albo różne, zaś m oznacza liczbę całkowitą nie większą od trzech.

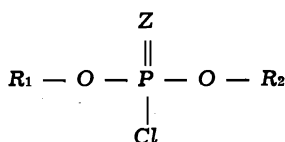
Związki, w których rdzeń jednonitrofenylowy może być zastąpiony rdzeniem fenylowym

o dwu lub trzech grupach nitrowych znajdujących się w dowolnym położeniu orto, meta lub para albo mieszaniną tych trzech izomerów, są również objęte zakresem wynalazku.

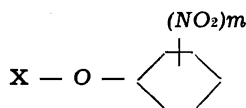
Typowymi przykładami fosforanów organicznych, odpowiadających powyższemu wzorowi ogólnemu są: fosforan dwumetylowo-4-nitrofenylowy, fosforan dwuetylowo-2-nitrofenylowy, fosforan etylowobutylo-4-nitrofenylowy, tiofosforan dwuetylowo-4-nitrofenylowy, tiofosforan dwuizopropylowo-4-nitrofenylowy, tiofosforan dwubutylo-4-nitrofenylowy, tiofosforan dwuamylowo-4-nitrofenylowy, fosforan dwu-(2-etyloheksylo)-2-nitrofenylowy, tiofosforan dwu-(2-etyloheksylo)-4-nitrofenylowy, tiofosforan dwuoktylo-2-nitrofenylowy, tiofosforan dwuoktylo-4-nitrofenylowy, fosforan dwudecylo-4-nitrofenylowy, tiofosforan dwudecylo-4-nitrofenylowy, fosforan etylodecylo-2-nitrofenylowy, tiofosforan dwudecylo-

lowo-4-nitrofenyloxy, fosforan dwuoktadecylo-
 wo-2-nitrofenyloxy, tiofosforan dwuoktadecylo-
 wo-4-nitrofenyloxy, tiofosforan dwubenzyl-
 o-4-nitrofenyloxy, fosforan dwufenylo-4-
 nitrofenyloxy, tiofosforan dwufenylo-4-nitro-
 fenyloxy, tiofosforan dwuetylo-2, 3-dwuni-
 trofenyloxy, fosforan dwuamyl-2, 3-dwuni-
 trofenyloxy, tiofosforan dwu- (2-etyloheksylo-
 wo)- 2,3-dwunitrofenyloxy, tiofosforan dwubu-
 tylo-2,4-dwunitrofenyloxy, fosforan dwufe-
 nylo-2,4-dwunitrofenyloxy, tiofosforan dwu-
 benzyl-2,4-dwunitrofenyloxy, tiofosforan dwu-
 izopropyl-2,6-dwunitrofenyloxy, tiofos-
 foran dwufenylo-2,6-dwunitrofenyloxy, fosfo-
 ran dwubenzyl-2,6-dwunitrofenyloxy, tiofos-
 foran dwumetyl-2,3,6-trójnitrofenyloxy, fosfo-
 ran dwuizopropyl-2,3,4-trójnitrofenyloxy,
 tiofosforan dwuoktylo-2,3,4-trójfenyloxy, tio-
 fosforan dwufenylo-2,3,4-trójnitrofenyloxy,
 tiofosforan dwuamyl-2,3,6-trójnitrofenyloxy,
 tiofosforan dwudodecyl-2,3,6-trójnitrofenylo-
 wy, fosforan dwufenylo-2,3,6-trójnitrofenylo-
 wy, tiofosforan dwubenzyl-2,3,6-trójnitrofe-
 nyloxy, tiofosforan dwuetylo-2,4,6-trójnitro-
 fenyloxy, fosforan dwudecyl-2,4,6-trójnitro-
 fenyloxy, tiofosforan dwufenylo-2,4,6-trójni-
 trofenyloxy oraz fosforan etylowobutylo-
 2,4,6-trójnitrofenyloxy.

