

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69518

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,23/03

Zgłoszono: 4.VII.1967 (P 121 513)

Pierwszeństwo: 5.VII.1966 Szwajcaria

MKP C07f 9/16

Opublikowano: 25.06.1974

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania heterocyklicznych estrów kwasów tiofosforowych i tiofosfonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania heterocyklicznych estrów kwasów tiofosforowych i tiofosfonowych.

Z wielu opisów patentowych znana jest reakcja kwasu tiofosforowego z aldehydem mrówkowym i związkiem azotowym, przebiegająca jednoetapowo według schematu 1. Jeżeli w poddawanych tej reakcji związkach azotowych, takich jak aminy, amidy, laktamy lub pochodne mocznika, atom azotu jest bardziej zasadowy niż drugi składnik reagujący z kwasem tiofosforowym, wówczas reakcja przebiega bez specjalnego środka kondensującego.

Znany jest również sposób wytwarzania podobnych heterocyklicznych estrów kwasu tiofosforowego i tiofosfonowego, wychodząc z estrów mocnych kwasów pochodnych N-hydroksymetylowych tych związków heterocyklicznych. Reakcja ta przebiega wielostopniowo według schematu 2. We wzorach występujących w schematach 1 i 2 X oznacza atom tlenu lub siarki, Y oznacza resztę mocnego kwasu, zwłaszcza chlorowca, taki jak chlor lub brom, a Het oznacza grupę heterocykliczną.

W tej wielostopniowej reakcji, zwłaszcza w celu przygotowania pochodnej N-chlorowcometylowej, trzeba stosować środki chlorowcujące, na przykład chlorek tionylu, tróchlorok fosforu, tlenochlorek fosforu, pięciochlorek fosforu lub trójbromek fosforu, a więc związki silnie agresywne, którymi manipulacja jest bardzo uciążliwa. Pochodne N-chlorowcometylowe są przeważnie nietrwałe, co utrudnia ich oczyszczanie

2

przez destylację i sprawia trudności przy ich przechowywaniu. Poza tym związki te atakują skórę i błony śluzowe.

Sposób według wynalazku nie ma tych wad. Umożliwia on wytwarzanie heterocyklicznych estrów kwasów tiofosforowych i tiofosfonowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza niższy rodnik alkilowy, rodnik fenyłowy lub niższą grupę alkoksylową, ewentualnie podstawioną chlorowcem lub niższą grupę alkoksylową, R_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony chlorowcem lub niższą grupą alkoksylową, X oznacza tlen lub siarkę, a Het oznacza grupę 3-hydro-1,2,3-benzotriazyn-4-onu z wolną wartością w pozycji 3 lub resztę pięcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego, ewentualnie skondensowanego, zawierającego w pierścieniu do 2 atomów azotu i ewentualnie inny heteroatom, grupę $-\text{CO}-$ lub $-\text{CS}-$ sąsiadującą z atomem azotu, przy którym znajduje się kwasowy atom wodoru, przy czym w pierścieniu występuje wiązanie podwójne, lub też oznacza resztę pięcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego skondensowanego, zawierającego w pierścieniu grupę NH , sąsiadujące z nią 2 grupy $-\text{CO}-$ lub po jednej grupie $-\text{CO}-$ oraz $-\text{SO}_2-$ przy czym w pierścieniu występuje wiązanie podwójne, a wymienione reszty heterocykliczne mogą być ewentualnie podstawione.

