

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

202 876 B

(21) A bejelentés száma: 1253/88
(22) A bejelentés napja: 1988.03.16.
(30) Elsőbbségi adatok:
027 234 1987.03.18. US

(51) Int. Cl.⁵

C 07 F 9/20

(40) A közzététel napja: 1989.08.28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1991.04.29. SZKV 91/04

(72) Feltalálók:

Fahmy, Muhamed Abdel Hamid, Wilmington,
Delaware (US)
Sanborn, James Russell, Newark, Delaware (US)

(73) Szabadalmaz:

Shell Internationale Research
Maatschappij B.V., Hága (NL)

(54)

Eljárás szerves tiofoszforil-dikloridok előállítására

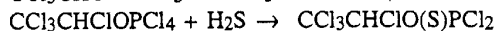
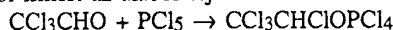
(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás RCHClOP(S)Cl_2 általános képletű tiofoszforil-dikloridok előállítására, ahol R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, vagy 1–6 szénatomos halogén-alkil-csoport, oly módon, hogy egy RCHO általános képletű vegyületet, ahol R jelentése a fenti, az RCHO általános képletű vegyülethez viszonyítva legalább ekvimoláris mennyiségű PCl_3 -dal és kén-monokloriddal, -30 és 40°C közötti hőmérsékleten, katalitikus mennyiségű, az RCHO általános képletű vegyülethez viszonyított 0,1–5 mól% kloridion és adott esetben inert szerves oldószer jelenlétében reagáltatnak.

A leírás terjedelme: 4 oldal

HU 202 876 B

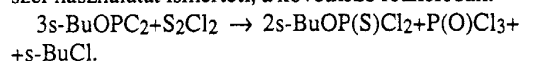
A találmány tárgya eljárás tiofoszforil-dikloridok előállítására. Az EP-A-160,344 számú szabadalmi leírásból ismert az alábbi eljárás:



A reakcióvázlat csupán a kívánt intermediert és a reakció végtermékeit tartalmazza. A 123 096 számú német demokratikus köztársaság-beli szabadalmi leírás ugyanezt az eljárást ismerteti, azzal a különbséggel, hogy a klorálon (CCl_3CHO) kívül más aldehidekre is kiterjeszti. V.M. Schnell, G. Erfurt és H. Zinner a J. Prakt. Chemie, 319 (1977) 723–726. o. helyen szintén tárgyalja a reakciót, a következőképpen:

$$\text{RCHO} + \text{PCl}_5 \xrightarrow{\text{H}_2\text{S}} \text{RCHClOPCl}_4 \xrightarrow{\text{S}} \text{RCHClO(S)PCl}_2$$
 ahol R jelentése polihalogénezett alkilcsoport, előnyösen CCl_3 és CHCl_2 -csoport. Az ezekben az eljárásokban ismertett eljárás hátránya a H_2S , mint kénzőszer használata, mivel a H_2S rendkívül mérgező, az esetleg szükséges szállításhoz és a kezelésénél rendkívüli elővigyázatosságot igényel. További hátránya ennek az eljárásnak, hogy PCl_5 -ot kell hozzá használni, amely szilárd anyag, és általában magas hőmérséklet szükséges az oldatban tartásához.

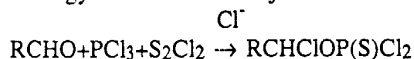
G. Schrader a német szövetségi köztársaság-beli 1 161 556 számú szabadalmi leírásban (1964) és az Organic Phosphorus Compounds, 7 (1976), G. Kosolapoff és L. Maier kiadás, 504. o. a kén-monoklorid mint kénzőszer használatát ismerteti, a következő reakcióban:



A jelen találmány tárgya eljárás RCHClO(S)Cl_2 általános képletű tiofoszforil-dikloridok előállítására, ahol

R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy 1–6 szénatomos halogén-alkil-csoport, oly módon, hogy egy RCHO általános képletű vegyületet, ahol R jelentése az előbbi, az RCHO általános képletű vegyülethez viszonyítva legalább ekvimoláris mennyiségű PCl_3 -dal és kén-monokloriddal, -30 és 40 °C közötti hőmérsékleten, katalitikus mennyiségű, az RCHO általános képletű vegyülethez viszonyított 0,1–5 mól% kloridion és adott esetben inert szerves oldószer jelenlétében reagáltatunk.