Stwierdzono, że powyższe fosforany organiczne można z łatwością otrzymywać, wprowadzając w reakcję, w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, związek fosforanowy o wzorze ogólnym



w którym R_1 i R_2 oraz Z mają znaczenie podane powyżej, z nitrofenolanem o wzorze ogólnym:

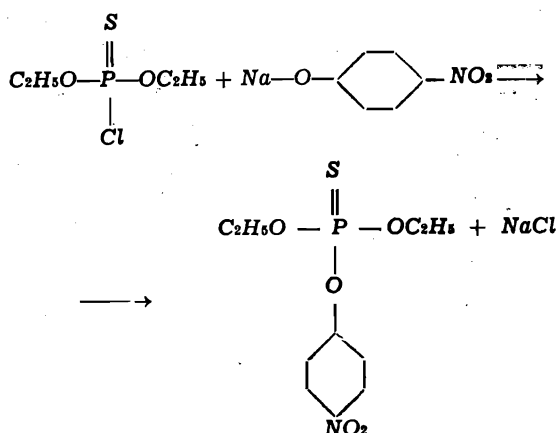


w którym m ma znaczenie podane powyżej, zaś X oznacza metal potasowcowy, wapniowcowy lub grupe amonowa.

Związki fosforanowe stosowane w sposóbie według wynalazku wytwarza się sposobami, opisanymi w Chem. Soc., tom 67, nr 10, strona 1663.

Typową reakcję, w której chlorotiofosforan dwuetylowy reaguje z 4-nitrofenolanem sodu

z wytworzeniem tiofosforanu dwuetylowo-4-nitrofenylowego, podano niżej



Dużą wydajność produktów reakcji otrzymuje się przy zastosowaniu obojętnego rozpuszczalnika organicznego nitrofenolanu stałego. Jako rozpuszczalniki obojętne stosuje się ketony, np. aceton, metyloetyloketon, metylobenzylketon, cykloheksanon lub acetofenon, estry alifatyczne, np. octan etylu, octan amylu, octan 2-etyloheksylowy, propionian metylu, maślan metylu, maślan etylu lub maślan izopropylu, nasycone niotryle alifatyczne, np. acetonitryl lub propionitryl, dwuoksan, nitrobenzen, 1,2-dwumetoksyetan, oraz fosforan trójalkylowe, np. fosforan trójmetylowy, fosforan trójetylowy lub fosforan trójizopropylowy.

Ciecze organiczne, które są słabymi rozpuszczalnikami nitrofenolanów, np. chlorobenzen, toluen, ksylen, eter dwuetylowy, chloroform, dwusiarczek węgla lub czterochlorek węgla, mają mniejsze zastosowanie przy wykonywaniu sposobu według wynalazku.

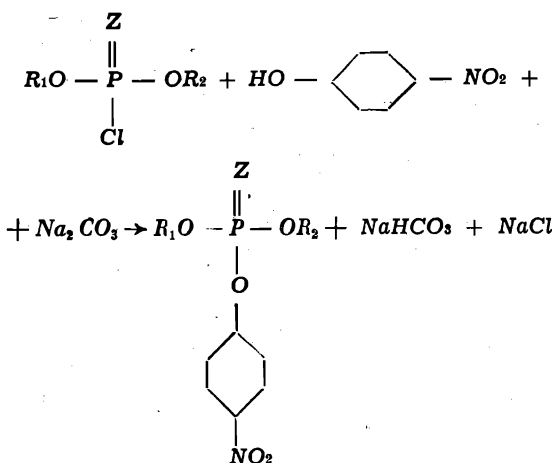
Jako rozpuszczalniki nitrofenolanów można również stosować wodę i alkohole, jednak nadają się one do zastosowania w mniejszym stopniu, ponieważ wykazują skłonność do reakcji ze związkami chlorotiofosforanowymi oraz chlorofosforanowymi.

Reakcję najlepiej przeprowadzać w temperaturze 30 — 150°C, jednakże można stosować również temperatury wyższe lub niższe, w zależności od rodzaju użytych odczynników i rozpuszczalników.

Zamiast nitrofenolanów można stosować mieszaninę odpowiedniego nitrofenolu oraz zasady potasowcowej, wapniowcowej lub amonowej, zdolnej do zobojętnienia nitrofenolu, unikając przy tym przygotowywania i wyodrębniania nitrofenolanu. Jako zasady stosuje się np. we-

glan sodu, potasu, baru, magnezu, litu, wodorotlenek sodu, potasu, wapnia, strontu, magnezu lub boraks.

