



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.11.77 (P. 212704)

Pierwszeństwo: 03.01.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982

Int. Cl.² C07F 9/40

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych dwuestrów nitrylu N-fosfonoglicyny

1

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych dwuestrów, użytecznych jako substancje chwastobójcze.

Zgodnie z opisem patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 923 877 N-fosfonometyloglicynę można wytwarzać poddając ester kwasu fosforowego zawierający dwie grupy węglowodorowe reakcji z 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyną, w obecności takiego katalizatora jak chlorowódor, kwas Lewisa, halogenek kwasu karboksylowego lub bezwodnik kwasu karboksylowego, a następnie hydrolizując otrzymany produkt. Wydajność tej reakcji jest niezwykle niska.

Zgodnie z powyższym opisem patentowym reakcja zachodzi pomiędzy fosforem i triazyną, w wyniku czego powstaje stanowiący związek przejściowy ester nitrylu N-fosfonometyloglicyny. Korzystnymi estrami są według tego opisu estry zawierające grupy alifatyczne o 1—6 atomach węgla lub grupy alifatyczne podstawione grupą fenyłową, jak np. grupa benzylowa, korzystnie zawierające grupę alkilową o 1—6 atomach węgla. Estry te poddaje się hydrolizie otrzymując N-fosfonometyloglicynę, substancję działającą chwastobójczo po wzejściu roślin. Stwierdzono, że nitryl N/0,0-dwuetylofosfonometylo/glicyny wytwarzany sposobem podanym w cytowanym opisie nie wykazuje działania chwastobójczego po wzej-

2

ściu roślin przy dawce 4,48 kg/hektar, a przed wzejściem roślin przy dawce 5,60 kg/ha.

Obecnie stwierdzono, że dwuestry o wzorze ogólnym 1 można wytwarzać poddając fosforem dwuarylu reakcji z 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyną, nie stosując przy tym żadnego katalizatora. Odkryto następnie, że otrzymane tym sposobem dwuestry, wykazują działanie chwastobójcze przed wzejściem i po wzejściu roślin, co stanowi cechą całkowicie nieoczekiwaną biorąc pod uwagę brak działania chwastobójczego w przypadku nitrylu N-dwuetylofosfonometyloglicyny.

Dwuestrami według niniejszego wynalazku są związki o wzorze 1, w którym Ar oznacza grupę fenyłową, naftylową lub dwufenyloową, każdy z podstawników X jest podstawnikiem przy grupie aryłowej i oznacza atom chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksyloową lub alkilotio o 1—3 atomach węgla, grupę alkoksykarbonylową o 2—3 atomach węgla, grupę metylenodwuoksy, cyjanową, trójfluorometyloową lub nitrową. Z oznacza atom tlenu lub siarki, a oznacza liczbę całkowitą od zera do 3. Mocny kwas może tworzyć sole z dwuestrami.

Dwuestry o wzorze 1, wytwarza się sporządzając mieszaninę zawierającą zasadniczo ester kwasu fosforowego o wzorze 2, w którym X, Z i a mają wyżej podane znaczenie oraz 1,3,5-trój-

cyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazynę o wzorze 3 i ogrzewając tę mieszaninę do temperatury dostatecznie wysokiej dla zapoczątkowania reakcji i utrzymując ją w temperaturze wystarczającej dla podtrzymania reakcji estru kwasu fosforawego z triazyną, prowadzącej do otrzymania wspomnianego dwuestru o wzorze 1.

Jakkolwiek w procesie według niniejszego wynalazku stosowanie rozpuszczalnika nie jest konieczne, użycie go jest czasem korzystne dla ułatwienia prowadzenia i przebiegu reakcji. Rozpuszczalnika można również używać w celu regulacji temperatury reakcji. Stosuje się rozpuszczalnik rozpuszczający triazynę lecz nie reagujący z żadnym z reagentów. Takimi obojętnymi rozpuszczalnikami są acetonitryl, octan etylu, czterowodorofuran, itp.

Stwierdzono, że temperatura reakcji może być tak niska, jak około 25–110°C. Stosować można wyższą temperaturę lecz korzyści nie są proporcjonalne do jej wzrostu, ponieważ reakcja przebiega zasadniczo do końca do chwili osiągnięcia temperatury około 85°C.

Jak widać ze wzorów 2 i 3, dla otrzymania najlepszych wyników stosunek estru kwasu fosforawego do triazyny powinien wynosić 3 do 1. Stosować można wyższe lub niższe stosunki lecz nie uzyskuje się dzięki temu proporcjonalnych korzyści, gdyż przy wyższych stosunkach zachodzi konieczność wyodrębniania nadmiaru estru kwasu fosforawego, a przy niższych istnieje możliwość powstawania produktu ubocznego.

Reakcję prowadzi się na ogół ze względów ekonomicznych pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym stosować można także ciśnienia wyższe lub niższe, nie osiągając jednak proporcjonalnych korzyści.

Przykładami grup X stanowiących podstawniki przy grupie fenyłowej, naftyłowej lub bifenylilowej są np. atomy chlorowców takich jak chlor, fluor i brom, grupy alkilowe takie jak grupa metylowa, etylowa, propylowa i butylowa, grupy alkoksyłowe takie jak grupa metoksyłowa, etoksyłowa i propoksyłowa, grupy alkilotio takie jak grupa metylotio, etylotio i propylotio, a także grupa metylenodwuoksy, cyjanowa, trójfluorometyłowa i nitrowa. Jak wynika ze wzoru, grupy X stanowiące podstawniki tego samego pierścienia aryłowego mogą być jednakowe lub różne. Korzystnie więc jako dwuarylofosforyn stosuje się: dwufenylofosforyn, dwu-/m-chlorofenylo/fosforyn, dwu/p-metoksyfenylo/- lub dwu-/3,4-dwumetylofenylo lub dwu-/p-fluorofenylo/fosforyn.

