



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

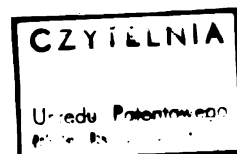
Zgłoszono: 09. 02. 78 (P. 204 526)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24. 09. 79

Opis patentowy opublikowano: 27. 02. 1982

Int. Cl.² C07F 9/165
C07F 9/40



Twórcy wynalazku: Jan Michalski, Julian Chojnowski, Marek Cypryk

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Moleku-
larnych i Makromolekularnych, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania estrów kwasów S-organotiofosforowych (fosfonowych)

2

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estrów kwasów S-organotiofosforowych (fosfonowych) o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza ewentualnie chlorowcowaną niższą grupę alkilową, allilową, fenyłową lub benzyłową, R' oznacza niższą grupę alkilową a X oznacza niższą grupę alkilową lub alkoksylową lub grupę $(R'')_3\text{SiO}$ — w której R' ma wyżej podane znaczenie.

Związki te mają zastosowanie jako środki biologiczne czynne (np. regulatory wzrostu roślin), jak również do syntezy odpowiednich kwasów tiofosforowych i tiofosfonowych podstawionych przy atomie siarki grupą organiczną — związków o potencjalnej aktywności biologicznej — w wyniku selektywnej hydrolizy bądź alkoholizy grup trójalkilosililowych.

Znane są sposoby otrzymywania estrów kwasu S-organotiofosforowych (fosfonowych) z publikacji J. Am. Chem. Soc., **96**, 7363 (1974), którego autorami są T. Hate i M. Sekina, przy czym metoda ta polega na działaniu fosforynu trójsililowego na dwusiarczki organiczne, np. dwusiarczek dwufenylowy.

Znane dotychczas metody syntezy estrów kwasów tiofosforowych i tiofosfonowych posiadają szereg niedogodności. Między innymi wymagają często nietrwałych i trudno dostępnych reagentów łatwo ulegających rozkładowi, np. estrów, trójalkilosililowych kwasów fosforowego bądź fosfinawego, względnie soli kwasów O-trójalkilosililotiofosforo-

1

wych. Reakcje te prowadzą często do dużych ilości produktów ubocznych np. tioeterów. Niektóre z nich np. S-alkilowanie soli tiokwasów halogenkami alkilowymi, wymagają często stosowania podwyższonych temperatur lub dłuższego czasu syntezy.

Stwierdzono, że trójalkilobromosilany reagują łatwo z estrami kwasu fosforowego w kierunku podstawienia grup estrowych grupami sililowymi. Analogiczne reakcje trójalkilobromosilanu i w niektórych wypadkach także trójalkiliodosilanu z 0,0-dwualkilo S-organylofosfotiolanami oraz 0-alkilo S-organylofosfotiolanami zachodzą z dużą selektywnością umożliwiającą podstawienie estrowych grup alkilowych przy atomach tlenu przez grupy trójalkilosililowe przy jednoczesnym zachowaniu funkcji (O)PSR.

Sposób według wynalazku polega na działaniu trójalkilochlorowcosilanu zwłaszcza trójmetylochlorowcosilanu na związek o wzorze 2, w którym R oznacza ewentualnie chlorowcowaną niższą grupę alkilową, allilową, fenyłową lub benzyłową, R' oznacza niższą grupę alkilową a Y oznacza niższą grupę alkilową lub alkoksylową.

Jako substrat stosuje się łatwo dostępne estry kwasu fosforowego bądź kwasów fosfonowych. Reakcja zachodzi z dużą szybkością w pokojowej temperaturze i prowadzi do dużych wydajności pożądanego produktu o wydajności 70—80%.

Główny produkt uboczny bromek lub jodek al-

kilowy jest lotny i łatwy do usunięcia. Obie grupy alkilowe związane z tlenem ulegają podstawieniu z porównywalnymi prędkościami, co stwarza możliwość otrzymywania tą drogą zarówno estrów bis-trójalkilosililowych jak również estrów miesza-

Reakcja zachodzi do całkowitego wyczerpania reagenta pozostającego w niedoborze. Proces można prowadzić dodając stechiometryczną ilość trójalkilobromosilanu lub trójalkilojodosilanu do estru kwasu tiofosforowego lub tiofosfonowego. Przy otrzymywaniu estrów bis-trójalkilosililowych stosunek molowy czynnika sililującego do estru winien wynosić 2:1 natomiast przy otrzymywaniu estrów monotrójalkilosililowych należy używać równomolowych ilości substratów. Reakcja zachodzi szybko, bądź nawet gwałtownie zwłaszcza w przypadku trójalkilojodosilanu. Dlatego też stosuje się mieszanie w czasie wprowadzania silanu do estru a w niektórych wypadkach dodaje się obojętny rozpuszczalnik. Produkt reakcji po usunięciu halogenku alkilowego można oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sposób według wynalazku bliżej jest wyjaśniony w następujących przykładach.