Według wynalazku związki te otrzymuje się przez kondensację kwasów tiofosforowych lub tiofosfonowych o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 oraz X mają wyżej podane znaczenie, ze związkami heterocyk-

licznymi o ogólnym wzorze 3, w którym Het ma znaczenie podane w odniesieniu do wzoru 1, zaś H oznacza kwasowy atom wodoru związany z atomem azotu w pierścieniu i przez kondensację z aldehydem mrówkowym lub z pochodnymi N-hydroksymetylowymi, utworzonymi uprzednio ze związków heterocyklicznych o wzorze 3 i z aldehydu mrówkowego. Cechą tego sposobu jest to, że kondensację prowadzi się w roztworze wodnym mocnego kwasu mineralnego, który w warunkach reakcji nie działa utleniająco. Proces prowadzi się w temperaturze 15–60°C, korzystnie w temperaturze 20–45°C, na przykład przez dodawanie lub wkraplanie składników reakcji do wodnego roztworu kwasu mineralnego.

Jako wodny roztwór mocnych kwasów, które w warunkach reakcji nie działają utleniająco, zgodnie z wynalazkiem stosuje się na przykład 60–98%, korzystnie 70–90% roztwór wodny kwasu siarkowego, 25–45%, korzystnie 30–40% roztwór wodny kwasu solnego, 40–65%, korzystnie 45–55% roztwór wodny kwasu bromowodorowego itp., lub mieszaniny tych kwasów.

Związki heterocykliczne o ogólnym wzorze 3 mogą mieć jeden lub kilka podstawników, takich jak atomy chloru lub bromu, grupy nitrowe, niższe rodniki alkilowe, niższe grupy alkoksylowe, alkenyloksylowe, a zwłaszcza aliloksylowe, alkoksyalikilowe, alkoksyaloksylo-
wowe, tioalkilowe, tioalkenilowe, zwłaszcza tioalilowe lub tioalkoksyalikilowe, reszty fenyłowe oraz ewentualnie chlorofenyłowe. Jako niższe grupy alkilowe, alkoksylowe, alkoksyalikilowe, alkoksyaloksylo-
wowe, i tioalkoksyalikilowe rozumie się tu grupy o 1–5 atomach węgla, a jako niższe grupy alkenyloksylowe i tioalkenylowe rozumie się reszty, które zawierają korzystnie 2, lecz nie więcej niż 4 atomów węgla.

Jako niższe rodniki alkilowe i alkoksylowe R₁ oraz R₂ bierze się pod uwagę reszty o 1–4 atomach, korzystnie o 1–2 atomach węgla.

Ponieważ związki heterocykliczne o wzorze 3 z uwagi na ich kwasowy charakter nie są wcale lub są tylko niewiele bardziej zasadowe niż użyte jako drugi składnik reakcji kwasy tiofosforowe i tiofosfonowe o ogólnym wzorze 2, przeto samorzutna reakcja według schematu 1 nie zachodzi. Z tych względów jest faktem nieoczekiwanym, że za pomocą jednostopniowej reakcji w środowisku wodnym można wytwarzać estry tiofosforowe i tiofosfonowe o wzorze 1, jeżeli reakcję prowadzi się w wodnym roztworze mocnego kwasu, który w warunkach reakcji nie działa utleniająco. Sposób według wynalazku umożliwia więc uniknięcie szczególnie uciążliwego etapu wstępnego wytwarzania pochodnej N-chlorowcometylowej.

W sposobie według wynalazku jako związki o pięcioczłonowych pierścieniach heterocyklicznych, ewentualnie skondensowanych, ewentualnie podstawionych, zawierających w pierścieniu jeden lub dwa atomy azotu i ewentualnie inny heteroatom, grupę —CO— lub —CS— sąsiadującą z atomem azotu mającym kwasowy atom wodoru oraz wiązanie podwójne, stosuje się benzoksazolony i benzoksazolotiony, na przykład 2-benzoksazon, 5-chloro-2-benzoksazon, 6-chloro-2-benzoksazon, 5,6-dwuchloro-2-benzoksazon, 6-bromo-2-benzoksazon, 5-metylo-2-benzoksazon, 5-nitro-2-benzoksazon, 2-benzoksazolotion i 5-chloro-2-benzoksazolotion oraz benzotiazolony i benzotiazolotiony, na przykład 2-benzotiazolon, 2-benzotiazolotion lub 3-ben-

