

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44281

Kl. 12 o, 26/01

Ciba Société Anonyme

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób wytwarzania nowych organicznych związków fosforowych

Patent trwa od dnia 1 lipca 1959 r.

Pierwszeństwo 10 lipca 1958 r. dla zastrz. 1;

8 styczn ia 1959 r. dla zastrz. 2 (Szwajcaria).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego organicznego związku o wzorze ogólnym 1, w którym R i R_1 oznaczają ewentualnie podstawione reszty alkilowe, cykloalkilowe, aralkilowe, aryłowe lub heterocykliczne, przy czym R i R_1 mogą być również członami układu pierścieniowego. R_2 oznacza rozgałęzioną lub nierozgałęzioną resztę alkilową lub alkiloaryłową przerwana przez co najmniej jeden atom tlenu lub siarki, a korzystnie przez co najmniej dwa atomy tlenu lub dwa atomy siarki. R_3 oznacza atom wodoru, resztę alkilową lub atom chlorowca, R_4 oznacza resztę alifatyczną, alicykliczną, aromatyczną lub heterocykliczną, X i Y oznaczają $-O-$, $-S-$, $-NH-$ lub $=N-R$ i Z oznacza tlen lub siarkę, a n i m oznaczają 0 lub 1.

Powyższy wzór (1) obejmuje również możliwe stereoisomery, szczególnie cis- i odpowiednie trans- izomery.

Nowe związki przedstawiają wartościowe środki do zwalczania szkodników, szczególnie szkodliwych owadów i roztoczy. Działają one na nie w ich różnych stadiach rozwojowych, jak na jaja, larwy, poczwarki, przy czym wchodzi w grę działanie, jako trucizny kontaktowej i pokarmowej. Odpowiednio podstawione związki odznaczają się szybkim hydrolytycznym rozkładem na powietrzu i są stosunkowo mało trujące dla zwierząt ciepłokrwistych, tak że można ich stosowanie dociągnąć nawet na krótko przed zbiorami. Szczególnie wartościowymi insektycydami są związki o wzorze ogólnym 2, w którym R i R_1 oznaczają niskocząsteczkową resztę alkilową o 1–4 atomach węgla, korzystnie resztę metylową lub etylową, R_2 oznacza resztę o wzorze 3 lub o wzorze 4 lub o wzorze 5, w których m i m' , n i n' oznaczają liczby całkowite o wartości 1–4, p , q i q' oznaczają liczby całkowite

o wartości 1—10, przy czym korzystnie jest gdy p oznacza co najmniej 2. Z oznacza tlen lub siarkę, R_2 oznacza atom wodoru lub atom chloru, a R_4 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, szczególnie resztę metylową lub ewentualnie podstawioną resztę fenylową. Wśród tych związków specjalnie silne działanie posiadają związki o wzorze 6 lub 7, w których A i A' oznaczają resztę alkilową o 1—4 atomach C lub resztę fenylową, x i x' oznaczają O lub 1 , y oznacza liczbę całkowitą o wartości 1—10.

Związki według wynalazku otrzymuje się przede wszystkim przez kondensację związku o wzorze 8, w którym R , R_1 , n , m , X , Y i Z mają znaczenie podane we wzorze 1, a R_5 oznacza resztę niskocząsteczkową alkilową o 1—4 atomach węgla, ze związkiem o wzorze 9, w którym R_2 , R_3 i R_4 również mają znaczenie podane we wzorze 1, Hal oznacza atom chlorowca, takiego jak brom, a szczególnie chlor, z odszczepieniem związku $R_5 Hal$.

Nowe produkty otrzymuje się również przez reakcję związku o wzorze 10, w którym R , R_1 , n , m , X , Y i Z posiadają znaczenie podane we wzorze 1, Me oznacza metal alkaliczny, taki jak sód ze związkiem o wzorze 9, w którym R_2 , R_3 , R_4 i Hal mają znaczenie podane we wzorze 1. W celu wytwarzania związków, w których R_3 oznacza wodór lub resztę alkilową, można również przeprowadzić następującą kondensację (równanie 11).

Związki stosowane, jako materiały wyjściowe o wzorze ogólnym 8 wywodzą się z trójwartościowego fosforu, podczas gdy produkty według wynalazku są pochodnymi pięciowartościowego fosforu.

Miedzy związkami o dopiero co przytoczonym wzorze, te w których symbole X , Y i Z oznaczają tlen są najłatwiej dostępne. Odpowiadają one ogólnemu wzorowi 12 i można je wytwarzać znanymi sposobami.