Mocnymi kwasami, które stosować można do wytwarzania soli związków o wzorach 1 są kwasy, dla których wartość pK_a w wodzie wynosi 2,5 lub mniej, np. kwas p-toluenosulfonowy, kwas p-chlorobenzenosulfonowy, kwas trójchlorooctowy, kwas szczawiowy, kwas fluoroborowy, chlorowódór, bromowódór, kwas jodowodorowy, kwas trójfluorooctowy, kwas pięciofluoropropionowy, kwas siedmiofluoromaskowy, kwas trójfluorometanosulfonowy, kwas azotowy, kwas siarkowy, kwas fos-

forowy, kwas trójchlorometanofosfogenowy, kwas nadchlorowy, kwas metanosulfonowy i inne.

Podczas wytwarzania soli mocnego kwasu związków o wzorze 1, korzystne jest stosowanie równomolowych stosunków dwuestrów kwasu fosforawego i mocnego kwasu, gdyż ułatwia to wyodrębnienie soli mocnego kwasu. Stosować można także wyższe lub niższe stosunki estru do kwasu lecz utrudnia to wyodrębnienie produktu z powodu obecności nadmiaru jednego z reagentów.

Związki o wzorze 1 są użyteczne jako substancje chwastobójcze stosowane zarówno przed wzejściem jako i po wzejściu roślin.

Niżej podany ogólny tok postępowania przedstawia korzystne metody wytwarzania różnych związków według niniejszego wynalazku.

Estry dwuaryłowe o wzorze 1 wytwarza się korzystnie jedną z dwu następujących metod.

(A) 50 ml roztworu 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (3,4 g, 0,0167 mola) w acetonitrylu miesza się w naczyniu reakcyjnym z fosforynem dwuaryłu (0,050 mola) i ogrzewa do temperatury od 45°C do 85°C w ciągu okresu czasu od 1 do 90 godzin, do momentu zużycia całej ilości fosforynu i triazyny, co stwierdza się za pomocą analizy NMR. Gdy analiza NMR wykáže brak zanieczyszczeń, produkt wyodrębnia się drogą zateżnienia pod zmniejszonym ciśnieniem.

Jeśli zanieczyszczenia są obecne, produkt wyodrębnia się i oczyszcza metodą krystalizacji lub chromatograficznie. W pewnych przypadkach wyodrębnienie dwuestru o wysokiej czystości może być trudne z powodu hydrolizy zachodzącej podczas prób wyodrębniania.

(B) Mieszaninę fosforynu dwuaryłu (0,05 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (3,4 g, 0,0167 mola) umieszcza się w naczyniu reakcyjnym i ogrzewa do temperatury od 60°C do 100°C w ciągu okresu czasu od 20 minut do 1 godziny, do momentu zużycia całej ilości fosforynu i triazyny, co stwierdza się metodą analizy NMR. Produkty oczyszczą się drogą krystalizacji lub chromatografii.

Sole mocnych kwasów i estrów dwuaryłowych wytwarza się korzystnie stosując poniższy ogólny tok postępowania. Roztwór mocnego kwasu (lub sam kwas) (0,01 mola) wkrapla się w temperaturze pokojowej do roztworu dwuestru w chloroformie i mieszaninę odstawia się. W przypadku utworzenia się kryształów odsącza się je, przemywa mieszaniną chloroformu i eteru (50% objętościowych) i suszy na powietrzu. Jeśli kryształy nie powstają, dodaje się mieszaninę chloroformu i eteru (50% objętościowych) w celu spowodowania krystalizacji soli lub powstania roztworu w postaci oleju.

Surowe lub oczyszczone produkty reakcji dwuarylofosforynu z 1,3,5-trójcyjanometylo-sześciowodoro-1,3,5-triazyną można hydrolizować przez dodanie zasady takiej jak wodorotlenek metalu alkalicznego lub wodorotlenek czteroaalkiloanionowy, w którym rodnik alkilowy zawiera 1–4 atomów węgla, tworząc mieszaninę wymienionego

związku i zasady w wodzie, ogrzewa się mieszaninę w celu przeprowadzenia całkowitej hydrolizy do soli N-fosfonometyloglicyny i następnie przeprowadzenia w sól przez kontaktowanie wodnego roztworu soli z kationową żywicą jonowymienną.

Dalszemu zilustrowaniu wynalazku służą poniższe przykłady, w których wszystkie części są częściami wagowymi, o ile nie oznaczono ich inaczej.

Przykład I. Fosforyn dwu/p-chlorofenylo/ (23,32 g, czystość 78%, 0,06 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (4,08 g, 0,02 mola) miesza się w naczyniu reakcyjnym w temperaturze pokojowej i mieszaninę ogrzewa do temperatury 100°C w ciągu 20 minut otrzymując 27 g (100% wydajności teoretycznej) nitrylu N-[0,0-dwu/p-chlorofenylo/-fosfonometylo]glicyny o wartości $n_D^{21} = 1,5747$.

Przykład II. 10 ml roztworu fosforynu dwu/3,4-dwumetylofenylo/ (8,7 g 0,03 mola) w acetonitrylu dodaje się do 50 ml roztworu 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (2,04 g, 0,01 mola) w acetonitrylu i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 55°C w ciągu 90 godzin.