zoizotiazolon, jak również 1,3,4-oksadiazolony i 1,3,4-oksadiazolotiony, na przykład 4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-metylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-etylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-propylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-izopropylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-metoksymetylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-metylotiometylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-fenilo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-propylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-on, 2-metylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-tion, 2-etylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-tion, 2-propylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-tion, 2-izopropylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-tion i 2-fenilo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-tion, a także 1,3,4-tiadiazolony i 1,3,4-tiadiazolotiony, na przykład 2-fenilo-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-fenilo-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-fenilo-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-tion, 2-metylo-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-tion, 2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-propoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-izopropoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-butoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-izobutoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-II-rzęd.butoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-aliloksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-(2'-metoksyetoksy)-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-(2'-etoksy-etoksy)-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-(2'-izopropoksyetoksy)-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-chloro-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-bromo-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-tion, 2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-tion, 2-izopropoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-tion, 2-metylotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-etylotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-izopropylotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-allilotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-(2'-metoksyetylotio)-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-(2'-etoksyetylotio)-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on, 2-(2'-izopropoksyetylotio)-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on oraz 2-metylotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-tion.

Jako skondensowane i ewentualnie podstawione, pięcioczłonowe pierścienie heterocykliczne, mające w pierścieniu grupę —NH—, dwie sąsiadujące z nią grupy —CO— lub po jednej grupie —CO— oraz —SO₂—, jak również mające w pierścieniu wiązanie podwójne, stosuje się cykliczne imidy kwasowe, na przykład imid kwasu ftalowego, 1,1-dwutlenek-3-hydro-1,2-benzizotiazolo-3-onu oraz pochodne N-hydroksymetylowe związków wymienionych w tym i w poprzednim ustępie.

Jako kwasy tiofosforowe i tiofosfonowe o wzorze 2 stosuje się następujące kwasy: kwas O,O-dwumetylotiofosforowy, O,O-dwumetylodwutiofosforowy, O,O-dwumetylodwutiofosforowy, O,O-bis-(2-metoksyetylo)-dwutiofosforowy, O,O-bis-(2-chloroetylo)-dwutiofosforowy, O-metylo-O-etylotiofosforowy, O-metylo-O-izopropylo-dwutiofosforowy, O,O-izopropylo-dwutiofosforowy, O-metylometylodwutiofosforowy, O-etylometylodwutiofosforowy, O-metyloetylodwutiofosforowy, O-etyloetylodwutiofosforowy, O-metylofenylo-dwutiofosforowy i kwas O-etylofenylo-dwutiofosforowy. Kwasy te mogą być stosowane również w postaci soli, na przykład soli metali alkalicznych lub soli amonowych.

W procesie według wynalazku aldehyd mrówkowy może być stosowany jako roztwór wodny lub w postaci paraformaldehydu. Stężenie wodnego roztworu aldehydu mrówkowego może być dowolne. Dla przebiegu reakcji istotne znaczenie ma tylko to, aby woda znajdująca się w mieszaninie reakcyjnej zawierała kwas

mineralny w stężeniu wyższym od podanego wyżej stężenia minimalnego, mianowicie co najmniej 60% kwasu siarkowego, 30% kwasu solnego lub 40% wagowych kwasu bromowodorowego.

Heterocykliczne estry kwasów tiofosforowych i tiofosfonowych o wzorze 1, otrzymywane sposobem według wynalazku, są przeważnie związkami znanymi i mają duże znaczenie w dziedzinie zwalczania szkodników.

Sposób według wynalazku jest bliżej opisany w podanych niżej przykładach, w których o ile inaczej nie zaznaczono, części oznaczają części wagowe. Stosowany w przykładach I—VI, IX — XVI i XVIII stężony kwas siarkowy jest kwasem o stężeniu 80—98% wagowych.