Alifatyczne reszty, przedstawione symbolami R i R_1 mogą posiadać łańcuchy proste lub rozgałęzione, mogą być nasycone lub nienasycone, z podstawnikami lub bez podstawników. Wymienić można na przykład następujące grupy: metylową, etylową, propylową, izopropylową, butylową, heksylową, 2-etylobutylową, oktylową, 2-butylooktylową, laurylową, okta-decylową, allilową, 2-chloroetylową, następnie rodniki z grupami rodanowymi, cyjanowymi lub estrowymi. Reszty R i R_1 mogą być takie same lub różne. R_5 oznacza przede wszystkim niskocząsteczkową resztę alkilową o 1—4 ato-

mach węgla. Tytułem przykładu wymienić można następujące związki: fosforyn trójmetylowy, fosforyn trójetylowy, fosforyn trójpropylowy, fosforyn dwuetylo-laurylowy, fosforyn trój-(2-chloroetylowy) lub ester o wzorze 13.

Aromatyczne rodniki przedstawione symbolami R i R_1 mogą mieć jeden rdzeń lub kilka rdzeni i mogą ewentualnie posiadać w rdzeniu podstawniki. Można wymienić następujące reszty: fenylową, 2- lub 4-chlorofenylową, 2,4-dwuchlorofenylową, 4-metoksyfenylową, 4-nitrofenylową, naftylową lub 4-dwufenylową. Związki takie jak fosforyn 2,4-dwuchlorofenylodwuetylowy lub fosforyn 4-chlorofenylodwuetylowy wchodzi również w grę. Następnie należy wymienić związki, w których jedna lub dwie reszty są wprost związane atomem węgla z atomem fosforu, na przykład ester kwasu fenylofosfinowego o wzorze 14. Jako rodniki aralifatyczne, przedstawione symbolami R i R_1 należy wymienić resztę benzylową, jako cykloalifatyczne — resztę cykloheksylową i jako heterocykliczne — resztę czterowodorofurfurylową. Produktami wyjściowymi z takimi resztami są na przykład fosforyn cykloheksylodwuetylowy, fosforyn czterowodorofurfurylodwumetylowy lub fosforyn dwubenzylodwumetylowy. Związkiem, w którym X i Y oznaczają siarkę jest tiofosforyn trójetylowy o wzorze 15, a takimi, w których X i Y oznaczają azot, związek o wzorze 16.

Związki o ogólnym wzorze 10 są solami dwupodstawionych fosforynów lub kwasów fosfinowych, np. sole sodowe fosforynu dwumetylowego, fosforynu dwuetylowego, fosforynu lauryloetylowego, fosforynu cykloheksylometylowego, fosforynu czterowodorofurfuryloetylowego lub fosforynu benzylloetylowego.

Związki o ogólnym wzorze 17 są jednoidalnymi kwasu fosforowego, na przykład jednochlorek estru dwuetylowego kwasu fosforowego, jednochlorek estru dwuetylowego kwasu tiofosforowego lub jednochlorek kwasu bis-dwumetyloamidofosforowego.

Związki o ogólnym wzorze 9 są estrami chlorowcowanych kwasów acylooctowych, pochodzących od alifatycznych, alicyklicznych, aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów karboksylowych, przede wszystkim kwasów acetylo-, benzoilo-, sześciowodorobenzoilo-, fu-roilo- lub czterowodorofuroilooctowych oraz zawierających wolną grupę hydroksylową, alkiloeterów lub aryloeterów dwuwartościowych, alifatycznych alkoholi względnie odpowiednich tioeterów. Reszta R_2 może być rozgałęzioną