Po odsączeniu substancji stałych i odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się olej barwy burgunda, w którym drogą analizy NMR stwierdza się obecność żądanego produktu i aminalu tego produktu. Chromatografując olej (8,0 g) na żelu krzemionkowym (450 g) za pomocą układu 50% cykloheksanu 50% octanu etylu (frakcje o objętości 60 ml) otrzymuje się we frakcjach 30–41 nitryl N-[0,0-dwu/3,4-dwumetylofenylo/-fosfonometylo]glicyny, który po odparowaniu rozpuszczalnika topnieje w temperaturze 61–64°C. Stałą substancję rekrytalizuje się z mieszaniny czterochlorku węgla i izooktanu otrzymując 3,1 g (40% wydajności teoretycznej) produktu o temperaturze topnienia 63–66°C.

Przykład III. Mieszaninę 0,02 mola fosforynu dwu/p-metylotiofenylo/ i 0,0067 mola 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny ogrzewa się mieszając do temperatury 80°C w ciągu 1 godziny, otrzymując olej o barwie ciemnoczerwono-brązowej.

Połowę próbki umieszcza się na okres 8 dni w lodówce otrzymując półstałą masę, która rekrytalizuje się następnie z 70 ml czterochlorku węgla uzyskując substancję stałą różowej barwy. Substancję tę rozpuszcza się w 100 ml gorącego czterochlorku węgla i przesącza przez celit pokryty 5,0 g żelu krzemionkowego.

Przesącz zateża się do objętości 50 ml i umieszcza na okres nocy w lodówce. Zawiesinę odsącza się uzyskując 1,8 g (45% wydajności teoretycznej) nitrylu N-[0,0-dwu/p-metylotiofenylo/-fosfonometylo]glicyny w postaci białego ciała stałego o temperaturze topnienia 64–65°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 51,8, H 4,9, N 7,1

Stwierdzono: C 51,7, H 4,9, N 7,1.

Przykład IV. Roztwór fosforynu dwu/o-metoksyfenylo/ (8,05 g, czystości 91%, 0,025 mola) i

1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (1,7 g, 0,0083 mola) ogrzewa się w temperaturze 55°C w ciągu 73 godzin, a następnie przesącza i zateża przesącz uzyskując 9,6 g ciemnobrązowego oleju. 5,8 g oleju osadza się na 8 g żelu krzemionkowego i ekstrahuje 80 ml octanu etylu.

Roztwór octanowy zateża się, otrzymany olej osadza na 4,0 g żelu krzemionkowego, ekstrahuje 70 ml octanu etylu, a następnie roztwór zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując olej barwy bladożółtej o wartości $n_D^{22} = 1,5542$. Stwierdzono, że żółty olej jest nitrylem N-[0,0-dwu/o-metoksyfenylo/-fosfonometylo]glicyny zawierającym niewielką ilość o-metoksyfenylo.

Przykład V. Roztwór 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (13,6 g 0,066 mola) i fosforynu dwufenylo/ (46,8 g, 0,2 mola) w acetonitrylu (100 ml) ogrzewa się w temperaturze 55°C w ciągu 48 godzin. Analiza surowej mieszaniny reakcyjnej wykazała całkowitą konwersję na nitryl N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny. Acetonitryl odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 57 g (94,4% wydajności teoretycznej) lepkiego oleju barwy brązowej. Olej rozpuszcza się w chloroformie, dodaje 114 g żelu krzemionkowego i mieszaninę odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem.

Nasycony produktem żel krzemionkowy umieszcza się w kolumnie zawierającej zawiesinę chloroformu i żelu krzemionkowego (200 g) i eluuje do momentu, w którym produkt przestaje być wykrywalny w eluacie za pomocą analizy NMR. Chloroformowe eluaty zateża się, rozpuszcza w chlorku metylenu, przemywa dwukrotnie zimnym 5% KCH (100 ml), a następnie wodą i warstwę chlorku metylenu suszy się nad $MgSO_4$, odsącza i odparowuje otrzymując 37,9 g oleju barwy jasnożółtej, który zestala się podczas stania.

Substancję stałą otrzymaną z wydajnością wynoszącą 75% wydajności teoretycznej i wykazującą temperaturę topnienia 64–67,5°C zidentyfikowano jako nitryl N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Przykład VI. Roztwór fosforynu dwu/m-tolilo/ (10,7 g, 0,04 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (2,72 g, 0,0133 mola) w acetonitrylu (100 ml) ogrzewa się do temperatury 50°C w ciągu 3 dni. Roztwór przybiera barwę czerwonego wina. Rozpuszczalnik odparowuje się otrzymując 12,4 g (odzyskanie z wydajności 92,4%) oleju barwy czerwonej. 9,0 g oleju chromatografuje się na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę 60% cykloheksanu (40% octanu etylu) i odbierając frakcje o objętości 60 ml).

Frakcje 45–63 stanowią czysty nitryl N-[0,0-dwu/m-tolilo/-fosfonometylo]glicyny o wartości $n_D^{25} = 1,5467$ (1,25 g, 14% wydajności teoretycznej).

Analiza elementarna:

Obliczono: C 61,81, H 5,80, N 8,48

Stwierdzono: C 61,75, H 5,81, N 8,41.

Chromatograficzne frakcje 28–40 odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując sub-

stancję stałą o temperaturze topnienia 113–114°C, zidentyfikowaną jako N,N'-metylenobis-nitryl N-[0,0-dwu/m-tolilo/fosfonometylo]glicyny/.

Przykład VII. Roztwór fosforynu dwu/m-nitrofenylu/ (15,2 g, czystość 83%, 0,0392 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (2,66 g, 0,013 mola) w acetonitrylu ogrzewa się do temperatury 50°C w ciągu 20 godzin.

Analiza NMR wykazała całkowity przebieg reakcji. Roztwór przesącza się i rozpuszczalnik odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 13 g oleju barwy bursztynowej zidentyfikowanego jako nitryl N-[0,0-dwu/m-nitrofenylo/fosfonometylo]glicyny.