A legegyszerűbb formájában az eljárást a következő reakcióegyenlettel ábrázolhatjuk:



ahol R jelentése a fenti. A kén-monoklorid biztonságosabb kénzőszer, mint a H_2S .

A találmány szerinti eljárást végezhetjük atmoszférikus nyomáson is, de előnyösen N_2 atmoszférában végezzük, hogy kizárjuk a nedvesség jelenlétét és csökkentjük a nemkívánatos mellékreakciók lehetőségét.

Az eljárást bármely olyan reaktorban elvégezhetjük, amely a reakció körülményei között a reagensekkel szemben inert felületű. Ilyen inert reaktorbélő vagy szerkezeti anyag többek között az üveg és bármely általában inaktív fém, például a rozsdamentes acél. A reagenseknek a reaktorba adagolási sorrendje nem kri-

tikus, vagyis mindhárom reagenst adagolhatjuk egyszerre és mindhárom reagens egyidejűleg is jelen lehet a reakciótérben. Előnyös azonban, ha az RCHO képletű vegyületet adagoljuk a többi, folyadékfázisú reagenshez és a katalizátorhoz. Először a PCl_3 -ot és a kén-monokloridot adjuk a reakciótérbe, és ezután fokozatosan adagoljuk az RCHO képletű vegyületet a reakcióelegyhez, hogy ezáltal csökkentjük a reakció által okozott hőfejlődés sebességét.

Nem szükséges a kénzőszer visszatartása a többi reagens reakciója alatt, ahogy azt a fenti említett korábbi publikációkban ismertett többlépcsős reakcióban tették.

Általában a reakció jól elvégezhető -30 és +40 °C közötti hőmérséklettartományban. Alacsonyabb hőmérsékletet egyrészt nehéz elérni, másrészt nem jár semmi előnnyel. Magasabb hőmérsékleten nemkívánatos mellékreakciók játszódhatnak le ami csökkentheti a kívánt tiofoszforil-dikloridok kitermelését. Az előnyös hőmérséklettartomány -20 és +25 °C között van.

A PCl_3 reagens szolgáltathatja azt a folyadék fázist amelyben a reakció lejátszódik, mivel a többi reagens oldódik a PCl_3 -ban. Az RCHO képletű vegyülethez viszonyítva legalább ekvimoláris mennyiségű PCl_3 -at és kén-monokloridot alkalmazunk a reakcióban.

PCl_3 és kén-monoklorid feleslegben is alkalmazható. Kívánt esetben azonban jelen lehet a reakcióban a reagenseket oldó valamely inert szerves oldószer is. Ilyen szerves oldószerként aprotikus oldószert, például diklór-metánt, kloroformot, szén-tetrakloridot, toluolt vagy benzolt alkalmazunk. A reakció elősegítése érdekében a reakció alatt a folyadék fázist kevertethetjük. Előnyösen olyan oldószert választunk, amelyben a reakció-termék, a tiofoszforil-diklorid is oldódik.

A reakciót vízmentes körülmények között végezzük, vagyis ügyelünk arra, hogy a vizet a reaktortól és a reagensektől távol tartsuk, így a minimálisra csökkenthetők a nemkívánatos mellékreakciók. Az RCHO képletű vegyületben az R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy 1–6 szénatomos halogénezett alkilcsoport, előnyös jelentése 1–6 szénatomos klórozott alkilcsoport.

Meglepő módon a reagáló RCHO vegyület aldehides szénatomja csak egy klóratommal szubsztituálódik (és így RCH-ClO -vá alakul a reakciótermékben), nem pedig két klóratommal, ahogyan az aldehid/ PCl_5 reakciót Nikolenco és Popov a J. Gen. Chem., USSR 32, 29 (1962) helyen tárgyalja, és ahol a melléktermékként HCl keletkezik.