lub nierozgałęzioną resztą alkilową lub alki-
loarylową przerwana przez co najmniej jeden
eterowy mostek tlenowy lub mostek siarczko-
wy, a korzystnie przez co najmniej dwa eter-
rowe mostki tlenowe lub mostki siarczkowe,
a szczególnie może odpowiadać wzorowi 3 lub
wzorowi 4 lub wzorowi 5, w których m i m' ,
 n i n' są liczbami całkowitymi o wartości 1—4,
 p , q i q' są również liczbami całkowitymi
o wartości 1—10, przy czym p najkorzystniej
równa się co najmniej 2, a Z oznacza tlen
lub siarkę. Tytułem przykładu wymienić można
niskocząsteczkowe grupy alkoksyalikilowe; takie
jak reszty metoksyetylowa, etoksyetylowa, pro-
poksyeetylowa, butoksyetylowa, grupy fenoksy-
alkilowe, takie jak reszta fenoksyetylowa,
a szczególnie grupy eterów jednoalkilowych
glikoli dwuetylenowych, takie jak reszta eteru
jednometylowego glikolu dwuetylenowego, reszta
eteru jednoetylowego glikolu dwuetyleno-
wego, reszta eteru jednopropylowego glikolu
dwuetylenowego i reszta eteru jednoetylowego
glikolu dziewięcioetylenowego lub reszta eteru
dwaalkilowego gliceryny, na przykład reszta
eteru 1,3-dwumetylowego gliceryny. Reszta R_1
może oznaczać atom chlorowca, przede wszyst-
kim atom chloru, atom wodoru lub resztę alki-
lową, przede wszystkim o 1—4 atomach wę-
gla, taką jak reszta metylowa. R_2 może ozna-
czać resztę heterocykliczną, taką jak reszta
furfurylowa lub czterowodorofurfurylowa, resz-
tę arylową, na przykład fenylową, chlorofeny-
lową lub nitrofenylową, resztę cykloalkilową,
taką jak cykloheksylową lub resztę alkilową,
taką jak metylowa lub etylowa. Jako składni-
ki reakcyjne o ostatnio wspomnianym wzorze
9 należy wymienić: ester 2-metoksyetylowy
kwasu α -chloroacetylooctowego, ester 2-feno-
ksyetylowy kwasu α -chloroacetoctowego, ester
2-etoksyetylowy kwasu α , α -dwuchloroacetylo-
octowego, ester 2-fenoksyetylowy kwasu α , α -
dwuchloroacetylooctowego, ester 2-etoksyetylo-
wy kwasu α , α -dwuchlorobenzoiloctowego, es-
ter 2-metoksyetylowy kwasu α , α -dwuchloro-
benzoiloctowego, ester 2-etoksyetylowy kwa-
su α , α -dwuchloro-4-chlorobenzoiloctowego, es-
ter 2-etoksyetylowy kwasu α -chloro-4-nitro-
benzoiloctowego, ester 2-etoksyetylowy kwasu
 α , α -dwuchlorofuroiloctowego i ester 2-etoksy-
etylowy kwasu α , α -dwuchlorosześciowodoro-
benzoiloctowego.

W celu wytworzenia związków według wy-
nalazku ogrzewa się reagenty do wyższej tem-
peratury, na przykład 50—200°C, szczególnie
do temperatury około 90—150°C. Może okazać

się korzystne i celowe stosowanie obojętnego
rozpuszczalnika, takiego jak benzen, toluen,
ksylen, chlorobenzen lub benzyna i ewentual-
nie prowadzenie reakcji w atmosferze obojęt-
nego gazu, na przykład azotu i (albo) pod
zmniejszonym ciśnieniem.

Jak już na początku wspomniano związki
według wynalazku są wartościowymi środka-
mi do zwalczania szkodników, szczególnie owa-
dobójczymi i akarydobójczymi.

W podanych w dalszym ciągu przykładach
części oznaczają części wagowe. Stosunek czę-
ści wagowych do objętościowych jest taki, jak
stosunek między kilogramem i litrem. Tempe-
ratury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 12,5 części estru 2-metoksy-
etylowego kwasu α , α -dwuchloroacetylooctowe-
go miesza się z 15 częściami chlorobenzenu
i ogrzewa do temperatury 140°C. Do miesza-
niny tej wkrapla się w ciągu 5 minut 6,8 czę-
ści fosforynu trójmetylowego. Reakcję dopro-
wadza się do końca przez krótkie ogrzewanie
pod chłodnicą zwrotną. W oziębianym zbiorniczku
łapie się 2,25 części chlorku metylu. Odpędza się rozpuszczalnik i łatwo lotne części
pod próżnią pompki wodnej, na łaźni o tempe-
raturze 95° i otrzymuje się, jako pozostałość
16,05 części oleistej cieczy, którą oddestylo-
wuje się w wysokiej próżni. Temperatura wrze-
nia 136—140°/0,02 mm Hg.

Analiza otrzymanego produktu kondensacji
odpowiada sumarycznemu wzorowi $C_{10}H_{18}O_7ClP$
Cl znaleziono 11,24%, Cl wyliczono 11,2%
P „ 9,76%, P „ 9,78%

Przykład II. Do mieszaniny 12,15 części
estru 2-etoksyetylowego kwasu α , α -dwuchlo-
roacetylooctowego i 15 części chlorobenzenu
dodaje się w temperaturze wrzenia kroplami
9,1 części fosforynu trójmetylowego. Po wkropie-
niu utrzymuje się jeszcze mieszaninę w tem-
peraturze wrzenia w ciągu jednej godziny.
W oziębianym zbiorniczku łapie się 2,8 części
chlorku etylu. Odpędza się rozpuszczalnik
i łatwo lotne części pod próżnią pompki wod-
nej, na łaźni o temperaturze 95° i otrzymuje
się, jako pozostałość 17,7 części produktu kon-
densacji o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{22}O_7ClP$.
Temperatura wrzenia 146—150° (0,015 mm Hg).