Obliczono: C 45,93, H 3,34, N 14,28

Stwierdzono: C 45,80, H 3,39, N 14,27.

Przykład VIII. Fosforyn dwu/p-metoksyfenylu/ (0,05 mola, 15,63 g, czystość 94%) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazynę (3,4 g 0,0167 mola) rozpuszcza się w acetonitrylu i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny.

Rozpuszczalnik odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 19,0 g oleju barwy ciemnoróżowej. 5 g tego oleju poddaje się wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej stosując mieszaninę cykloheksanu i octanu metylu (40:60% objętościowych) i otrzymuje się 4,1 g (82% wydajności teoretycznej) nitrylu N-[0,0-dwu/p-metoksyfenylo/fosfonometylo]glicyny w postaci oleju o wartości $n_D^{25} = 1,5541$.

Przykład IX. Mieszaninę 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (2,04 g, 0,01 mola) i fosforynu dwu/p-fluorofenylu/ (8,8 g, czystość 91,6%, 0,03 mola) w acetonitrylu (50 ml) ogrzewa się do temperatury 55°C w ciągu 70 godzin, a następnie mieszaninę reakcyjną przesącza się i odparowuje z niej pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik otrzymując olej barwy brązowej, będący nitrylem N-[0,0-dwu/p-fluorofenylu/fosfonometylo]glicyny o wartości $n_D^{25} = 1,5270$ i czystości 92%.

Przykład X. Fosforyn dwu/p-chlorofenylu/ (9,93 g, czystość 91,5%, 0,03 mola) rozpuszczony w acetonitrylu (20 ml) dodaje się do 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (2,04 g, 0,01 mola) rozpuszczonej w acetonitrylu (50 ml) i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 55°C w ciągu 70 godzin.

Acetonitryl odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując olej barwy jasnoróżowej o wartości $n_D^{25} = 1,5656$, będący nitrylem N-[0,0-dwu/p-chlorofenylu/fosfonometylo]glicyny o czystości 92%.

Stosując powyższy tok postępowania można otrzymać również następujące związki:

nitryl N-[0,0-dwu/p-cyjanofenylu/fosfonometylo]glicyny

nitryl N-[0,0-dwu/p-bifenylilo/fosfonometylo]glicyny.

Przykład XI. 100 ml roztworu fosforynu dwu/m-trójfluorotolilu/ (11,64 g, 0,0314 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny

(2,15 g, 0,0105 mola) w acetonitrylu ogrzewa się w temperaturze 50°C w ciągu nocy. Acetonitryl odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w wyniku czego zaczynają się tworzyć kryształy. Pozostałość rozpuszcza się w acetonie (50 ml) i wodzie (1 ml) i miesza w ciągu nocy w temperaturze pokojowej.

Powstałe substancje stałe odsącza się i przemywa acetonem otrzymując 3,5 g (39,5% wydajności teoretycznej) substancji stałej o białej barwie oraz temperaturze topnienia 195–196°C, zidentyfikowanej jako nitryl N-/0-m-trójfluorotolilofosfonometylo]glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 40,8, H 3,4, N 9,5

Stwierdzono: C 41,0, H 3,5, N 9,7.

Przykład XII. 21 g roztworu zawierającego 83,3% wagowych fosforynu dwu/3-metylo-4-nitrofenylu/ (0,05 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazynę (3,4 g, 0,0167 mola) rozpuszcza się w 100 ml acetonitrylu i ogrzewa do temperatury 70°C w ciągu 1 godziny.

Acetonitryl odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszcza w 50 ml acetonu zawierającego 1 ml wody i miesza w temperaturze pokojowej, otrzymując 4,3 g (30% wydajności teoretycznej) kryształów zidentyfikowanych jako nitryl N-[0-/3-metylo-4-nitrofenylo/fosfonometylo]glicyny o temperaturze topnienia 181–182°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 42,1, H 4,2, N 14,7

Stwierdzono: C 42,2, H 4,3, N 14,7.

Przykład XIII. Fosforyn dwu/o-chlorofenylu/ (19,5 g, 80% wagowych, 0,05 mola) dodaje się do 50 ml roztworu 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (3,4 g, 0,0164 mola) w acetonitrylu i ogrzewa się do temperatury 70°C w ciągu 2 godzin. Porcję roztworu reakcyjnego o objętości 15 ml zatęża się i rozpuszcza w acetonie (50 ml) i wodzie (1 ml), a następnie miesza się przez okres nocy, w wyniku czego tworzą się substancje stałe.

Substancje stałe odsącza się, przemywa acetonem i suszy otrzymując 3,2 g (82% wydajności teoretycznej) produktu zidentyfikowanego jako nitryl N-/0-o-chlorofenylu/fosfonometylo]glicyny o temperaturze topnienia 170–171°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 41,5, H 3,9, N 10,8

Stwierdzono: C 41,4, H 3,9, N 10,7.

Przykład XIV. 1,9 g (0,01 mola) kwasu p-toluenosulfonowego w 100 ml benzenu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną usuwając wodę drogą azeotropowania z benzenem. Roztwór benzenowy dodaje się do 100 ml roztworu nitrylu N-/0,0-dwu/ufenylu/fosfonometylo]glicyny w benzenie i chlorku metylenu (50:50% objętościowych). Podczas mieszania mieszaniny w temperaturze pokojowej w ciągu 1 minuty zachodzi kryształizacja. Otrzymaną zawiesinę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu nocy i odsącza substancję stałą białej barwy (4,38 g, 92,4% wydajności teoretycznej), zidentyfikowaną jako sól kwa-

su dwufenylo-*a*-cyjanometyloamino/metylofosfono-*para*-*p*-toluenosulfonowego nitrylu N-/0,0-dwufenylo-fosfonometylo/glicyny o temperaturze topnienia 152–153°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 55,7, H 4,9, N 5,9

Stwierdzono: C 55,4, H 4,9, N 5,7.