Poniżej podano typową reakcję służącą do zilustrowania powyższego procesu



Przykład I. 441 g chlorotiofosforanu dwuetylowego i 377 g 4-nitrofenolanu sodowego miesza się dokładnie w 1000 cm³ metyloetyloketonu w temperaturze pokojowej w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. W ciągu pół godziny temperatura mieszaniny wzrasta samorzutnie do 48°C, a następnie powoli opada. Wtedy mieszając dalej ogrzewa się mieszaninę w temperaturze 65 — 85°C w ciągu 14 godzin. Następnie keton oddestylowuje się, a do pozostałości dodaje 500 cm³ ksyleny i 500 cm³ wody. Mieszaninę wytrząsa się mocno i po odstaniu rozdziela wytworzone warstwy. Warstwę ksylenową przemywa się raz jeden 500 cm³ 10%-owego roztworu węglanu sodu i dwa razy 500 cm³ 10%-owego roztworu chlorku sodu. Najpierw oddestylowuje się pod ciśnieniem zmniejszonym ksylen, a następnie nie przereagowany chlorotiofosforan dwuetylowy (9 g). Pozostaje tiofosforan dwuetylowo-4-nitrofenylowy w postaci przezroczystej jasno brunatnej cieczy o współczynniku załamania $n_{\text{D}}^{25} = 1,5370$. Wydajność wynosi 636 g (90%).

Przykład II. 27,8 g 4-nitrofenolu i 21,2 g bezwodnego węglanu sodu miesza się dokładnie w 100 cm³ acetonu w temperaturze pokojowej w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, po czym dodaje się 37,8 g tiochlorofosforanu dwuetylowego i miesza mieszaninę reakcyjną gotując ją pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5-ciu godzin. Następnie mieszaninę studzi się do temperatury pokojowej i przesącza w celu usunięcia chlorku i dwuwęglanu sodu. Przesącz ogrze-

wa się pod zmniejszonym ciśnieniem w celu odparzenia acetonu. Pozostaje wytworzony tiofosforan dwuetylowo-4-nitrofenylowy w ilości 56,1 g (wydajność 96,5%).

Przykład III. Postępuje się według przykładu II z tą różnicą, że stosuje się 69,5 g 4-nitrofenolu; 53 g bezwodnego węglanu sodowego, 250 cm³ metyloetyloketonu oraz 94,2 g chlorotiofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin, otrzymując 143 g (wydajność 98%) tiofosforanu dwuetylowo-4-nitrofenylowego.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie II stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodowego, 1000 cm³ acetofenonu i 37,8 g chlorotiofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 95 — 100°C. Otrzymuje się 56,2 g tiofosforanu dwuetylowo-4-nitrofenylowego (wydajność 96,5%).

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie II, stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu 100 cm³ cykloheksanonu i 37,8 g chlorotiofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 120 — 128°C. Otrzymuje się z wydajnością ilościową tiofosforan dwuetylowo-4-nitrofenylowy.

Przykład VI. Postępuje się, jak w przykładzie II, stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 100 cm³ acetyloacetonu i 37,8 g chlorotiofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 77 — 80°C. Otrzymuje się 48 g tiofosforanu dwuetylowo-4-nitrofenylowego z wydajnością 83%.

Przykład VII. Postępuje się według przykładu II, stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 100 cm³ metyloetyloketonu oraz 34,5 g chlorofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2-ch godzin. Otrzymuje się 51,2 g fosforanu dwuetylowo-4-nitrofenylowego (wydajność 93%). Produkt jest jasno-brunatnym olejem o współczynniku załamania $n_{\text{D}}^{25} = 1,5067$.

Przykład VIII. Postępuje się według przykładu II, stosując 27,8 g 2-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 100 cm³ metyloetyloketonu oraz 34,5 g chlorofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2-ch godzin. Otrzymuje się 53 g fosforanu dwuetylowo-2-nitrofenylowego (wydajność 93%) w postaci żółto-brunatnego oleju o współczynniku załamania $n_{\text{D}}^{25} = 1,4882$.