Przykład III. 15,2 części estru 2-me-
toksyetylowego kwasu α , α -dwuchlorobenzoilo-
octowego w 15 częściach chlorobenzenu ogrze-
wa się do wrzenia i zadaje kroplami 6,8 czę-
ściami fosforynu trójmetylowego. Po zakończe-
niu wkraplania utrzymuje się temperaturę
łaźni jeszcze w ciągu 1 godziny na poziomie

150—160°. W chłodzonym zbiorniczku łąpie się w tym okresie czasu 2,4 części chlorku metylu. Mieszaninę pod próżnią pompki wodnej uwalnia się od łatwo lotnych części w temperaturze łaźni 95°. Jako pozostałość otrzymuje się 180 części gęstego oleju, który miesza się z alkoholem i acetonem w każdym stosunku.

Przykład IV. 15,25 części estru 2-etoksyetylowego kwasu α, α -dwuchlorobenzoilooctowego rozpuszczonego, jak w przykładzie III w 15 częściach chlorobenzenu zadaje się 9,1 częściami fosforynu trójmetylowego. Zostają przy tym odszczepione 3 części chlorku etylu. Po odparowaniu mieszaniny reakcyjnej pod próżnią pompki wodnej otrzymuje się 20,1 części gęstego oleju, bardzo dobrze rozpuszczalnego w izopropanolu i w acetonie.

Przykład V. 15 części estru 2-metoksyetylowego kwasu α -chloroacetylooctowego w 20 częściach objętościowych chlorobenzenu ogrzewa się do temperatury 140° i wkrapla 10,5 części fosforynu trójmetylowego. Po skończonym wkraplaniu temperaturę łaźni utrzymuje się w ciągu 1 godziny na poziomie 135—140°. Do zbiorniczka chłodzonego łąpie się w tym czasie 3,4 części chlorku metylu. Mieszaninę uwalnia się od łatwo lotnych części pod próżnią pompki wodnej na łaźni o temperaturze 95°, a pozostałość destyluje się w wysokiej próżni. Temperatura wrzenia 124—128°, (0,02 mm Hg).

Przykład VI. Do mieszaniny 15 części estru 2-metoksyetylowego kwasu α -chloroacetylooctowego i 20 części objętościowych chlorobenzenu wkrapla się 14,05 części fosforynu trójmetylowego. Po wdropleniu mieszaninę utrzymuje się w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia. W tym okresie czasu łąpie się do chłodzonego naczynka 3,6 części chlorku etylu. Odpędza się rozpuszczalnik i łatwo lotne części pod próżnią pompki wodnej, w temperaturze łaźni 95° i pozostałość destyluje w wysokiej próżni. Temperatura wrzenia 133—135°, 0,04 mm Hg (18,3 części).

W analogiczny sposób mogą reagować zamieszczone w podanej tablicy I estry kwasu acetylooctowego chlorowcowane w położeniu α z trzyczlorowymi fosforinami. Powstające estry kwasu fosforowego charakteryzują ich temperatury wrzenia.

Przykład VII. 22,45 części estru 2-etylomerkaptetoetylowego kwasu α -chloroacetylooctowego/ester 2-etylomerkaptetoetylowy kwasu acetylooctowego, temperatura wrzenia 88°, (0,04 mm Hg) i 25 części objętościowych chlo-

robenzeniu ogrzewa się razem do temperatury 140°. Do tej mieszaniny wkrapla się 13,6 części fosforynu trójmetylowego i miesza się jeszcze w ciągu jednej godziny w temperaturze wrzenia. Po tym okresie czasu zostaje schwymane do chłodzonego zbiorniczka 3,9 części chlorku metylu. Odpędza się łatwo lotne części w próżni, w temperaturze łaźni 90° i otrzymuje, jako pozostałość 26,4 części jasnożółtego oleju, który podczas destylacji w wysokiej próżni częściowo rozkłada się. Temperatura wrzenia 110°, 0,1 mm Hg. Związek ma budowę o wzorze 18.

Przykład VIII. Jeśli tak jak opisano w przykładzie VII poddaje się reakcji 17,8 części estru 2-etylomerkaptetoetylowego kwasu α -chloroacetylooctowego z 14,5 częściami fosforynu trójmetylowego otrzymuje się związek o wzorze 19, w postaci jasnożółtego oleju, mało rozpuszczalnego w wodzie, a dobrze rozpuszczalnego w acetonie i propanolu.