Przykład XV. Roztwór kwasu *p*-chlorobenzenosulfonowego (1,92 g, 0,01 mola) w chloroformie dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g 0,01 mola) w chloroformie. Po 10 minutach mieszania mieszaniny rozpoczyna się krystalizacja. Zawieszinę miesza się w ciągu nocy, odsącza substancje stałe i przemywa je chloroformem otrzymując 4,0 g (81% wydajności teoretycznej) stałego produktu o białej barwie i temperaturze topnienia 149–151°C, zidentyfikowanego jako sól kwasu *p*-chlorobenzenosulfonowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 51,2, H 4,1, N 5,7

Stwierdzono: C 50,7, H 4,1, N 5,7.

Przykład XVI. 20 ml roztworu kwasu trójchlorooctowego (1,63 g, 0,01 mola) w chloroformie dodaje się do 100 ml roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 0,01 mola) w chloroformie i miesza w ciągu nocy w temperaturze pokojowej. Krystalizacja nie zachodzi i rozpuszczalniki odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 3,75 g (80% wydajności teoretycznej) oleju jasnożółtej barwy o wartości $n_D^{25} = 1,5410$, zidentyfikowanego jako sól kwasu trójchlorooctowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 43,9, H 3,5, N 6,0

Stwierdzono: C 43,9, H 3,5, N 5,9.

Przykład XVII. 25 ml roztworu dwuwodzanu kwasu szczawowego (1,26 g, 10 moli) w acetonie dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,02 g, 10 moli) w acetonie. Po 10 minutach z roztworu zaczyna krystalizować sól. Roztwór miesza się w ciągu nocy, chłodzi, odsącza substancje stałe (1,9 g) i przemywa je acetonem. Drugą partię (0,8 g) otrzymuje się zateżając roztwór macierzysty.

Otrzymuje się 2,7 g produktu (69% wydajności teoretycznej) o temperaturze topnienia 165°C (topnienie z rozkładem). Kryształy zidentyfikowano jako sól kwasu szczawowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 52,1, H 4,4, N 7,1

Stwierdzono: C 52,1, H 4,4, N 7,1.

Przykład XVIII. Eterowy roztwór kwasu nadchlorowego dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 10 moli) w chloroformie i eterze. Nadchloran krystalizuje powoli w postaci słupów białej barwy. Substancje stałe, zidentyfikowane jako sól kwasu nadchlorowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny odsącza się i przemywa mieszaniną eteru i chloroformu otrzymując 0,73 g (18% wy-

dajności teoretycznej) produktu o temperaturze topnienia 166–168°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 44,7, H 4,0, N 7,0

Stwierdzono: C 44,8, H 4,0, N 7,0.

Przykład XIX. Roztwór kwasu trójchlorometanofosfonowego (1,99 g, 0,01 mola) w chloroformie i metanolu dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 10 moli) w chloroformie i po 10 minutach dodaje się eter. Kryształy nie tworzą się. Do mieszaniny dodaje się eter naftowy, prawie do momentu osiągnięcia punktu zmętnienia. Po 10 minutach zaczynają się tworzyć kryształy i mieszaninę pozostawia się na okres dodatkowych 10 minut.

Odsącza się dwie partie kryształów otrzymując 2,9 g (58% wydajności teoretycznej) produktu o temperaturze topnienia 145–146°C. Kryształy zidentyfikowano jak sól kwasu trójchlorometanosulfonowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 38,3, H 3,4, N 5,6

Stwierdzono: C 38,3, H 3,5, N 5,6.

Przykład XX. Eterowy roztwór kwasu fluoroborowego dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 10 moli) w chloroformie i eterze, mieszaninę miesza się w ciągu nocy, odsącza substancje stałe, a następnie przemywa je eterem i chloroformem (50:50) otrzymując 1,1 g (28% wydajności teoretycznej) kryształów białej barwy o temperaturze topnienia 156–158°C, zidentyfikowanych jako sól kwasu fluoroborowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 46,2, H 4,1, N 7,2

Stwierdzono: C 46,0, H 4,2, N 7,2.

Przykład XXI. Do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 10 moli) w chloroformie wprowadza się przez bełkotkę gazowy bromowodór i roztwór pozostawia się na okres nocy, w ciągu której wykryształizowuje bromowodorek.

Kryształy odsącza się i przemywa eterem otrzymując 3,0 g (78% wydajności teoretycznej) bromowodorku nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 47,0, H 4,2, N 7,3

Stwierdzono: C 47,1, H 4,3, N 7,4.

Przykład XXII. 2 ml 57% roztworu kwasu jodowodorowego dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 10 moli) w chloroformie. Roztwór zaczyna mętnieć i zmienia barwę na złotą. Ponieważ po upływie 2 godzin nie tworzą się substancje stałe, dodaje się eter do punktu zmętnienia, w wyniku czego rozpoczyna się krystalizacja.

Roztwór miesza się w ciągu dodatkowej 1 godziny i substancje stałe, zidentyfikowane jako sól kwasu jodowodorowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny odsącza się w postaci płytek żółtej barwy, otrzymując 2,4 g (56% wydajno-

ści teoretycznej) produktu o temperaturze topnienia 163–164°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 41,9, H 3,8, I 29,5

Stwierdzono: C 41,8, H 3,8, I 29,3.