Przykład I. Do mieszaniny 90 części stężonego kwasu siarkowego i 10 części wody w temperaturze 25—35°C, chłodząc łagodnie, wprowadza się 39 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, a następnie 35 części N-hydroksymetyloftalimidu. Miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 35°C, wkrapla 100 części wody, chłodzi, oddziela krystaliczny osad, który przekrystalizowuje się z metanolu.

Otrzymuje się 52 części O,O-dwumetylo-S-(ftalimidometylo)-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 72—73°C.

Jeżeli zamiast soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego użyje się 47 części soli potasowej kwasu O,O-dwuetylodwutiofosforowego, wówczas otrzymuje się 40 części O,O-dwuetylo-S-(ftaloimidometylo)-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 59—60°C.

Przykład II. Do chłodzonej mieszaniny 90 części stężonego kwasu siarkowego i 10 części wody wprowadza się najpierw 39 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, a następnie w temperaturze 35—40°C 40 części 3-hydroksymetylo-6-chlorobenzoksazolonu-2. Miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°C, dodaje 200 części wody, chłodzi, wyosabnia krystaliczny osad, który przekrystalizowuje się z metanolu, otrzymując 41 części O,O-dwumetylo-S-[6-chlorobenzoksazolo-2-onylo(3)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 95—96°C.

Przykład III. Do mieszaniny 90 części stężonego kwasu siarkowego i 10 części wody dodaje się chłodząc 47 części soli potasowej kwasu O,O-dwuetylodwutiofosforowego, a następnie w temperaturze 40°C dodaje się 40 części 3-hydroksymetylo-6-chlorobenzoksazolonu-2. Miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°C, chłodzi, dodaje 200 części wody i wydzielony olej rozpuszcza w eterze. Roztwór eterowy płucze się roztworem kwaśnego węgla sodowego w celu usunięcia kwasu, suszy nad siarczanem sodowym i oddestylowuje eter. Otrzymuje się 60 części jasnobrazowego oleju, który przez zaszczepienie krystalizuje. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 50 części O,O-dwuetylo-S-[6-chlorobenzoksazolo-2-onylo(3)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 39—41°C.

Przykład IV. Do mieszaniny 90 części stężonego kwasu siarkowego i 10 części wody wprowadza się przy lekkim chłodzeniu 39 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, a następnie 29 części

3-hydro-1,2,3-benzotriazyno-4-onu i wreszcie w małych porcjach 6 części sproszkowanego paraformaldehydu. Miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 35°C wkrapla 200 części wody, chłodzi i oddziela krystaliczny osad. Po przekrystalizowaniu osadu z metanolu otrzymuje się 31 części O,O-dwumetylo-S-[3-hydro-1,2,3-benzotriazyno-4-onylo(3)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 70—72°C.

Przykład V. Do mieszaniny 90 części stężonego kwasu siarkowego i 10 części wody wprowadza się chłodząc do temperatury 30—35°C najpierw 39 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego i następnie porcjami 35 części 3-hydroksymetylo-3-hydro-1,2,3-benzotriazyno-4-onu. Miesza się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 35°C, wkrapla chłodząc 200 części wody i wyosabnia powstały krystaliczny osad. Po przekrystalizowaniu osadu z metanolu otrzymuje się 38 części O,O-dwumetylo-S-[3-hydro-1,2,3-benzotriazyno-4-onylo(3)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 71—72°C.

Przykład VI. Do mieszaniny 82 części stężonego kwasu siarkowego i 18 części wody wkrapla się w temperaturze pokojowej 32 części O,O-dwumetylodwutiofosforowego, a następnie 26 części 2-metoksy-1,3,4-tiadiazolo-5(4H)-onu i wreszcie w ciągu 1 godziny w temperaturze 30°C wkrapla się 17 części 37%-owego roztworu wodnego aldehydu mrówkowego. Miesza się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 200 części wody i oddziela początkowo oleisty lecz szybko krzepnący osad. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 37 części O,O-dwumetylo-S-[2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 39—40°C.