Przykład IX. Jeśli tak jak opisano w przykładzie VII poddaje się reakcji 25,9 części estru 2-etylomerkaptetoetylowego kwasu α, α -dwuchloroacetylooctowego z 13,6 częściami fosforynu trójmetylowego w 20 częściach objętościowych chlorobenzenu otrzymuje się związek o wzorze 20, nie destylujący w wysokiej próżni, w wodzie źle, w acetonie i w propanolu dobrze rozpuszczalny.

Przykład X. Jeśli tak jak opisano w przykładzie VII poddaje się reakcji 10,8 części estru 2-etylomerkaptetoetylowego kwasu α, α -dwuchloroacetylooctowego z 7,6 częściami fosforynu trójmetylowego w 18 częściach objętościowych chlorobenzenu otrzymuje się związek o wzorze 21, nie destylujący w wysokiej próżni, w acetonie i propanolu dobrze, w wodzie źle rozpuszczalny.

Przykład XI. 12,62 części estru karbitolowego kwasu jednochloroacetylooctowego (patrz tablica nr 21) miesza się z 20 częściami objętościowymi chlorobenzenu i ogrzewa do temperatury 130°. Do mieszaniny tej dodaje się kroplami 9,65 części N-dwuetyloamidofosforynu o-dwuetylowego $(C_2H_5)_2NP(OC_2H_5)_2$. Reakcję doprowadza się do końca przez jednogodzinne ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną. W tym czasie łąpie się do chłodzonego zbiorniczka 2,3 części chlorku etylowego. Odpędza się lotne części i rozpuszczalnik w próżni, w temperaturze 90°, a następnie w wysokiej próżni, w temperaturze łaźni 100°. Pozostałość (17,2 części) ma wzór sumaryczny $C_{16}H_{32}NO_7P$ i w wysokiej próżni nie destyluje. Związek

w wodzie rozpuszcza się w ilości poniżej 1%, w acetonie i izopropanolu jest dobrze rozpuszczalny.

P znaleziono 8,34%

P wyliczono 8,12%

Przykład XII. 2,3 części pokrajanego sodu umieszcza się w 150 częściach objętościowych suchego eteru i w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny wkrapla się 21,8 części estru karbitolowego kwasu acetylooctowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia tak długo, aż cały sól przejdzie do roztworu. Do tego roztworu wkrapla się w temperaturze 20–30° 17,25 części świeżo przedestylowanego chlorofosforanu dwuetylowego ($C_2H_5O)_2POCl$ i ogrzewa do wrzenia jeszcze w ciągu 14 godzin. Mieszaninę oziębia się i odsacza od wydzielonej soli kuchennej (5,45 części). Przesącz przemycza się 10 częściami objętościowymi roztworu dwuwęglanu sodowego, następnie 10 częściami objętościowymi wody i suszy nad siarczanem sodowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się, jako pozostałość 30,85 części produktu kondensacji o wzorze sumarycznym $C_{14}H_{27}O_8P$, który w wysokiej próżni 0,04 mm Hg wrze w temperaturze 143°.

P znaleziono 8,82%

P wyliczono 8,74%

Przykład XIII. Jeśli tak jak opisano w przykładzie XII poddaje się reakcji sól sodową 21,8 części estru karbitolowego kwasu acetylooctowego z 18,85 częściami tlenochlorofosforanu dwuetylowego otrzymuje się po zwykłej przeróbce 30,8 części produktu kondensacji o wzorze sumarycznym $C_{14}H_{27}O_7PS$, nie destylującego w wysokiej próżni. W wodzie związek rozpuszcza się w ilości poniżej 1%, w acetonie i izopropanolu jest bardzo dobrze rozpuszczalny.

P znaleziono 8,84%

P wyliczono 8,36%

Przykład XIV. 2,3 części sodu umieszcza się w 70 częściach objętościowych absolutnego eteru. Do tego dodaje się w temperaturze 20–30° kroplami 13,8 części świeżo przedestylowanego fosforynu dwuetylowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, do całkowitego rozpuszczenia sodu, po czym wkrapla się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny w temperaturze 20–30° — 25,25 części estru karbitolowego kwasu jednochloroacetylooctowego rozpuszczonego w 20 częściach objętościowych eteru. Następnie utrzymuje się mieszaninę reakcyjną jeszcze w ciągu 16 go-

dzin w temperaturze wrzenia, po czym przemycza się eterowy roztwór 10 częściami objętościowymi roztworu dwuwęglanu sodowego i 2 razy 10 częściami objętościowymi wody, suszy nad siarczanem sodowym i odparowuje w próżni, w temperaturze łaźni 60°. Pozostałość (30,6 części) można destylować w wysokiej próżni. Temperatura wrzenia 160–168°, 0,05 mm Hg.

