



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

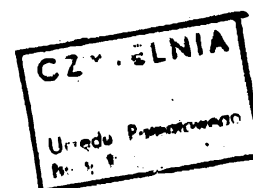
Int. Cl.² C07F 9/32

Zgłoszono 24.05.79 (P. 215863)

Pierwszeństwo

Zgłoszenie ogłoszono 24.03.80

Opis patentowy opublikowano 31.03.1982



Twórca wynalazku: Zbigniew Golubski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo[1,4]oksaforinu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu stosowanego jako środek bakteriobójczy i grzybobójczy.

Dotychczas znany z opisu patentowego St. Zjednoczonych Ameryki Nr 3 712 935 sposób wytwarzania 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu polega na tym, że w etapie pierwszym 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforin poddaje się reakcji z pięciochlorkiem fosforu w wyniku czego otrzymuje się 5-chloro-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforin z wydajnością 50-70%, natomiast w etapie drugim 5-chloro-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforin poddaje się reakcji z alkoholem metylowym wobec środków wiążących chlorowodór, jak np. pirydyna, trójetyleamina, w wyniku czego otrzymuje się 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforin z wydajnością 80%.

Zasadniczą niedogodność techniczno-użytkową tego sposobu wytwarzania to mała wydajność sumaryczna, wahająca się w granicach 40-56%.

Istota wynalazku polega na tym, że sól potasową 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu poddaje się reakcji alkilowania jodkiem metylu przy stosunku ilości moli soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu do jodku metylu wynoszącym 1 : 0,5-10 w roztworze bezwodnego acetonitrylu w obecności eteru koronowego posia-

2

dającego zdolność kompleksowania potasu, zwłaszcza 1,4,7,14,17,20-heksaoksa (7,7) ortocyklofanu lub 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekanu, albo kryptatu — bicyklicznego diazaeteru kompleksującego potas, zwłaszcza 4,7,13,16,21,24 - heksaoksa -1,10- diazabicydo-(8,8,8) -heksakozanu, jako katalizatora użytego w ilości 0,001-0,5 mola na 1 mol soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu.

Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku to otrzymywanie 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu z wydajnością 97-100%. Następną korzyścią jest maksymalne uproszczenie procesu wytwarzania. Dalszą korzyścią jest wyeliminowanie 5-chloro-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu będącego dotychczas półproduktem w syntezie 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo-(1,4) oksaforinu.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania i na schemacie reakcji.

Przykład I. Do 50 cm³ bezwodnego acetonitrylu (destylowanego z nad wodorku wapnia) umieszczonego w kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z czynnikiem pochłaniającym wilgoć, np. watą higroskopijną, chlorkiem wapnia itp., dodaje się 1,7502 g (0,0587 mola) soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenzo (1,4) oksaforinu wysuszonej w próżni nad pięciotlenkiem fosforu, 0,8328 (0,00646 mola), (10% nadmiar)

jodku metylu i 0,08 g (0,00022 mola) 1,4,7,14,17,20-heksa (7,7) ortocyklofanu o nazwie handlowej eter dwubenz-18-koronowy-6. Po uruchomieniu mieszadła zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia w ciągu 4 godzin. Po tym czasie osad soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu ulega rozpuszczeniu i wydziela się ciężki osad jodku potasu, po czym mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej i przesącza, a następnie z przesączu odparowuje rozpuszczalnik otrzymując 1,65 g surowego produktu, który krystalizuje się z mieszaniny metanol-woda w stosunku objętościowym 1:1, w wyniku czego otrzymuje się z 97% wydajnością 1,56 g czystego 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu w postaci drobnych, bezbarwnych blaszek, o temperaturze topnienia 178–179°C. Dla wzoru C₁₅H₁₅O₃P (274,25) obliczona zawartość fosforu wynosi 11,29, otrzymana zawartość fosforu wynosi 11,10. Dane spektralne: IR (KBr): 2950 (CH₃); 1620, 1580 (C=C_{arom}); 1468 (P-C_{arom}); 1380 (C-CH₃); 1272, 1090 (Ar-O-Ar); 1216 (P=O); 1175, 1030 (P^V-OCH₃); 501 (δP=O) cm⁻¹.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że do 50 cm³ bezwodnego acetonitrylu dodaje się 1,75 g (0,00586 mola) soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu, 0,8328 g (0,00646 mola) jodku metylu i 0,02 g (0,0000756 mola) 1, 4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekanu o nazwie handlowej eter 18-koronowy-6, otrzymuje się z wydajnością 98,2% 1,58 g czystego 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu w postaci drobnych, bezbarwnych blaszek, o temperaturze topnienia 178–179°C, którego dane analityczne i spektralne są identyczne jak w przykładzie I.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I, z tą różnicą, że do 50 cm³ bezwodnego acetonitrylu dodaje się 1,75 g (0,00586 mola) soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu 0,8328 g (0,00646 mola) jodku metylu i 0,0288 g (0,000765 mola) 4,7,13,16,21,24-heksaoksa -1,10- diazabicyklo (8,8,8)-heksakozanu znanego pod nazwą handlową Kryptofix 222 oraz ogrzewa do wrzenia w ciągu 3 godzin, otrzymuje się z 100% wydajnością 1,6 g czystego (100%) 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu o temperaturze topnienia 178–179°C, którego dane analityczne i spektralne są identyczne jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 5-metoksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu, **znamienny tym**, że sól potasową 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu poddaje się reakcji alkilowania jodkiem metylu przy stosunku ilości moli soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu do jodku metylu wynoszącym 1:0,5–10 w roztworze bezwodnego acetonitrylu w obecności eteru koronowego posiadającego zdolność kompleksowania potasu, zwłaszcza 1,4,7,14,17,20-heksaoksa (7,7) ortocyklofanu lub 1,4,7,10,13,16-heksacyklooktadekanu, albo kryptatu — bicyklicznego diazaeteru kompleksującego potas, zwłaszcza 4,7,13,16,21,24-heksaoksa-1,10-diazabicydo-(8,8,8)-heksakozanu, jako katalizatora użytego w ilości 0,001–0,5 mola na 1 mol soli potasowej 5-hydroksy-2,8-dwumetylo-5-okso-P^V-dwubenz (1,4) oksafosforinu.

SCHEMAT REAKCJI

