

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67748

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,19/03

Zgłoszono: 30.X.1970 (P 144 144)

Pierwszeństwo:

MKP C07f 9/22

Opublikowano: 16.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Ludwika Cieślak, Romuald Malinowski, Jan Michalski, Andrzej Zwierzak

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów biologicznie czynnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' mogą być takie same lub różne i oznaczają grupę metylową lub etylową, a n oznacza liczbę całkowitą 1—3.

Związki te są aktywne biologicznie i w związku z tym mogą znaleźć zastosowanie w ochronie roślin, weterynarii i higienie sanitarnej.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze 1 otrzymuje się w reakcji N,N-dwualkilamidów kwasów O,O-dwualkilofosforowych o wzorze ogólnym 2, w którym R i R' mają znaczenie wyżej podane, z estrami fenylowymi kwasu tróchlorooctowego o wzorze ogólnym 3, w którym n ma wyżej podane znaczenie.

N,N-dwualkilamidy kwasów O,O-dwualkilofosforowych o wzorze ogólnym 2, w którym R i R' mają znaczenie wyżej podane, otrzymuje się znanymi metodami opisanymi w literaturze (Dokł. AN SSSR, 101, 675 (1955); Trudy Kazan. Chim. Technol. Inst., 23, 201 (1957), Chem. Abs., 52, 9947 (1958)) z odpowiednich dwuchlorobezwodników kwasów N,N-dwualkilamidofosforowych i alkoholi, w obecności trójetyloaminy jako środka wiążącego chlorowódor.

Estry fenylowe kwasu tróchlorooctowego o wzorze ogólnym 3, w którym n ma wyżej podane znaczenie, otrzymuje się ogólnie znanymi metodami z odpowiednich fenoli bądź fenolanów metali alkalicznych i kwasu tróchlorooctowego lub chlorku tróchloroacetyl.

Proces kondensacji N,N-dwualkilamidów kwasów O,O-dwualkilofosforowych o wzorze ogólnym 2, w któ-

2

rym R i R' mają wyżej podane znaczenie, z estrami fenylowymi kwasu tróchlorooctowego o wzorze ogólnym 3, w którym n ma wyżej podane znaczenie, prowadzi się w temperaturze od -30° do 80°C pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym, w ciągu 1—8 godzin. Zastosowanie rozpuszczalników wpływa korzystnie na przebieg wymienionej, silnie egzotermicznej, reakcji kondensacji związków o wzorach ogólnych 2 i 3, w których R, R' i n mają wyżej podane znaczenie. N,N-dwualkilamidy kwasów O,O-dwualkilofosforowych stosuje się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub w niewielkim nadmiarze.

Nowe enolofosforany o wzorze 1 wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej w stanie czystym na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Związki te są w normalnych warunkach w większości przypadków cieczami o stosunkowo dużej lepkości, rzadziej są ciałami stałymi.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się następujące związki:

N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(4-chlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia $122-124^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mm Hg}$, n_D^{20} 1,5282, d_4^{20} 1,3954

N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrz. $86-90^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mm Hg}$, n_D^{20} 1,5298, d_4^{20} 1,4733,

N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,5-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrz. $128-130^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mm Hg}$, n_D^{20} 1,5352,

N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,4,5-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrz. 130—134°C/0,008 mm Hg, n_D^{20} 1,5470, d_4^{20} 1,5506

N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,4,6-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrz. 120—124°C/0,008 mm Hg, n_D^{20} 1,5450

N,N-dwuetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(4-chlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 128—130°C/0,01 mm Hg, n_D^{20} 1,5195, d_4^{20} 1,3326,

N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrz. 128—130°C/0,07 mm Hg, n_D^{20} 1,5203, d_4^{20} 1,4147,

N,N-dwuetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,5-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego (własności nie oznaczano),

N,N-dwuetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,4,5-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrz. 120—124°C/0,2 mm Hg, n_D^{20} 1,5380, d_4^{20} 1,4949,

N,N-dwuetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,4,6-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego (własności nie oznaczano),

N,N-dwumetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(4-chlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 121°C/0,01 mm Hg, n_D^{20} 1,5203, d_4^{20} 1,4329,

N,N-dwumetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 132°C/0,004 mm Hg, n_D^{20} 1,5303, d_4^{20} 1,4100,

N,N-dwumetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,5-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 136°C/0,008 mm Hg, n_D^{20} 1,5315, d_4^{20} 1,4147,

N,N-dwumetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,4,5-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 132°C/0,004 mm Hg, n_D^{20} 1,5402, d_4^{20} 1,4691,