Analiza na fosfor otrzymanego produktu kondensacji jest zgodna z wzorem sumarycznym $C_{14}H_{27}O_8P$.

P znaleziono 8,54%

P wyliczono 8,74%

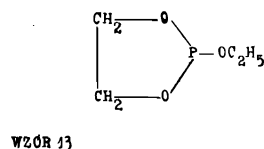
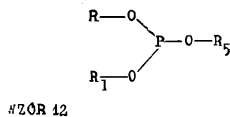
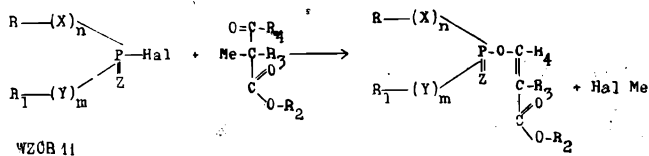
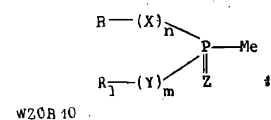
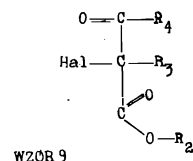
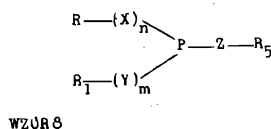
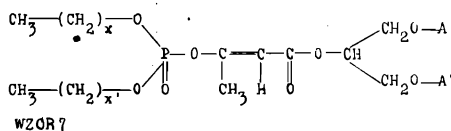
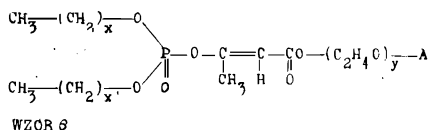
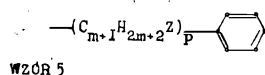
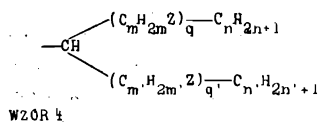
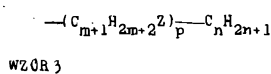
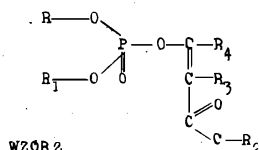
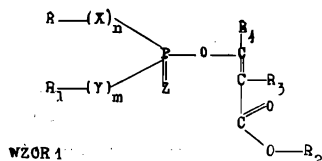
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych organicznych związków fosforowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R_1 oznaczają ewentualnie podstawione reszty alkilowe, cykloalkilowe, aralkilowe, aryłowe lub heterocykliczne, przy czym R i R_1 mogą także być członami układu pierścieniowego, R_2 oznacza rozgałęzioną lub nierozgałęzioną resztę alkilową, przerwana przez co najmniej jeden atom tlenu, R_3 oznacza wodór, resztę alkilową lub atom chlorowca, R_4 oznacza resztę alifatyczną, alicykliczną, aromatyczną lub heterocykliczną, X i Y oznaczają $-O-$, $-S-$, $-NH-$ lub $-N-R$, Z oznacza tlen lub siarkę, a n i m oznaczają 0 lub 1, znamien-ny tym, że związek o wzorze 8, w którym R , R_1 , n , m , X , Y i Z mają znaczenie podane we wzorze 1, a R_3 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową o 1–4 atomach węgla, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 9, w którym R_2 , R_3 i R_4 mają znaczenie podane we wzorze 1, a Hal oznacza atom chlorowca, jak brom, najkorzystniej chlor, najkorzystniej w obecności rozpuszczalnika, przy odszczepieniu związku R_5 — Hal lub związek o wzorze 10, w którym R , R_1 , n , m , X , Y i Z mają znaczenie podane we wzorze 1 i Me oznacza metal alkaliczny, najkorzystniej sól poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 9, w którym R_2 , R_3 , R_4 i Hal mają znaczenie podane powyżej we wzorze 1 lub jeżeli R_3 oznacza wodór lub resztę alkilową, albo prowadzi się kondensację według równania 11.
2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że związek o wzorze 12, w którym R , R_1 i R_5 oznaczają niskocząsteczkową resztę alkilową o 1–4 atomach węgla, poddaje się

reakcji ze związkiem o wzorze 22, w którym R_2 oznacza resztę wzoru 3, albo resztę wzoru 4, albo resztę wzoru 5, przy czym m, m', n i n' oznaczają małe liczby całkowite o wartości 1—4, p, q i q' oznaczają liczby całkowite o wartości 1—10, przy czym p najkorzystniej równa się co najmniej 2, Z oznacza tlen lub siarkę, R_3 oznacza atom

wodoru lub chloru, R_4 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, zwłaszcza resztę metylową lub resztę fenyłową lub resztę fenyłową ewentualnie podstawioną.