Az R legegyszerűbb jelentése CCl_3 -csoport, ekkor a reagáló anyag a CCl_3CHO vagyis a klorál. R jelentésére további példa többek között a $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -, a CHCl_2 - és a CH_3CH_2 -csoport.

A kén-monoklorid reagens szolgáltatja a SCl reaktív csoportot, de ezt a reagenst általában dimerként, S_2Cl_2 -ként adjuk a reakcióhoz. Ez utóbbit ClSSCl -ként is felírhatjuk. A kén-monokloridot tehát az említett dimer formában adagolhatjuk, itt a klóratom és a kénatom sztöchiometrikus arányban van jelen. A kén-monokloridot azonban in situ is előállíthatjuk, úgy, hogy klór- szulfánt adagolunk, amelyben a kén feles-

legben szerepelhet, és amelyet a $\text{ClS}(\text{S}_n)\text{SCI}$ képlettel írhatunk le – a képletben n jelentése egész szám, S_n a sztöchiometriai felesleget jelenti.

A kloridion katalizátort valamilyen klorid-tartalmú vegyület szolgáltatja, például kvaterner ammónium-klorid, kvaterner foszfónium-klorid, kvaterner szulfónium-klorid, valamint ciklusos vagy aciklusos polietilén-oxi-éter-klorid sókomplexek vagy ezek keveréke. Gazdaságossági okokból, előnyös katalizátor a benzil-tributil-ammónium-klorid.

A klorid-tartalmú vegyület szerepe csak az, hogy a reakcióhoz kloridiont adjon, egyébként nem vesz részt a reakcióban.

A kloridion mennyisége előnyösen az RCHO képletű vegyülethez viszonyítva 0,1–5 mól%, de 10 mól% vagy annál több is lehet. Az előállított tiofoszforil-diklorid $[\text{RCHClO}(\text{S})\text{PCl}_2]$ inszekticid tulajdonságokkal rendelkezik, és intermediéreként is használható más inszekticidok előállításához. Ekkor alkohollal, fenollal, tiofenollal vagy merkaptánnal reagáltatják, ahogy azt a német demokratikus köztársaságbeli 107 581 és 123 096 számú szabadalmi leírás is tárgyalja. A találmány szerinti eljárással a tiofoszforil-dikloridok közül előnyösen a $\text{CCl}_3\text{CHClO}(\text{S})\text{PCl}_2$ -t állítjuk elő, és azt etanollal reagáltatjuk tovább, így O,O -dietyl- O -(1,2,2,2-tetraklór-etil)-tiofoszfátot állítunk elő, az EP-A-160 344 számú szabadalmi leírás szerint.

A találmány jobb megértése érdekében néhány példát ismertetünk. A példákban a % tömeg%-ot jelent, kivéve ha másként adjuk meg.

1. példa

100 ml-es, háromnyakú, keverővel ellátott üveglombikba nitrogénáram alatt 23,6 g (0,17 mól) PCl_3 -ot és 8,1 g (0,06 mól) kén-monokloridot helyezünk és a lombikot -5°C -ra hűtjük. Ekkor a lombikba adagolunk 0,47 g (0,0015 mól) benzil-tributil-ammónium-kloridot, és csepegtetve, mintegy 2 perc alatt 4,48 g (0,03 mól) klorált, amelyet előzőleg H_2SO_4 -ról ledesztilláltunk. A reakcióelegyet -5°C -on öt-hat órán át kevertetjük, majd hexánnal hígítjuk. A kapott oldatot szűrjük és vákuumban sűrítjük. A folyékony maradékot újra hígítjuk hexánnal, szűrjük, és a szűrletet vákuumban sűrítjük: sárga folyadékot kapunk. A folyadékot Kugelrohr készülékben desztilláljuk (75°C , 4 Pa), sárga folyadékot nyerünk ki, amely lényegében $\text{CCl}_3\text{CHClO}(\text{S})\text{PCl}_2$, amint azt az NMR és a gázkromatográfhoz kapcsolt tömspektrográffal végzett vizsgálatok is igazolják.