Przykład XXIII. Kwas trójfluorooctowy (1,14 g, 10 moli) dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 10 moli) w chloroformie, roztwór miesza się w ciągu nocy i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik otrzymując 4,0 g (96% wydajności teoretycznej) oleju jasnożółtej barwy o wartości $n_D^{25} = 1,5172$, zidentyfikowanego jako sól kwasu trójchlorooctowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Przykład XXIV. Kwas trójfluorometanosulfonowy (1,50 g, 10 moli opary) dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 10 moli) w chloroformie, mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 2 godzin i dodaje eter do punktu zmętnienia, w wyniku czego wykrystalizowuje produkt. Po odstawieniu mieszaniny na okres 1 godziny, substancje stałe odsąca się i przemywa mieszaniną eteru i chloroformu (50%) otrzymując 3,8 g (84% wydajności teoretycznej) produktu o temperaturze topnienia 119–120°C, zidentyfikowanego jako sól kwasu trójfluorometanosulfonowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 42,5, H 3,6, N 6,2

Stwierdzono: C 42,7, H 3,6, N 6,2.

Przykład XXV. Do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (15,1 g, 0,05 mola) w chloroformie dodaje się kwas metanosulfonowy (5,0 g, 0,051 mola) i roztwór miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej.

Strąconą substancję stałą odsąca się, przemywa eterem i suszy otrzymując 15,90 g produktu o temperaturze topnienia 147–150°C, zidentyfikowanego jako sól kwasu metanosulfonowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 44,2, H 4,0, N 6,5, S 7,4

Stwierdzono: C 44,0, H 4,0, N 6,6, S 7,5.

Przykład XXVI. 10 ml roztworu kwasu azotowego (70% wagowych, 0,9 g, 0,01 mola) w eterze dodaje się do roztworu (100 ml) nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 0,01 mola) w chloroformie. Nie pojawia się jakiegokolwiek zmętnienie. Dodaje się dodatkowo eter etylowy, a następnie 20 ml izooktanu, w wyniku czego z roztworu zaczynają krystalizować substancje stałe.

Mieszaninę miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej, odsąca kryształy, przemywa je chloroformem i suszy na powietrzu otrzymując 2,66 g kryształów zidentyfikowanych jako sól kwasu azotowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny o temperaturze topnienia 116–116,5°C. Produkt otrzymuje się z wydajnością wynoszącą 72% wydajności teoretycznej.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 49,32, H 4,42, N 11,5

Stwierdzono: C 49,2, H 4,42, N 11,6.

Przykład XXVII. Do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 0,01 mola) w chloroformie (100 ml) dodaje się 98% roztwór kwasu siarkowego (1,01 g, 0,01 mola) w eterze, a następnie chloroform i mieszaninę miesza się w ciągu 2 godzin.

Odsąca się substancje stałe, przemywa je chloroformem, a następnie eterem i suszy otrzymując 3,9 g (100% wydajności teoretycznej) produktu zidentyfikowanego jako sól kwasu siarkowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny o temperaturze topnienia 151–151,5°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 45,0, H 4,28, S 8,01

Stwierdzono: C 44,90, H 4,27, S 8,05.

Przykład XXVIII. Roztwór kwasu fosforowego (0,01 mola) w eterze dodaje się do roztworu nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny (3,0 g, 0,01 mola) w chloroformie, w wyniku czego roztwór natychmiast mętnieje. Na dnie kolby znajduje się olej.

Po ochłodzeniu dekantuje się rozpuszczalnik, pozostałość odparowuje do sucha i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Stałą substancję (25% wydajności teoretycznej) zidentyfikowano jako sól kwasu fosforowego nitrylu N-/0,0-dwufenylofosfonometylo/glicyny o temperaturze topnienia 74,5–78,5°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 45,0, H 4,5, N 7,0

Stwierdzono: C 44,8, H 4,6, N 7,1.

Przykład XXIX. Fosforyn dwu/2,4,6-trójmetylofenylo/ (17,8 g, 0,05 mola) dodaje się do roztworu (50 ml) 1,3,5-trójcyjanometylosześciodoro-1,3,5-triazyny (3,4 g, 0,0164 mola) w acetonitrylu i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 80°C w ciągu 18 godzin. Otrzymany roztwór czarnej barwy przesącza się i zateża uzyskując olej, którego część (7 g) chromatografuje się na żelu krzemionkowym (450 g) stosując jako eluent mieszaninę 70% cykloheksanu (30% octanu etylu /frakcje o objętości 60 ml).

We frakcjach 28–40 otrzymuje się 1,0 g (14% wydajności teoretycznej) nitrylu N-/0,0-dwu/2,4,6-trójmetylofenylo/fosfonometylo/glicyny o temperaturze topnienia 118–120°C, krystalizującego podczas stania.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 65,27, H 7,04, N 7,25

Stwierdzono: C 65,38, H 7,07, N 7,18.

Przykład XXX. Tiofosforyn dwufenylo/ (8,2 g, 0,0246 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciodoro-1,3,5-triazynę (1,68 g, 0,00823 mola) rozpuszcza się w 50 ml acetonitrylu i ogrzewa do temperatury 60–65°C w ciągu 2 godzin.

Otrzymany olej chromatografuje się na żelu krzemionkowym (450 g) stosując jako eluent mieszaninę 60% cykloheksanu (40% octanu etylu /frakcje o objętości 60 ml). We frakcji 30 otrzymuje się 1,6 g (20% wydajności teoretycznej) nitrylu N-/0,0-dwufenylofiofosfonometylo/glicyny o wartości $n_D^{25} = 1,5847$.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 56,60, H 4,75, N 8,80, S 10,07

Stwierdzono: C 56,40, H 4,80, N 8,73, D 10,26.

Przykład XXXI. 100 ml roztworu fosforynu dwu/2-naftyłu/ (33,5 g, 0,1 mola) o 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (20,4 g, 0,1 mola) w acetonitrylu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, a następnie zateża otrzymując olej barwy czerwono-brązowej. 10 g próbki oczyszcza się drogą wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę 60% cykloheksanu (40% octanu etylu / frakcje o objętości 20 ml).