Przykład VII. Do 100 części stężonego kwasu solnego ($d=1,19$) wprowadza się w temperaturze 25—30°C najpierw 39 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, następnie 26 części 2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu i wreszcie w temperaturze 30°C małymi porcjami 6 części paraformaldehydu. Miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 100 części wody i wyosabnia krystaliczny osad. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 31 części O,O-dwumetylo-S-[2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 39—40°C.

Przykład VIII. Do 100 części 48% roztworu wodnego bromowodoru wprowadza się przy łagodnym chłodzeniu najpierw 59 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, a następnie 26 części 2-metoksy-1,3,4-tiadiazolo-5(4H)-onu i na koniec powoli w ciągu 1 godziny w temperaturze 30°C 6 części sproszkowanego paraformaldehydu. Miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 100 części wody i wyosabnia grudkowaty osad. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 25 części O,O-dwumetylo-S-[metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 39—40°C.

Przykład IX. Do mieszaniny 64 części stężonego kwasu siarkowego i 16 części stężonego kwasu solnego

($d=1,19$) dodaje się najpierw w temperaturze 25–30°C 39 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, następnie 26 części 2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu i wreszcie w temperaturze 30°C powoli w małych porcjach 6 części sproszkowanego paraformaldehydu. Miesza się dalej w ciągu 3 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 200 części wody, chłodzi i wyosabnia krystaliczny osad. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 45 części O,O-dwumetylo-S-[2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo-(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 39–40°C.

Przykład X. Do mieszaniny 64 części stężonego kwasu siarkowego i 16 części wody dodaje się chłodząc do temperatury 20–25°C 35 części soli amonowej kwasu O,O-dwumetylotiofosforowego, a następnie w temperaturze 25–30°C 32 części 4-hydroksymetylo-2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu. Miesza się w temperaturze 30°C w ciągu 3 godzin, wkrapla chłodząc 160 części wody, oddziela oleisty osad i miesza go z 10% roztworem wodnym kwaśnego węgla sodowego aż do wystąpienia krystalizacji. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 25 części O,O-dwumetylo-S-[2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo-(4)-metylo]-tiofosforanu o temperaturze topnienia 50–51°C.

Przykład XI. Do mieszaniny 77 części stężonego kwasu siarkowego, 23 części wody wkrapla się najpierw 41 części kwasu O-metylofenylo-2-tiofosforowego, a następnie w temperaturze 30°C powoli 32 części 4-hydroksymetylo-2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu. Miesza się dalej w ciągu 3 godzin w temperaturze 30°C, chłodzi i dodaje 200 części wody. Powstały krystaliczny osad przekrystalizowuje się z metanolu, uzyskując 40 części O-metylo-fenilo-S-[2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo-(4)-metylo]-dwutiofosfonianu o temperaturze topnienia 84–86°C.

Przykład XII. Do mieszaniny 60 części stężonego kwasu siarkowego i 20 części wody wkrapla się 37 części kwasu O,O-dwuetylodwutiofosforowego, a następnie dodaje szybko 26 części 2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu i na koniec w temperaturze 30°C w ciągu 2 godzin 6 części sproszkowanego paraformaldehydu. Miesza się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 200 części wody, chłodzi i wyosabnia krystaliczny osad. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 53 części O,O-dwuetylo-S-[2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo-(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 43–44°C.

Przykład XIII. Do mieszaniny 64 części stężonego kwasu siarkowego i 16 części wody, lekko chłodząc, dodaje się najpierw 41 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego i następnie w temperaturze 30°C powoli 35 części 4-hydroksymetylo-2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu. Miesza się dalej w ciągu 3 godzin w temperaturze 30°C, chłodzi i wkrapla 80 części wody. Wyosabnia się krystaliczny osad i przekrystalizowuje go z metanolu. Otrzymuje się 54 części O,O-dwumetylo-S-[2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-6-onylo-(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 50–51°C.