Przykład IX. 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu oraz 100 cm³ nitrobenzeny (rozpuszczalnik) miesza się w temperaturze pokojowej w naczyniu zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Do tego dodaje się 37,8 g chlorotiofosforanu dwuetylowego, a następnie miesza się mieszaninę i ogrzewa ją na kąpieli parowej w temperaturze około 95°C w ciągu 10 godzin. Po tym mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury pokojowej i przesącza w celu usunięcia chlorku sodu i dwuwęglanu sodu. Przesącz ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem, aby usunąć nitrobenzen i drobną ilość nie przereagowanego chlorotiofosforanu dwuetylowego. Otrzymuje się tiofosforan dwuetylowo-4-nitrofenylowy w ilości 53,7 g (wydajność 93%).

Przykład X. Postępuje się według przykładu II, stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 100 cm³ octanu etylowego (rozpuszczalnika) i 37,8 g chlorotiofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5-ciu godzin w temperaturze około 78°C. Otrzymuje się 56 g (wydajność 97%) tiofosforanu dwuetylowo-4-nitrofenylowego.

Przykład XI. W temperaturze pokojowej stosując energiczne mieszanie miesza się ze sobą 27,8 g 4-nitrofenolu, 36,4 g jednowodzianu fosforanu trójsodowego (przygotowanego przez ogrzewanie $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 120°C w ciągu nocy), oraz 150 cm³ metyloetyloketonu w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Do tego dodaje się 37,7 g chlorotiofosforanu dwuetylowego. Po ogrzaniu na kąpieli parowej rozpoczyna się reakcja egzotermiczna i mieszanina wrze pod chłodnicą zwrotną w ciągu kilku minut. Po zakończeniu reakcji głównej mieszaninę miesza się dalej i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 4-ch godzin. Produkt stały odsącza się i przemywa metyloetyloketonem, przesącz destyluje pod ciśnieniem zmniejszonym, aby usunąć keton. Produkt końcowy, tiofosforan dwuetylowo-4-nitrofenylowy waży 55,3 g (wydajność 95%).

Przykład XII. Postępuje się jak w przykładzie II, stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 100 cm³ acetonu oraz 32,1 g chlorotiofosforanu dwumetylowego. Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu trzech godzin. Otrzymuje się tiofosforan dwumetylowo-4-nitrofenylowy z wydajnością 91% w postaci przezroczystej jasno-brunatnej cieczy o współczynniku załamania $n_D^{25} = 1,5622$.

Przykład XIII. 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu i 125 cm³ acetonu

miesza się w temperaturze pokojowej, w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, dodaje 43,3 g chlorotiofosforanu dwuizopropylowego i miesza w ciągu 5-ciu godzin, gotując mieszaninę pod chłodnicą zwrotną. Następnie mieszaninę studzi się do temperatury pokojowej i przesącza, aby usunąć chlorek i dwuwęglan sodu. Przesącz ogrzewa się pod ciśnieniem zmniejszonym, aby odpędzić benzen. Pozostaje 53,9 g tiofosforanu dwuizopropylowo-4-nitrofenylowego w postaci brunatnego oleju, który krystalizuje w temperaturze pokojowej i topi się w temperaturze 54 — 55°C.

Przykład XIV. Postępuje się według przykładu XIII, stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 1000 cm³ metyloetyloketonu oraz 48,9 g chlorotiofosforanu dwubutyloвого. Otrzymuje się 54,7 g (wydajność 84%) tiofosforanu dwubutyloво-4-nitrofenylowego w postaci przezroczystego brunatnego oleju o współczynniku załamania $n_D^{25} = 1,5232$.

Przykład XV. Postępuje się według przykładu XIII, stosując 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 100 cm³ metyloetyloketonu oraz 71,3 g chlorotiofosforanu dwu- (2-etyloheksylowego). Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze około 80°C w ciągu trzech godzin. Otrzymuje się 77 g tiofosforanu dwu- (2-etyloheksylowo) -4-nitrofenylowego w postaci jasno-brunatnego oleju o współczynniku załamania $n_D^{25} = 1,5052$.