Frakcje 45—64 łączy się, zateża i otrzymany olej rekrytalizuje z czterochlorku węgla otrzymując 1,1 g nitrylu N-/0,0-dwu/2-naftyłu/fosfonometylo/glicyny w postaci ciała stałego barwy ciemnożółtej o temperaturze topnienia 104—105°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 68,65, H 4,76, N 6,96

Stwierdzono: C 68,58, H 4,79, N 6,92.

Przykład XXXII. Roztwór fosforynu dwu/3-4-metylenodwuoksyfenylu/ (0,05 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (0,0167 mola) w acetonitrylu (75 ml) ogrzewa się mieszając do temperatury 75°C w ciągu 3 godzin, a następnie odstawia na noc w temperaturze pokojowej.

Otrzymany roztwór zateża się otrzymując olej barwy bursztynowej.

Do 100 ml roztworu tego oleju (7,6 g, 0,02 mola) w chloroformie wkrapla się kwas metanosulfonowy (1,92 g, 0,02 mola), miesza się w ciągu 15 minut, dodaje 200 ml eteru i wytrąconą stałą substancję białej barwy rekrytalizuje dwukrotnie z acetonu otrzymując 4,6 g (47% wydajności teoretycznej) soli kwasu metanosulfonowego nitrylu N-/0,0-dwu/3,4-metylenodwuoksyfenylu/fosfonometyloglicyny o temperaturze topnienia 135—136,5°C.

Analiza elementarna:

Obliczono: C 44,45, H 3,94, N 5,76

Stwierdzono: C 44,26, H 3,94, N 5,71,

Roztwór 0—01 mola oleju bursztynowej barwy otrzymanego powyżej w zawierającym wodę acetonie (70 ml) utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 dni.

Roztwór bursztynowej barwy odstawia się w temperaturze pokojowej na okres 1 dnia i odsącza powstałą zawiesinę otrzymując 1,7 g nitrylu N-/0-3,4-metylenodwuoksyfenylu/fosfonometylo/glicyny o temperaturze topnienia 160—161°C.

Przykład XXXIII. Roztwór fosforynu dwu/3,4-dwuochlorofenylu/ (0,04 mola) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (0,013 mola) w acetonitrylu (40 ml) ogrzewa się mieszając do temperatury 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 18 godzin.

Otrzymany roztwór zateża się otrzymując olej, do którego dodaje się zawierający wodę aceton (80 ml) i mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 80 godzin. Otrzymaną zawiesinę przesącza się otrzymując cia-

ło stałe barwy białej, z którego po przemyciu acetonem (50 ml) uzyskuje się 6,3 g (53% wydajności teoretycznej) nitrylu N-/0-3,4-dwuochlorofenylu/fosfonometyloglicyny o temperaturze topnienia 169—170°C.

Przykład XXXIV. Fosforyn dwufenylu (234 g, 1,0 mola) dodaje się do roztworu 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazyny (68 g, 0,333 mola) w acetonitrylu (300 ml) i ogrzewa do temperatury 75—82°C w ciągu 3 godzin.

Roztwór oziębia się i zateża pod próżnią uzyskując czarny olej, który głównie stanowi produkt przykładu V. Próbki tego oleju (101 g) osadza się na żelu krzemionkowym (który rozpuszczono w chloroformie, dodano więcej żelu krzemionkowego i odparowano rozpuszczalnik) ten materiał podaje się chromatografowaniu na żelu krzemionkowym (1,1 kg), eluuje chloroformem (frakcje 1—litrowe). Frakcje 13—14 łączy się, zateża i rekrytalizuje z mieszaniny dwuchlorometan-cykloheksan uzyskując 51 g nitrylu N-/0,0-dwuufenylu-fosfonometylo/glicyny.

Przykład XXXV. Fosforyn dwufenylu (33,43 g, 0,1 mola, 70% czystości) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazynę (6,73 g, 0,033 mola) miesza się w kolbie i ogrzewa do temperatury 100°C (na łaźni olejowej). Po 40 minutach reakcja jest zakończona (analiza NMR).

Surową mieszaninę reakcyjną hydrolizuje się przez dodanie 150 ml 2n HCl i ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16 godzin.

Otrzymany produkt ekstrahuje się chloroformem (w celu usunięcia fenolu) dwukrotnie, odsącza się wodną warstwę i odparowuje do suchości uzyskując stały produkt o barwie ciemno pomarańczowej, który rozpuszcza się w 60 ml wody i oziębia do 0°C. Otrzymane kryształy zbiera się i suszy na powietrzu uzyskując 10,7 g N-fosfonometyloglicyny (analiza: 95% czystości).

Dodatkowe porcje wyosabnia się przez odparowanie i dodanie etanolu. Wszystkie te produkty zawierają zmienne ilości chlorku amonu i kwasu amino-metylo-fosfonowego. Ługi macierzyste z powyższych krystalizacji zawierają głównie kwas fosforowy (4,4 g).

Przykład XXXV. Fosforyn dwu/p-metoksifenylu/ (30,82 g, 0,1 mola), (czystość 95,5%) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazynę (6,81 g, 0,0333 mola) miesza się i mieszając ogrzewa do 100°C. Po 15 minutach całą sześciowodorotriazynę rozpuszcza się w fosforynie, podwielokrotnie wykazano, że reakcja przebiega w około 50%.

Mieszaninę ogrzewa się przez następne 15 minut, a następnie hydrolizuje i przerabia jak opisano w przykładzie XXXV. Pierwsza porcja 10,1 g (sucha) NMR wykazuje czystą N-fosfonometyloglicynę. Dalszych porcji nie można otrzymać w czystej postaci. NMR cieczy macierzystej wykazuje kompleks mieszaniny.