Przykład I. W kolbie okrągłodennej o pojemności 10 ml — zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, mikrowkraplacz i króciec umożliwiający ułatniania się bromku metylu zakończony rurką z CaCl_2 zabezpieczającą aparaturę od wilgoci z zewnątrz — umieszczono 1,95 g (0,013 mola) 0,0-S-trójmetylofosforotiolanu (temperatura wrzenia 100° (1999 Pa). Z wkraplacza wprowadzono w ciągu około 1 minuty 4 g (0,026 mola) trójmetylobromosilanu (temperatura wrzenia 79° ; n_D^{20} 1,4220). Obserwowano wydzielanie się lotnej substancji, którą zidentyfikowano jako bromek metylu oraz rozgrzewanie się zawartości kolbki. Analiza $\text{NMR}^{31\text{P}}$ wykazała całkowitą konwersję trójmetylofosforotiolanu i obecność dużej ilości produktu, który zidentyfikowano jako 0,0-bis(trójmetylosililo) S-metylofosforotiolan. Produkt ten destylowano zbierając 2,8 g (0,010 mola) frakcji wrzącej w temperaturze $40\text{--}45^\circ$ (6,7 Pa o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,4440. Wynik analizy elementarnej %C 31,47 (30,9), %H 8,0 (7,7), %P 11,6 (11,4), %S 11,6 (11,8). Wydajność preparatywna 77%. Wydajność produktu według analizy ($\text{NMR } 31\text{p}$) mieszaniny poreakcyjnej 97%.

Przykład II. Wychodząc z 4,3 g (0,02 mola) 0,0-bis etylo S- β -chloroetylofosforotiolanu (temperatura wrzenia 120°) (1 mm) i 6,2 g (0,04 mola) trójmetylobromosilanu i prowadząc reakcję w analogiczny sposób jak w przykładzie I otrzymano 3,5 g (0,011 mola) 0,0-bis(trójmetylosililo) S- β -chloroetylofosforotiolanu (temperatura wrzenia $70\text{--}72^\circ$ (5,3 Pa), n_D^{20} 1,4590, analizy: %C 30,0 (30,0), %H 6,9 (6,9), %P 10,5 (9,7), %Cl 10,9 (11,1), %S 10,0 (10,0), wydajność preparatywna 60%, wydajność w mieszaninie poreakcyjnej 97% (według analizy $\text{NMR } 31\text{P}$).

Przykład III. Wychodząc z 4,8 g (0,026 mola) 0,0-bis metylo-S-allilofosforotiolanu (temperatura wrzenia 48° (6,7 Pa, n_D^{20} 1,4820) i 8 g (0,052 mola) trójmetylobromosilanu i prowadząc reakcję w spo-

sób analogiczny jak w przykładzie I otrzymano 5,5 g (0,018 mola) 0,0-bis (trójmetylosililo) S-allilofosforotiolanu. Temperatura wrzenia $62\text{--}68^\circ$ (6,7 Pa, n_D^{20} 1,4513), analizy: %C 35,7 (36,3), %H 7,9 (8,0), %P 11,0 (10,5), %S 10,3 (10,7), wydajność preparatywna 71%, wydajność w mieszaninie poreakcyjnej 87% ($\text{NMR}^{31\text{P}}$).

Przykład IV. Wychodząc z 2,8 g (0,013 mola) 0,0-bis metylo S-fenylofosforotiolanu (temperatura wrzenia 102° (6,7 Pa, n_D^{20} = 1,5463) i 4 g (0,026 mola) trójmetylobromosilanu i prowadząc reakcję analogicznie jak w przykładzie I otrzymano 3,0 g (0,009 mola) 0,0-bis(trójmetylosililo) S-fenylofosforotiolanu. Temperatura wrzenia 100° (6,7 Pa, n_D^{20} 1,4890, analizy: %C 42,9 (43,1), %H 6,8 (6,9), %P 9,8 (9,3), %S 9,7 (9,6), wydajność preparatywna 69%, wydajność w mieszaninie poreakcyjnej 100% ($\text{NMR}^{31\text{P}}$).