N,N-dwumetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,4,6-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 135—136°C/0,008 mm Hg, n_D^{20} 1,5428, d_4^{20} 1,4712,

N,N-dwuetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(4-chlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temperatura wrzenia 124—126°C/0,005 mm Hg, n_D^{20} 1,5148, d_4^{20} 1,3000,

N,N-dwuetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 136°C/0,004 mm Hg, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,3560,

N,N-dwuetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,5-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 134°C/0,01 mm Hg, n_D^{40} 1,5170, d_4^{40} 1,3476,

N,N-dwuetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,5-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 140—144°C/0,01 mm Hg, n_D^{20} 1,5278, d_4^{20} 1,4045,

N,N-dwuetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,4,6-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego, temp. wrzenia 140—144°C/0,004 mm Hg, n_D^{20} 1,5320, d_4^{20} 1,4089,

Strukturę związków o wzorze 1 określono metodą analizy spektrometrycznej w podczerwieni oraz analizy elementarnej.

Przykład I. Do kolby szklanej o pojemności 350 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę wprowadza się 21,9 g (0,08 mola) estru p-chlorofenyloвого kwasu trójklorooctowego i 50 ml toluenu, ochładza przy mieszaniu do temperatury —20°C i wkrapla powoli 11,0 g (0,08 mola) N,N-dwumetyloamidu kwasu O,O-dwumetylofosforowego rozpuszczonego w

200 ml toluenu, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach od —20°C do —10°C. Po zakończeniu wkraplania całość miesza się jeszcze w ciągu 3 godzin podnosząc stopniowo temperaturę do 20°C i jednocześnie obniżając ciśnienie do około 40 mm Hg. Następnie ogrzewa się zawartość kolby i oddestylowuje toluen do osiągnięcia temperatury około 80°C przy 20 mm Hg. Otrzymany produkt surowy poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(4-chlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego z wydajnością 35% (temp. wrzenia 122—124°C/0,05 mm Hg, n_D^{20} 1,5282, d_4^{20} 1,3954).

Przykład II. Do kolby szklanej o pojemności 350 ml, wyposażonej jak w przykładzie I, wprowadza się 24,7 g (0,08 mola) estru 2,4-dwuchlorofenyloвого kwasu trójklorooctowego i 50 ml toluenu, ochładza przy mieszaniu do temperatury —20°C i wkrapla powoli 13,2 g (0,08 mola) N,N-dwuetyloamidu kwasu O,O-dwumetylofosforowego rozpuszczonego w 200 ml toluenu utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach od —20°C do —10°C. Postępując dalej jak w przykładzie I otrzymuje się N,N-dwuetyloamid kwasu O-metylo-O-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego z wydajnością 45% (temp. wrzenia 128—130°C/0,07 mm Hg, n_D^{20} 1,5203, d_4^{20} 1,4147).

Przykład III. Do kolby szklanej wyposażonej jak w przykładzie I wprowadza się 24,7 g (0,08 mola) estru 2,5-dwuchlorofenyloвого kwasu trójklorooctowego i 50 ml toluenu, ochładza przy mieszaniu do temperatury —10°C i wkrapla powoli 13,2 g (0,08 mola) N,N-dwuetyloamidu kwasu O,O-dwuetylofosforowego rozpuszczonego w 100 ml toluenu, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej od —10°C do 0°C. Postępując dalej jak w przykładzie I otrzymuje się N,N-dwumetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,5-dwuchlorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego z wydajnością 60% (temp. wrzenia 136°C/0,008 mm Hg, n_D^{20} 1,5315, d_4^{20} 1,4147).

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie III otrzymuje się z 27,4 g (0,08 mola) estru 2,4,6-trójklorofenyloвого kwasu trójklorooctowego i 15,5 g (0,08 mola) N,N-dwuetyloamidu kwasu O,O-dwuetylofosforowego N,N-dwuetyloamid kwasu O-etylo-O-1-(2,4,6-trójklorofenoksy)-2,2-dwuchlorowinylofosforowego z wydajnością 60% (temp. wrzenia 140—144°C/0,004 mm Hg, n_D^{20} 1,5320, d_4^{20} 1,4089).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów biologicznie czynnych o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' mogą być takie same lub różne i oznaczają grupę metylową lub etylową a n oznacza liczbę całkowitą 1—3 **znamienny tym**, że N,N-dwualkilamid kwasu O,O-dwualkilofosforowego o wzorze ogólnym 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z estrami fenyłowymi kwasu trójklorooctowego o wzorze ogólnym 3, w którym n ma wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od —30 do 80°C.

3. Sposób według zastrz. 1, 2 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem normalnym lub pod ciśnieniem zmniejszonym.