Przykład XXXVII. Fosforyn dwu/p-chlorofenylu/ (19,6 g, 0,05 mola, 78% czystość) i 1,3,5-trójcyjanometylosześciowodoro-1,3,5-triazynę (3,41 g, 0,0167 mola) miesza się w temperaturze poko-

jowej (nie egzoterm). Mieszaninę ogrzewa się do 100°C w ciągu 20 minut (NMR pod wielokrotnie wykazywał zakończenie reakcji).

Postępując i prowadząc hydrolizę jak w przykładzie XXXV wydziela się 4,8 g N-fosfonometyloglicyny (1-a porcja 56%). Druga porcja 0,44 g stanowiła NH_4Cl .

Analiza NMR roztworu macierzystego wykazuje kompleksowo, że warunki hydrolizy były zbyt ostre dla uzyskania najlepszej wydajności.

Stwierdzenie, że dwuestry można otrzymywać z wysoką wydajnością przez reakcję dwuarylofosforynu z 1,3,5-trójcyjanometylosześciodoro-1,3,5-triazyną bez udziału katalizatora było bardzo zaskakujące w świetle opisu patentowego St. Zjedn. Amer. nr 3 923 877. Opisane jest tam stosowanie kwaśnych katalizatorów takich jak wodorohalogenki, kwas Lewisa, bezwodniki kwasów karboksylowych lub halogenki kwasowe. Zgodnie z jednym przykładem tego opisu, otrzymano tylko 6,12% wydajności teoretycznej nitrylu estru dwuetylowego N-fosfonometyloglicyny w wyniku reakcji roztworem dwuetylo-fosforynu i 1,3,5-trójcyjanometylosześciodoro-1,3,5-triazyny nasyczonej chlorowodem.

W przeciwieństwie do tych niskich wydajności, obecnie opisany proces charakteryzuje się wydajnością nitrylu estru dwuarylowego N-fosfonometyloglicyny 45—100%. Zadziwiające, że gdy przykład opisu nr 3 923 877 przeprowadza się z ilościami stechiometrycznymi i bez stosowania chlorowodoru jako katalizatora, nie można stwierdzić żadnej reakcji w temperaturze 40°C, a nawet po 24 godzinach w temperaturze 100°C. Taki sam negatywny wynik uzyskuje się gdy przykład prowadzi się jak wyżej (bez katalizatora kwasowego) stosując acetonitryl jako rozpuszczalnik dla reagentów i prowadząc reakcję w ciągu 24 godzin w 100°C.

W innym doświadczeniu prowadzonym jak w przykładzie cytowanego opisu lecz stosując chlo-

roform jako rozpuszczalnik dla reagentów, nie obserwuje się reakcji ani w 40 ani w 100°C.

Gdy zastosowano katalizator w rodzaju podanego w przykładzie opisu St. Zjedn. Amer. nr 3 923 877 w reakcji dwuarylo-fosforynu, tj. dwufenylo-fosforynu z 1,3,5-trójcyjanometylosześciodoro-1,3,5-triazyną w obecności chlorowodoru uzyskano wydajność dwuestru tylko 15% w porównaniu do 75% wydajności uzyskanej w przykładzie V. Ten wynik ilustruje, że istnieją znaczne różnice obecnie niewytłumaczalne pomiędzy reakcjami dwuarkilo-fosforynu i dwuarylofosforynu z 1,3,5-trójcyjanometylosześciodoro-1,3,5-triazyną.

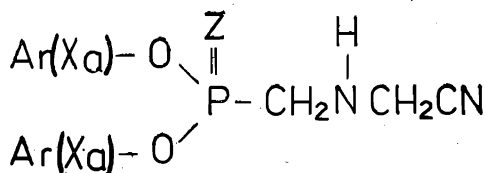
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych dwuestrów o wzorze 1, w którym Ar oznacza aryl taki jak fenyl, naftyl lub dwufenylil, a każdy jest podstawnikiem arylu takim jak chlorowiec, alkil zawierający 1—4 atomów węgla, grupa alkoksy i alkiolotio zawierające 1—3 atomów węgla, alkoksykarbonylowa o 2—3 atomach węgla, metylenodwukso, cyjanowa, trójfluorometylowa lub nitrowa, Z oznacza atom tlenu lub siarki, a natomiast oznacza liczbę całkowitą 0—3, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji dwuarylofosforyn o wzorze ogólnym 2, w którym X, Z i a mają powyższe znaczenie z 1,3,5-trójcyjanometylosześciodoro-1,3,5-triazyną.

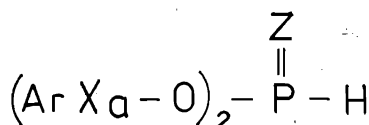
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 25—110°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fosforyn i triazynę poddaje się reakcji w obecności obojętnego rozpuszczalnika.

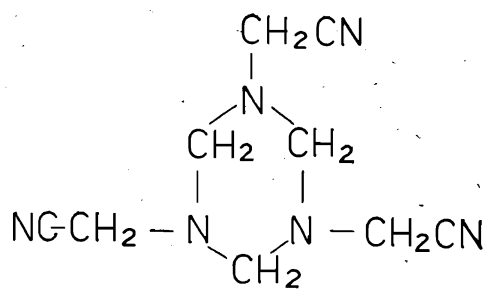
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dwuarylofosforyn stosuje się dwufenylofosforyn, dwu-/m-chlorofenylo-/fosforyn, dwu-/p-metoksyfenylo-/fosforyn, dwu-/3,4-dwumetylofenylo-/fosforyn lub dwu-/p-fluorofenylo-/fosforyn.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3