Przykład V. Używając aparatury podobnej jak w przykładzie I umieszczono w kolbce 3,0 g (0,014 mola) 0,0-bis metylo S-fenylofosforotiolanu i 3,0 ml suchego benzenu. Z mikrowkraplacza wprowadzono w ciągu kilku minut 5,6 g (0,028 mola) trójmetylojodosilanu (temperatura wrzenia 107° , n_D^{20} 1,4740). Obserwowano gwałtowną reakcję, ogrzewanie się zawartości kolbki i wydzielanie jodku metylu. Mieszaninę poreakcyjną poddano destylacji otrzymując 3,8 g (0,011 mola) 0,0-bis (trójmetylosililo) S-fenylofosforotiolenu. Wydajność preparatywna 81%, wydajność w mieszaninie poreakcyjnej 100% ($\text{NMR}^{31\text{P}}$).

Przykład VI. Wychodząc z 3,2 g (0,01 mola) 0,0-bis metylo S-p-bromobenzylofosforotiolanu (temperatura wrzenia 137° 2,6 Pa) i 3,1 g (0,02 mola) trójmetylobromosilanu i prowadząc reakcję w sposób analogiczny jak w przykładzie V otrzymano 3 g (0,007 mola) 0,0-bis(trójmetylosililo) S-p-bromobenzylofosforotiolanu. Temperatura wrzenia $120\text{--}124^\circ$ (6,7 Pa, n_D^{20} 1,5085, analizy: %C 35,5 (36,6), %H 5,8 (5,6), %P 7,5 (7,3), %S 7,1 (7,5), wydajność preparatywna 70%, wydajność w mieszaninie poreakcyjnej 83% ($\text{NMR}^{31\text{P}}$).

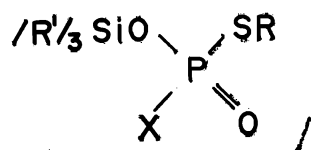
Przykład VII. Wychodząc z 2,8 g (0,018 mola) trójmetylobromosilanu i 2,8 g (0,018 mola) trójetylobromosilanu i prowadząc reakcję w sposób analogiczny jak w przykładzie I otrzymano 1,5 g (0,006 mola) 0-metylo 0-trójetylosililo S-metylofosforotiolanu. Temperatura wrzenia $60\text{--}65^\circ$ (3,99 Pa, n_D^{20} 1,4638, analizy: %C 37,2 (37,5), %H 8,16 (8,2), %P 13,6 (12,1), %S 12,7 (12,5) wydajność preparatywna 30%, wydajność w mieszaninie poreakcyjnej 50% ($\text{NMR}^{31\text{P}}$).

Przykład VIII. Wychodząc z 2,9 g (0,018 mola) temperatura wrzenia 115° (15 mm, n_D^{20} = 1,4415 0-metylo S-metylo etylofosfonotiolanu i 2,85 g (0,018 mola) trójmetylobromosilanu i prowadząc reakcję analogicznie jak w przykładzie I otrzymano 2,4 g (0,011 mola) 0-trójmetylosililo S-metylo etylofosfonotiolanu. Temperatura wrzenia $90\text{--}95^\circ$ (1333 Pa), n_D^{20} = 1,4400, analizy: wydajność preparatywna 61%, wydajność w mieszaninie poreakcyjnej 97% ($\text{NMR}^{31\text{P}}$).

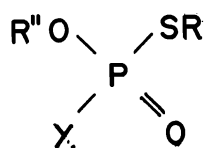
Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania estrów kwasów S-organo-
tiofosforowych (fosfonowych) o ogólnym wzorze 1,
w którym R oznacza ewentualnie chlorowcowaną
niższą grupę alkilową, allilową, fenyłową lub ben-
zyłową, R' oznacza niższą grupę alkilową a X
oznacza niższą grupę alkilową lub alkoksylową lub

grupę $(R')_3SiO$ —, w której R' ma wyżej podane
znaczenie, **znamienny tym**, że na związek o wzorze
2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, R''
oznacza niższą grupę alkilową, a Y oznacza niższą
5 grupę alkilową lub alkoksylową działa się trójjal-
kilochlorowcosilanem, zwłaszcza trójmetylochlorow-
cosilanem.



Wzór 1



Wzór 2