Przykład XIV. Do mieszaniny 60 części stężonego kwasu siarkowego i 20 części wody wkrapla się

najpierw 51 części kwasu O,O-bis-(2-chloroetylo)-dwutiofosforowego i następnie dodaje szybko 29 części 2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu, a po tym powoli w temperaturze 30°C 6 części sproszkowanego paraformaldehydu. Miesza się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 200 części wody i chłodzi do temperatury –10°C. Wydzielający się olej krzepnie na kryształy, z których po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 40 części O,O-bis-(2'-chloroetylo)-S-[2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo-(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 43–44°C.

Przykład XV. Do mieszaniny 80 części stężonego kwasu siarkowego i 20 części wody wprowadza się przy lekkim chłodzeniu najpierw 59 części soli potasowej kwasu O,O-bis-(2-metoksyetylo)-dwutiofosforowego, a następnie w temperaturze 30°C w ciągu 2 godzin dodaje się powoli 35 części 4-hydroksymetylo-2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu. Miesza się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 200 części wody i chłodzi do temperatury –10°C. Wydzielający się olej krzepnie tworząc kryształy, które przekrystalizowuje się z metanolu, otrzymując 56 części O,O-bis-(2'-metoksyetylo)-S-[2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo-(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 32–33°C.

Przykład XVI. Do mieszaniny 64 części stężonego kwasu siarkowego i 16 części wody dodaje się chłodząc do temperatury 25–30°C 39 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, następnie 30 części 2-metylotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onu i wreszcie w temperaturze 30°C w ciągu 2 godzin 6 części paraformaldehydu. Miesza się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C, dodaje 200 części wody, rozpuszcza wydzielony olej w eterze, przemywa roztwór eterowy kwaśnym węglanem sodowym w celu usunięcia kwasu, suszy i oddestylowuje eter. Otrzymuje się 57 części O,O-dwumetylo-S-(2-metylotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-onylo-(4)-metylo)-dwutiofosforanu w postaci żółtego oleju. Po przekrystalizowaniu z metanolu produkt ten topi się w temperaturze 28–29°C.

Przykład XVII. Do 100 części objętościowych stężonego kwasu solnego ($d=1,19$) dodaje się najpierw w temperaturze 25–30°C 46 części soli potasowej kwasu O,O-dwuetylodwutiofosforowego, a następnie 30 części 3-hydro-1,2,3-benzotriazyno-4-onu i wreszcie w temperaturze 35–40°C małymi porcjami 6 części paraformaldehydu. Następnie miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°C, dodaje 200 części wody i wydzielony olej rozpuszcza w eterze. Roztwór eterowy płucze się roztworem kwaśnego węgla sodowego w celu usunięcia kwasu, suszy nad siarczanem sodowym i oddestylowuje eter. Otrzymuje się 49 części O,O-dwuetylo-S-[3-hydro-1,2,3-benzotirazyno-4-onylo-(3)-metylo]-dwutiofosforanu w postaci brązowego oleju, który po przekrystalizowaniu z metanolu krystalizuje w temperaturze 45–47°C.

Przykład XVIII. Do mieszaniny 90 części stężonego kwasu siarkowego i 10 części wody dodaje się chłodząc najpierw 40 części soli potasowej kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego, a następnie 32 części 2-

-fenylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-onu, wreszcie w temperaturze 30—35°C małymi dawkami 6 części paraformaldehydu. Miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 35°C, dodaje 200 części wody, dekantuje fazę wodną od wydzielonego oleju i olej ten miesza z roztworem kwaśnego węgla sodowego, powodując krystalizację. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 47 części O,O-dwumetylo-S-[2-fenylo-4-hydro-1,3,4-oksadiazolo-5-onylo-(4)-metylo]-dwutiofosforanu o temperaturze topnienia 78—80°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania heterocyklicznych estrów kwasów tiofosforowych i tiofosfonowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza niższy rodnik alkilowy, rodnik fenyłowy lub niższą grupę alkoksylową, ewentualnie podstawioną chlorowcem lub niższą grupą alkoksylową, R_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony chlorowcem lub niższą grupą alkoksylową, X oznacza tlen lub siarkę, a Het oznacza resztę 3-hydro-1,2,3-benzotriazyn-4-onu z wolną wartością w pozycji 3 lub resztę pięcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego, ewentualnie skondensowanego, zawierającego w pierścieniu 1—2 atomów azotu i ewentualnie inny heteroatom, grupę —CO— lub —CS— sąsiadującą z atomem azotu, przy którym znajduje się kwasowy atom wodoru, przy czym w pierścieniu występuje wiązanie podwójne, lub też oznacza resztę pięcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego skondensowanego, zawierającego w pierścieniu grupę —NH—, sąsiadującą z nią 2 grupy —CO— lub po jednej grupie —CO— oraz —SO₂— przy czym w pierścieniu występuje wiązanie podwójne, a wymienione reszty heterocykliczne mogą być ewentualnie podstawione przez kondensację kwasów tiofosforowych lub tiofosfonowych o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2

oraz X mają wyżej podane znaczenie, ze związkami heterocyklicznymi o ogólnym wzorze 3, w którym Het ma wyżej podane znaczenie, a H oznacza kwasowy atom wodoru związany z atomem azotu w pierścieniu i z aldehydem mrówkowym, albo z pochodnymi N-hydroksymetylowymi, wytworzonymi uprzednio ze związków heterocyklicznych o wzorze 3 i aldehydu mrówkowego, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w wodnym roztworze mocnego kwasu mineralnego, który w warunkach reakcji nie działa utleniająco.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wodny roztwór mocnego kwasu mineralnego stosuje się wodny roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 60—98%, korzystnie 70—98% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wodny roztwór mocnego kwasu mineralnego stosuje się wodny roztwór kwasu solnego o stężeniu 25—45%, korzystnie 30—40% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wodny roztwór mocnego kwasu mineralnego, stosuje się wodny roztwór kwasu bromowodorowego o stężeniu 40—65%, korzystnie 45—55% wagowych.

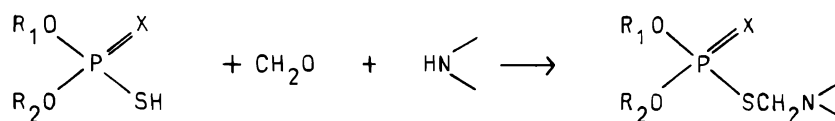
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako heterocykliczny związek o wzorze 3, stosuje się 6-chlorobenzoksazol(2).

6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako heterocykliczny związek o wzorze 3 stosuje się 2-metoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on.

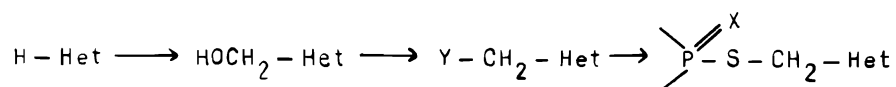
7. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako heterocykliczny związek o wzorze 3 stosuje się 2-etoksy-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on.

8. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako związek heterocykliczny o wzorze 3 stosuje się 2-metylotio-4-hydro-1,3,4-tiadiazolo-5-on.

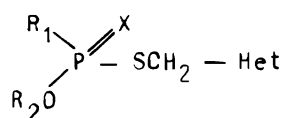
9. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako związek heterocykliczny o wzorze 3 stosuje się imid kwasu ftalowego.



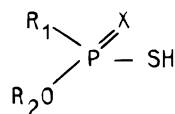
Schemat 1



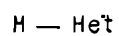
Schemat 2



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3