Ciba Société Anonyme
Zastępca: Inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy



Tablica I

L P	Ester kwasu acetylooctowego	Stopień schlorowco- wania estru kwasu acetylooctowego w pozycji 2	Fosforyn	Ester kwasu fosforowego
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ Temperatura wrzenia 73°/0,01 mm Hg	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- Cl} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 147 - 148° 0,04 mm Hg
2	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- Cl} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 136 - 140° 0,03 mm Hg
3	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ Temperatura wrzenia 86°/0,03 mm Hg	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- H} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 130° 0,05 mm Hg
4	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- H} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 132° 0,035 mm Hg
5	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7/\text{n}/$ Temperatura wrzenia 86 - 89°/0,04 mm Hg	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- H} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7/\text{n}/ \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 130 - 133° 0,04 mm Hg
6	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- H} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7/\text{n}/ \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 132 - 134° 0,02 mm Hg
7	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{QC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- Cl} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7/\text{n}/ \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 152 - 154° 0,1 mm Hg
8	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \text{--- Cl} \\ \text{--- COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7/\text{n}/ \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 148° 0,02 mm Hg

L. p.	Ester kwasu acetylooctowego	Stopień ochlorowania estru kwasu acetylooctowego w pozycji α	Fosforyn	Ester kwasu fosforowego
9	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$ Temperatura wrzenia 93 - 94°/0,03 mm Hg	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ / \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 139 - 140° 0,03 mm Hg
10	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 144 - 147° 0,02 mm Hg
11	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ / \text{CH O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 154 - 155° 0,09 mm Hg
12	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 151 - 155° 0,03 mm Hg
13	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ Temperatura wrzenia 128 - 133°/0,01 mm Hg	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \\ / \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 184 - 189° 0,15 mm Hg
14	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \\ / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 182 - 187° 0,05 mm Hg
15	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ / \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 193 - 198° 0,15 mm Hg
16	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Temperatura wrzenia 197 - 203° 0,15 mm Hg

L. P.	Ester kwasu acetylooctowego	Stopień schlorowcowania estru kwasu acetylooctowego w pozycji <	Fosforyn	Ester kwasu fosforowego
17	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ Temperatura wrzenia $104 - 110^\circ/0,05 \text{ mm Hg}$	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ Temperatura wrzenia 155° 0,06 mm Hg
18	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ Temperatura wrzenia $157 - 160^\circ$ 0,03 mm Hg
19	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ Temperatura wrzenia 164° 0,2 mm Hg
20	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ Temperatura wrzenia 164° 0,25 mm Hg
21	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ Temperatura wrzenia $104^\circ/0,03 \text{ mm Hg}$	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ Temperatura wrzenia $157 - 158^\circ$ 0,05 mm Hg
22	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ Temperatura wrzenia 145° 0,015 mm Hg
23	"	"	$/\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{isoC}_3\text{H}_7\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ niedestylujący olej, w organicznych rozpuszczalnikach dobrze rozpuszcza się, w wodzie rozpuszcza się < 1%
24	"	"	$/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}/_2\text{P}-\text{O}-\text{C} = \text{C} \backslash \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ olej w organicznych rozpuszczalnikach dobrze rozpuszcza się, w wodzie rozpuszcza się < 1%

L. p.	Ester kwasu acetylocetowego	Stopień chlorkowania estru kwasu acetylocetowego w pozycji 4	Fosforyn	Ester kwasu fosforowego
25	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ Temperatura wrzenia $104^\circ/0,03 \text{ mm Hg}$	jednochlorek	$/\text{C}_4\text{H}_9\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{C}_4\text{H}_9\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ Mało destylujący olej w roztworach organicznych dobrze rozpuszczony w wodzie rozpuszczoność < 1%.
26	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ Temperatura wrzenia $158 - 160^\circ$ $0,12 \text{ mm Hg}$
27	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ Temperatura wrzenia 158° $0,04 \text{ mm Hg}$
28	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7$ Temperatura wrzenia 102° $0,01 \text{ mm Hg}$	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7$ Temperatura wrzenia 142° $0,02 \text{ mm Hg}$
29	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7$ Temperatura wrzenia 102° $0,01 \text{ mm Hg}$	jednochlorek	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7$ Temperatura wrzenia $146 - 152^\circ$ $0,05 \text{ mm Hg}$
30	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7$ Olej niedestylujący, dobrze rozpuszczony w acetonie, w izopropanolu.
31	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7$ Olej niedestylujący, dobrze rozpuszczony w acetonie, w izopropanolu.
32	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}/\text{CH}_3/2$ Temperatura wrzenia $76 - 80^\circ/0,01 \text{ mm Hg}$	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$/\text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}/\text{CH}_3/2$ Temperatura wrzenia 131° $0,02 \text{ mm Hg}$

L. p.	Estre kwasu acetylooctowego	Stopień schlorowania estru kwasu acetylooctowego w pozycji α	Fosforyn	Ester kwasu fosforowego
33	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH/CH}_3/2$ Temperatura wrzenia 76 - 80°/0,01 mm Hg	jednochlorek	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH/CH}_3/2 \end{array}$ Temperatura wrzenia 130° 0,01 mm Hg
34	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH/CH}_3/2 \end{array}$ Temperatura wrzenia 137° 0,07 mm Hg
35	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH/CH}_3/2 \end{array}$ Temperatura wrzenia 142° 0,04 mm Hg
36	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9/\text{iso/}$ Temperatura wrzenia 87° 0,01 mm Hg	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9/\text{iso/} \end{array}$ Temperatura wrzenia 127 - 131° 0,02 mm Hg
37	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9/\text{iso/}$ Temperatura wrzenia 87° 0,01 mm Hg	jednochlorek	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9/\text{iso/} \end{array}$ Temperatura wrzenia 130 - 135° 0,02 mm Hg
38	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9/\text{iso/} \end{array}$ Temperatura wrzenia 150 - 153° 0,08 mm Hg
39	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9/\text{iso/} \end{array}$ Temperatura wrzenia 138 - 145° 0,03 mm Hg
40	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Temperatura wrzenia 136 - 139° 0,02 mm Hg	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O/}_2\text{P-OC} = \text{C} \quad \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Olej niedestylujący, dobrze rozpuszcza się w acetonie i izopropanolu.

L. p.	Ester kwasu acetylooctowego	Stopień schlorowania estru kwasu acetylooctowego w pozycji α	Fosforan	Ester Kwasu fosforowego
41	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Temperatura wrzenia 136 - 139°/0,02 mm Hg	jednochlorek	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} - \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Olej niedestylujący, dobrze rozpuszcza się w acetonie i w izopropanolu.
42	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} - \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Olej niedestylujący, dobrze rozpuszcza się w acetonie i izopropanolu.
43	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ Temperatura wrzenia 91 - 94°/0,01 mm Hg	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} - \text{COOCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ Temperatura wrzenia 127 - 134° 0,01 mm Hg
44	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ Temperatura wrzenia 91 - 94°/0,01 mm Hg	jednochlorek	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} - \text{COOCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ Temperatura wrzenia 134 - 138° 0,01 mm Hg
45	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} - \text{COOCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ Temperatura wrzenia 158 - 160° 0,15 mm Hg
46	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}/_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} - \text{COOCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ Temperatura wrzenia 142 - 145° 0,01 mm Hg

L. p.	Ester kwasu acetylooctowego	Stopień ochlorowania estru kwasu acetylooctowego w pozycji α	Fosforyn	Estre kwasu fosforowego
47	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO/C}_2\text{H}_4\text{O/}_9\text{CH}_3$	jednochlorek	$/\text{CH}_3\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O/}_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \backslash \\ \quad \quad \quad \text{COO/C}_2\text{H}_4\text{O/}_9\text{CH}_3 \end{array}$ niedestylujący, w wodzie, acetonie i alkoholu rozpuszczalny bardzo dobrze
48	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \backslash \\ \quad \quad \quad \text{COO/C}_2\text{H}_4\text{O/}_9\text{CH}_3 \end{array}$ niedestylujący, w wodzie, acetonie i alkoholu bardzo dobrze rozpuszczalny.
49	"	dwuchlorek	$/\text{CH}_3\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O/}_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \backslash \\ \quad \quad \quad \text{COO/C}_2\text{H}_4\text{O/}_9\text{OH} \end{array}$ niedestylujący, w wodzie, acetonie i alkoholu rozpuszczalny.
50	"	"	$/\text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O/}_2\text{P}-\text{OC} = \text{C} \backslash \\ \quad \quad \quad \text{COO/C}_2\text{H}_4\text{O/}_9\text{CH}_3 \end{array}$ niedestylujący, w wodzie, acetonie, alkoholu rozpuszczalny.