NMR(CDCl_3), 6,65 (d, 1H, $J=14$)

2. példa

170 ml CH_2Cl_2 -dal készített 2 mólos PCl_3 oldathoz nitrogénáramban, -10°C -on, keverés közben hozzáadunk 1,8 g (0,006 mól) benzil-tributil-ammónium-kloridot és 15,68 g (0,116 mól) kén-monokloridot.

Ehhez a reakcióelegyhez cseppenként mintegy 1 perc alatt 5 g (0,058 mól) pivalin-aldehidet adagolunk. A reakcióelegy keverését -5°C -on további 18 órán keresztül folytatjuk. A kapott oldatot vákuumban besűrítjük és a folyékony maradékot hexánnal hígítjuk, majd szűrjük.

A szűrletet vákuumban koncentrálnak, és a kapott maradékot Kugelrohr készülékben desztilláljuk (50°C , 4 Pa). Sárga olajat kapunk, amelynek képlete $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CHClO}(\text{S})\text{PCl}_2$, amint azt az NMR spektrum adatai is igazolják.

5 NMR (CDCl_3), 6,12 (d, 1H, $J=14$), 1,10 (s, 9H).

3. példa

1 literes, 3 nyakú, mechanikai keverővel, adagolótól-csérrel, hőmérővel és nitrogén-bevezetővel ellátott lombikba 250 ml CH_2Cl_2 -dal készített 2,0 mólos PCl_3 -oldatot (0,5 mól PCl_3), 23,2 g (0,17 mól) kén-monokloridot és 2,69 g (0,0086 mól) benzil-tributil-ammónium-kloridot helyezünk. A keveréket -5°C -ra hűtjük és csepegtetve, mintegy 1 perc alatt 5 g (0,086 mól) propionaldehidet adunk hozzá. A kapott oldatot -10°C -on éjszakán át kevertetjük, majd vákuumban besűrítjük, hexánnal hígítjuk és szűrjük. A szűrletet besűrítjük és Kugelrohr készülékben desztilláljuk (0,15 Hgmm, 20 Pa). Sárga folyadékot nyerünk ki, amely az NMR tanúsága szerint a kívánt vegyület, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClO}(\text{S})\text{PCl}_2$.

20 NMR (CDCl_3), 6,35 (dt, 1H, $J=14$, $J=5$), 2,18 (m, 2H), 1,12 (t, 3H, $J=7$) f.p. $75-80^\circ\text{C}$.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

25 1. Eljárás $\text{RCHClO}(\text{S})\text{PCl}_2$ általános képletű tiofoszforil-dikloridok előállítására, ahol R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, vagy 1–6 szénatomos halogén-alkil-csoport,

30 azzal jellemezve, hogy egy RCHO általános képletű vegyületet, ahol R jelentése a tárgyi kör szerinti, az RCHO általános képletű vegyülethez viszonyítva legalább ekvimoláris mennyiségű PCl_3 -dal és kén-monokloriddal, -30 és 40°C közötti hőmérsékleten, katalitikus mennyiségű, az RCHO általános képletű vegyülethez viszonyított 0,1–5 mól% kloridion és adott esetben inert szerves oldószer jelenlétében reagáltatunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az RCHO képletű vegyületet adagoljuk a folyadékfázisú többi reagenshez és katalizátorhoz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót az egyik reagensben, a PCl_3 -ban, mint oldószerben végezzük.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót inert szerves oldószerben végezzük.

45 5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kloridion forrásként egy $\text{R}^1(\text{R}^2)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ általános képletű vegyületet – ahol

50 R^1 jelentése benzolcsoport, R^2 jelentése 3–6 szénatomos alkilcsoport – alkalmazunk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy kiindulási anyagként olyan RCHO vegyületet alkalmazunk, amelynek képletében R jelentése 1–6 szénatomos klórozott alkilcsoport.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy kiindulási anyagként olyan RCHO vegyületet alkalmazunk, amelynek képletében R jelentése CCl_3 .