Przykład XVI. 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 150 cm³ metyloetyloketonu oraz 82,6 g chlorotiofosforanu dwudecyloвого miesza się ze sobą i ogrzewa w ciągu 8 godzin w temperaturze 75 — 80°C w naczyniu zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Mieszaninę reakcyjną studzi się do temperatury pokojowej i przesącza, aby usunąć chlorek sodu i dwuwęglan sodu. Keton oddestylowuje się pod ciśnieniem zmniejszonym. Olej pozostały po destylacji rozpuszcza się w 100 cm³ czterochlorku węgla, przemywa 10%-owym roztworem węglanu sodu i wysusza ponad bezwodnym siarczanem sodu. Czterochlorek węgla usuwa się przez destylację pod ciśnieniem zmniejszonym. Pozostaje tiofosforan dwudecyloво-4-nitrofenylowy w postaci ciemno-brunatnego oleju o współczynniku załamania $n_D^{25} = 1,4940$.

Przykład XVII. 27,8 g 4-nitrofenolu, 21,2 g bezwodnego węglanu sodu, 250 cm³ metyloetyloketonu i 57 g chlorotiofosforanu dwufenylowego miesza się i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu trzech godzin. Mieszaninę reakcyjną studzi się do temperatury pokojowej i sączy, aby usunąć osad. Przesącz ogrzewa się pod ciś-

nieniem zmniejszonym, aby odpędzić keton. Ciemną syropowatą pozostałość miesza się z pięciokrotną objętością wody, a następnie 2 razy wylugowuje eterem. Po usunięciu eteru pozostaje ciemno-czerwony olej, który krystalizuje po oziębieniu do temperatury pokojowej. Po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się tiofosforan dwufenylo-4-nitrofenylo- w postaci kremowo zabarwionych kryształów o temperaturze topnienia 64 — 65°C.

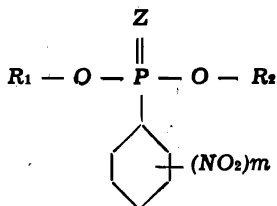
Przykład XVIII. Postępuje się według przykładu II, stosując 102 g nitrofenolu (złożonego mniej więcej z równych części orto i para izomeru), 79,5 g bezwodnego węgla sodu, 400 cm³ metyloetyloketonu oraz 138,5 g chlorotiofosforanu dwuetylowego. Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4-ch godzin. Otrzymuje się 211 g (z wydajnością 99%) tiofosforanu dwuetylo- (orto i para) -nitrofenylo- w postaci brunatnego oleju o współczynniku załamania $n_D^{25} = 1,5300$.

Produkty wytwarzane sposobem według wynalazku mogą w rodniku fenylowym zawierać oprócz grupy nitrowej jeszcze inne rodniki albo pierwiastki, np. chlorowiec, grupę alkylową, alkoksylową, arylo- wą, aryloksylową, aminową, alkyloaminową, dwualkyloaminową, acylową, karboalkoksylową lub karboaryloksylową.

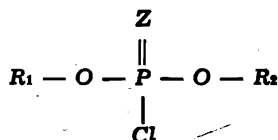
Związki otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują właściwości szkodnikobójcze, a mianowicie właściwości owadobójcze, gryzonobójcze i grzybkobójcze. Związki, w których R_1 i R_2 są rodnikami alkylowymi zawierającymi co najmniej po 5 atomów węgla, wykazują właściwości flotacyjne, a także nadają się jako smary wysokociśnieniowe, jeżeli zostaną zastosowane jako dodatki do olejów. Mogą one również być stosowane jako środki przeciwkorozyjne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosforanów organicznych o wzorze ogólnym



w którym Z oznacza siarkę albo tlen, R_1 i R_2 oznaczają rodniki alkylowe, aralkylowe albo arylo- we, zaś m oznacza liczbę całkowitą nie większą od trzech, znamien- ny tym, że związek o wzorze ogólnym



wprowadza się w reakcję z nitrofenolanem o wzorze ogólnym



w którym X oznacza metal potasowcowy, wapniowcowy lub grupę amonową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien- ny tym, że nitrofenolan wytwarza się in situ, stosując nitrofenol o wzorze



oraz zasadowy związek metalu o zasadowości dostatecznej do zobojętniania nitrofenolu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamien- ny tym, że reakcję prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien- ny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 30 — 150°C.
5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien- ny tym, że stosuje się nitrofenolany zawierające również inne podstawniki, które podczas reakcji pozostają nieczynne.

American Cyanamid Company

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy