



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,23/03

Zgłoszono: 15.V.1968 (P. 126 966)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07f 9/16

Opublikowano: 6.II.1974

UKD

Współtwórcy wynalazku: Hiroshi Tsuchiya, Kunio Mukai, Akio Kimura,
Hiroshi Taya, Keimei Fujimoto, Toshiaki Oza-
ki, Sigeo Yamamoto, Taizo Ogawa, Tadashi
Ooishi, Yositosi Okuno

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania nowych fosforotiolanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia nowych fosforotiolanów o ogólnym wzorze 1,
w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą
nie więcej niż 5 atomów węgla, A oznacza gru-
pę alkilową zawierającą nie więcej niż 10 ato-
mów węgla, grupę chlorowcoalkilową zawierają-
cą nie więcej niż 3 atomy węgla, grupę alkeny-
lową lub alkinylową zawierającą nie więcej niż
4 atomy węgla, grupę alkilotioalkilową zawiera-
jącą nie więcej niż 6 atomów węgla, grupę fe-
nylotioalkilową zawierającą w sumie nie więcej
niż 9 atomów węgla, grupę ftaloimidoalkilową
zawierającą w sumie nie więcej niż 11 atomów
węgla lub grupę fenyloalkilową zawierającą w su-
mie nie więcej niż 10 atomów węgla, X oznacza
atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową
zawierającą nie więcej niż 5 atomów węgla, n jest
liczbą całkowitą i wynosi 1—5. Związki te mają
własności owadobójcze i grzybobójcze.

Sposobem według wynalazku fosforotiolany o
ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole
mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się na
drodze reakcji soli kwasu tiofosforowego o ogólnym
wzorze 2, w którym R, X i n mają wyżej
podane znaczenie, a M oznacza atom metalu alkalicz-
nego, z chlorowcopochodną o wzorze ogólnym
Y — A, w którym Y oznacza atom chlorowca, a
A ma znaczenie podane w odniesieniu do wzoru
1.

Sole kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 2,

2

w którym R, M, X i n mają wyżej podane zna-
czenie, są związkami nowymi i otrzymuje się je
w reakcji O,O — dwualkilo — O — fenylofosfo-
rotationianu o wzorze ogólnym 3, w którym R, X
i n mają wyżej podane znaczenie, z wodorosiarcz-
kiem metalu alkalicznego o wzorze ogólnym M —
SH, w którym M oznacza atom metalu alkalicz-
nego, przy czym produkt reakcji, bez wyodręb-
nienia go z mieszaniny poreakcyjnej można pod-
dawać bezpośrednio reakcji z chlorowcopochodną
o wzorze Y — A, w którym Y i A mają wyżej
podane znaczenie. Sole kwasu tiofosforowego o
wzorze 2 otrzymuje się z wydajnością wynoszą-
cą 90% wydajności teoretycznej lub większą, przy
czym nawet w stanie surowym czystość ich wy-
nosi powyżej 90%.

Reakcja soli kwasu tiofosforowego o wzorze
ogólnym 2, w którym M, R, X i n mają wyżej
podane znaczenie, z chlorowcopochodną organicz-
ną o wzorze ogólnym Y — A, w którym Y i A
mają wyżej podane znaczenie polega na dodawa-
niu do mieszaniny zawierającej sól kwasu tio-
fosforowego o ogólnym wzorze 2 i rozpuszczal-
nik, organicznej chlorowcopochodnej w warunkach
umożliwiających przebieg reakcji. Sposób doda-
wania substratów nie jest tu rzeczą istotną. Chlo-
rowcopochodną stosuje się w ilości wynoszącej
0,9—1,5 mola na mol soli kwasu tiofosforowego.
W procesie stosować można jakiegokolwiek spośród
powszechnie stosowanych rozpuszczalników. Na

ogół jednak lepsze wyniki uzyskuje się stosując rozpuszczalniki o stosunkowo dużej polarności, jak na przykład woda, alkohole, alkoksyalkohole, ketony, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylu, acetonitryl i podobne. Pożądane jest także, aby stosowany rozpuszczalnik rozpuszczał oba substraty, to jest sole kwasu tiofosforowego i chlorowcopochodne. Jako sól kwasu tiofosforowego można stosować jakąkolwiek spośród substancji otrzymanych opisanym dalej sposobem, niezależnie od tego, czy została ona wyodrębniona czy też nie. Parametry omawianej reakcji kondensacji zmieniają się w szerokich granicach w zależności od rodzaju substratów i zastosowanego rozpuszczalnika. Zazwyczaj reakcję prowadzi się w granicach od temperatury otoczenia do około 150°C, w czasie 30 minut do 10 godzin. W razie potrzeby chlorowcopochodna, która jest jednym z substratów reakcji, może być użyta w odpowiednim nadmiarze i stanowić jednocześnie rozpuszczalnik, dzięki czemu w wielu przypadkach uzyskuje się wyższą wydajność reakcji. Po zakończonej reakcji mieszaninę poreakcyjną poddaje się zwykłym zabiegom w celu wydzielenia pożądanego fosforotiolanu o wzorze ogólnym 1. Przykładami fosforotiolanów otrzymywanych sposobem według wynalazku są związki o wzorach 4 — 87 i 111 — 115.

Stosowany do wytwarzania związków o wzorze 2 wodorosiarczek metalu alkalicznego o wzorze ogólnym $M \cdot SH$, w którym M ma wyżej podane znaczenie, stosuje się w postaci roztworu w jednym z rozpuszczalników, takich jak wodny roztwór alkoholu lub bezwodny alkohol, alkoksyalkohol, dwumetyloformamid, sulfotlenku dwumetylu, albo w ich mieszaninie. Jako wodorosiarczek metalu alkalicznego może być użyty produkt otrzymany w reakcji siarkowodoru z alkoholem lub wodorotlenkiem metalu alkalicznego, prowadzonej w środowisku wyżej wymienionych rozpuszczalników. Można także zastosować kryształiczny wodorosiarczek metalu alkalicznego lub jego wodny roztwór o stosunkowo wysokim stężeniu. Otrzymany w taki sposób roztwór wodorosiarczku metalu alkalicznego poddaje się reakcji z fosforotionianem o wzorze ogólnym 3, w którym R , X i n mają wyżej podane znaczenie. Warunki tej reakcji zależą od rodzaju użytych surowców i rozpuszczalnika. Zazwyczaj reakcję prowadzi się w temperaturze 50—200°C, w czasie 30 minut do 10 godzin. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną poddaje się filtrowaniu. Z przesączu oddestylowuje się rozpuszczalnik i merkaptan o wzorze ogólnym RSH , w którym R ma wyżej podane znaczenie, powstały jako produkt uboczny. Otrzymuje się w ten sposób sól kwasu tiofosforowego o wzorze ogólnym 2, w postaci kryształicznej. Do dalszej reakcji z chlorowcopochodną o wzorze ogólnym $Y - A$, sól kwasu tiofosforowego otrzymana w wyżej opisany sposób może być użyta w postaci ciekłej, bez wyosabniania. Produkt uboczny, merkaptan, może być usuwany z mieszaniny reakcyjnej w czasie trwania reakcji.

Fosforotionian o wzorze ogólnym 3, stanowiący jedną z substancji wyjściowych, jest zwią-

kiem znanym. Może on być na przykład otrzymany sposobem podanym w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej Nr 814152.

Wodorosiarczek metalu alkalicznego stosuje się w ilości 1 lub więcej moli, najkorzystniej zaś 1,1 — 1,2 moli na 1 mol fosforotionianu. Ilość zastosowanego rozpuszczalnika zależy od rodzaju substancji wyjściowej i stanowi 50—500, a korzystnie 100—300% wagowych fosforotionianu.

Poniżej podano przykłady substancji wyjściowych stosowanych w sposobie według wynalazku, a mianowicie O,O -dwualkilo- O -fenylofosforotionianów, wodorosiarczków i chlorowcopochodnych organicznych.

Jako fosforotioniany o wzorze ogólnym 3 stosuje się na przykład następujące związki:

- 0,0 — dwumetylo-0-fenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-fenylofosforotionian
- 0,0 — dwupropylo-0-fenylofosforotionian
- 0,0 — dwuizopropylo-0-fenylofosforotionian
- 0,0 — dwu (n -butylo)-0-fenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-4-chlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-3-chlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2-chlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,3-dwuchlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-2-2,4-dwuchlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,5-dwuchlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,6-dwuchlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,4,6-trójkchlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,4,5-trójkchlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwu (n -propylo)-0-4-chlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwu (n -propylo)-0-2-chlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwu (n -butylo)-0-4-chlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwu (n -butylo)-0-2-chlorofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-4-metylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-3-metylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2-metylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,3-dwumetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,4-dwumetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,5-dwumetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,6-dwumetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-3,4-dwumetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-3,5-dwumetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,3,5-trójmetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,4,5-trójmetylofenylofosforotionian
- 0,0 — dwuetylo-0-2,4,6-trójmetylofenylofosforotionian

- 0,0 — dwuetylo-0-2,3,5,6-czterometylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-4-etylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-3-etylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-3-izopropyl-4-metylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2-n-propylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2-izopropylfenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-3-izopropylfenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-4-izopropylfenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-4-III-rzęd.-butylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2-III-rzęd.-butylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2-II-rzęd.-butylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-3-II-rzęd.-butylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-4-II-rzęd.-butylofenylofosforotionian
 0,0 — dwu (n-propyl)-0-4-metylobutylofosforotionian
 0,0 — dwu (n-propyl)-0-2-metylofenylofosforotionian
 0,0 — dwu (n-butyl)-0-4-metylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2,3,4,5,6-pięciochlorofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-4-III-rzęd.-amylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-4-II-rzęd.-amylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2-metylo-4-izopropylfenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2-bromo-4,5-dwumetylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-2,4-dwuchloro-3,4-dwumetylofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-3,5-dwumetylo-4-chlorofenylofosforotionian
 0,0 — dwuetylo-0-3-metylo-4-chlorofenylofosforotionian

Jako wodorosiareczek stosuje się na przykład wodorosiareczek potasowy i sodowy.

Jako chlorowcopochodne stosuje się chlorek etylu, chlorek propylu, bromek izopropylu, bromek n-butylu, bromek II-rzęd.-butylu, bromek izobutylu, bromek n-amylu, bromek izoamylu, bromek n-oktylu, bromek n-decyłu, chlorobromoetan, 1-chloro-2-bromoetan, 1-chloro-3-bromopropan, chlorek allilu, chlorek metyloallilu, bromek propargilu, tioeter-2-chloroetylo-etylowy, tioeter 2-chloroetylofenylowy, N-chlorometyloftalimid, 1-chloro-1-fenyloetan, 1-chloro-2-fenyloetan, 1-bromo-3-fenylopropan, 1-bromo-1-fenylopropan i 1-bromo-2-fenylopropan.

Wynalazek ilustrują podane niżej przykłady, które nie wyczerpują jednakże wszystkich możliwości jego stosowania.

Przykład I. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu ety-

lowego. Roztwór nasycza się siarkowodorem w celu uzyskania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego. Do tego roztworu dodaje się 29,6 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-fenylotiofosforanu i mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, przy mieszaniu, utrzymując stan wrzenia w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia, do mieszaniny dodaje się 16,4 g (0,12 mola) bromku n-butylu i całość ponownie ogrzewa się utrzymując przy mieszaniu stan wrzenia w ciągu dalszych 5 godzin. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika, do pozostałości dodaje się toluenu, przemywa ją 5% roztworem węgla sodowego, potem kilka razy wodą i suszy warstwę toluenową bezwodnym siarczanem sodowym. Następnie oddestylowuje się toluen pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 27,0 g 0-etylo-0-fenyl-S-n-butylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{20} 1,5125; wydajność 82,1%.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{12}H_{19}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	11,29	11,43
S (%)	11,69	11,97

Przykład II. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycza się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego. Do tego roztworu dodaje się 29,6 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-fenylotiofosforanu i mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przy mieszaniu utrzymując stan wrzenia w ciągu 4 godzin. Po oddestylowaniu alkoholu etylowego pod zmniejszonym ciśnieniem przemywa się wytrącone kryształy eterem, odsącza i suszy. Uzyskuje się 28,0 g białych kryształów o temperaturze topnienia $140^\circ C$, wydajność 91,0% wydajności teoretycznej.

25,6 g (0,1 mola) otrzymanej w opisany sposób soli kwasu tiofosforowego rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się 14,3 g (0,1 mola) 1-chloro-2-bromoetanu i następnie ogrzewa całość, przy mieszaniu pod chłodnicą zwrotną utrzymując temperaturę wrzenia w ciągu 7 godzin.

Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w ten sposób jak w przykładzie I. Otrzymuje się 20,0 g 0-etylo-0-fenyl-S-2-chloroetylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{18} 1,5324, wydajność 71,2% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{10}H_{14}ClOPS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	11,03	11,24
S (%)	11,42	11,71
Cl (%)	12,63	12,51

Przykład III. 25,6 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-fenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie II, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturę otoczenia

12,1 g (0,1 mola) bromku allilu. Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze 60°—70°C w ciągu 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną przerabia się następnie w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 25,1 g 0-etylo-0-fenilo-S-allilofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{20} 1,5310, wydajność 97,3% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{11}H_{15}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	11,99	11,87
S (%)	12,41	12,68

Przykład IV. 24,0 g (0,1 mola) soli sodowej kwasu 0-etylo-0-fenylotiofosforowego, otrzymaną w sposób opisany w przykładzie II, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do uzyskanego roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 18,5 g (0,1 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu oraz małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora. Całość ogrzewa się następnie, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stan wrzenia w ciągu 5 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 29,2 g 0-etylo-0-fenilo-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{22} 1,5567; wydajność 90,6% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{16}H_{19}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,61	9,60
S (%)	9,95	10,21

Przykład V. 25,6 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-fenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie II, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 17,3 g (0,1 mola) 1-chloro-2-fenyletanolu. Dodaje się również do niego małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora. Następnie całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stan wrzenia w ciągu 5 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 33,1 g 0-etylo-0-fenilo-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci oleju jasnożółtego; n_D^{23} 1,5790; wydajność 93,3% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{16}H_{19}O_3PS_2$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,74	8,49
S (%)	18,09	18,22

Przykład VI. 25,6 g (0,1 mola) 0-etylo-0-fenylotiofosforanu, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 19,6 g (0,1 mola) N-chlorometyloftalimidu. Dodaje się do niego również małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katali-

zatora. Następnie całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 3 godzin, po czym przerabia w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 37,1 g 0-etylo-0-fenilo-S-ftalimidometylofosforotiolanu o postaci bezbarwnego oleju, n_D^{21} 1,5850; wydajność 98,2% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{17}H_{16}NO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,21	8,44
S (%)	8,50	8,73
N (%)	3,71	3,66

Przykład VII. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycza się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego. Do roztworu dodaje się następnie 31,2 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-4-metylofenylotiofosforanu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 5 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia do mieszaniny dodaje się 22,2 g (0,12 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu, a także małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora. Całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu dalszych 5 godzin. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z mieszaniny reakcyjnej, do pozostałości dodaje się toluenu, przemycia 5% roztworem węglanu sodowego, potem kilka razy wodą i suszy się warstwą toluenową bezwodnym siarczanem sodowym. Następnie oddestylowuje się toluen pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 34,4 g 0-etylo-0-4-metylofenilo-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5536; wydajność 85,2% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{17}H_{21}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,21	9,18
S (%)	9,53	9,74

Przykład VIII. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycza się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego. Do roztworu dodaje się 36,2 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-4-III-rzęd.-butylofenylotiofosforanu i mieszaninę ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia, do mieszaniny dodaje się 22,2 g (0,12 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu, a także małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora i ogrzewa się ją, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 7 godzin, a następnie przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 37,6 g 0-etylo-0-4-III-rzęd.-butylofenilo-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci jasno-

żółtego oleju; n_D^{25} 1,5412; wydajność 82,7% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{20}H_{27}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,18	8,18
S (%)	8,47	8,57

Przykład IX. 28,4 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3,4-dwumetylofenylotiofosforowego, otrzymaną w sposób jak w przykładzie I, rozpuszcza się w 100 ml wody. Do roztworu dodaje się 18,5 g (0,1 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu i małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora. Całość miesza się w temperaturze 80°C w ciągu 5 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną przerabia w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 31,3 g 0-etylo-0-3,4-dwumetylofenylo-S-2-fenyletylofosforotiolanu w postaci brązowego oleju; n_D^{25} 1,5530; wydajność 89,2% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{18}H_{23}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,84	8,67
S (%)	9,15	9,18

Przykład X. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycy się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego. Do roztworu tego dodaje się 31,2 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-3-metylofenylotiofosforanu i całość, przy mieszaniu, ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i utrzymuje ten stan w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia do mieszaniny dodaje się 22,2 g (0,12 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu, a następnie utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przy mieszaniu, w ciągu 5 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 32,8 g 0-etylo-0-3-metylofenylo-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5522; wydajność 81,3% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{17}H_{21}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,21	9,22
S (%)	9,53	9,71

Przykład XI. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycy się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego, a następnie dodaje się 33,7 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-4-chlorofenylotiofosforanu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 4 godzin. Po oddestylowaniu alkoholu etylowego pod zmniejszonym ciśnieniem, wytrącone kryształy przemywa się eterem, odsącza i

suszy. Otrzymuje się 32,2 g białych kryształów, wydajność 92,3% wydajności teoretycznej; temperatura topnienia produktu 154°—156°C.

29,1 g (0,1 mola) otrzymanej w opisany sposób soli kwasu tiofosforowego rozpuszcza się w 100 ml wody. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 18,5 (0,1 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu i całość miesza się w temperaturze 80°C w ciągu 5 godzin. Następnie mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 33,5 g 0-etylo-0-4-chlorofenyl-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5610; wydajność 94,0% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{16}H_{18}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,68	8,48
S (%)	8,99	8,90
Cl (%)	9,94	10,14

Przykład XII. Mieszaninę zawierającą 30,5 g soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3-metylo-4-chlorofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób podany w przykładzie XI, 100 ml alkoholu etylowego i 18,5 g 1-bromo-2-fenyletanolu utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 5 godzin, a następnie przerabia w sposób opisany wyżej. Otrzymuje się 0-etylo-0-3-metylo-4-chlorofenyl-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5568; wydajność 93% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{17}H_{20}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,37	8,50
S (%)	8,64	8,86
Cl (%)	8,58	9,07

Przykład XIII. 27,5 g (0,1 mola) soli sodowej kwasu 0-etylo-0-2-chlorofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie I, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 18,5 g (0,1 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu i małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, przy mieszaniu, utrzymując stan wrzenia w ciągu 5 godzin, a następnie przerabia w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 32,5 g 0-etylo-0-2-chlorofenyl-S-2-fenyletylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5613; wydajność 91,2% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{16}H_{18}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,68	8,80
S (%)	8,99	9,22
Cl (%)	9,94	9,68

Przykład XIV. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycy się siarkowodorem, w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego. Do roztworu dodaje się 37,8 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-2,4-dwuchlorofenylotiofosforanu i mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, przy mieszaniu, utrzymując stan wrzenia w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia do mieszaniny dodaje się 22,2 g (0,12 mola) 1-bromo-2-fenyletanolu i ponownie ogrzewa pod chłodnicą zwrotną utrzymując, przy mieszaniu, stan wrzenia w ciągu 4 godzin. Następnie mieszaninę po reakcji przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 40,5 g 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylotiofosforanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5678; wydajność 86,2% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{16}H_{17}Cl_2O_2PS$.

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	7,92	7,85
S (%)	8,19	8,33
Cl (%)	18,12	17,93

Przykłady XV—XXXII. Postępując w sposób podany w przykładach I—XIV przeprowadza się syntezę związków wymienionych w tablicy 1. Reakcję prowadzi się w ten sposób, że na związek o wzorze 2 działa się związkiem o wzorze Y—A, w którym A oznacza grupę fenyletanolową, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 1 oraz związek o wzorze MY. Substancje wyjściowe, to jest sole pochodnych 0-alkilo-0-fenylowych kwasu tiofosforowego, zawierające podstawioną grupę fenylową, wytwarza się w sposób analogiczny do podanego w przykładzie XI. Oznaczenie symboli R, M i Y w poszczególnych związkach podano w tablicy 1.

Tablica 1

Przykład Nr	$X_nC_nH_n$	R	M	Y	Zastosowany rozpuszczalnik	Czas reakcji i temperatura	Wydajność	Współcz. załamania światła	Wyniki analizy elementarnej	
									Obliczono	Oznaczono
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XV	wzór 88	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	6 godzin 80° C	84%	n_D^{30} 1,5570	P 8,05 S 8,33 Cl 9,21	7,89 8,23 8,96
XVI	wzór 89	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	6 godzin 80° C	78%	n_D^{29} 1,5750	P 7,28 S 7,53 Cl 24,98	7,56 7,61 24,83
XVII	wzór 90	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	8 godzin 80° C	75%	n_D^{23} 1,5730	P 7,28 S 7,83 Cl 24,98	7,36 8,06 24,68
XVIII	wzór 91	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	5 godzin 80° C	70%	n_D^{23} 1,5830	P 6,26 S 6,48 Cl 35,84	6,66 6,68 35,88
XIX	wzór 92	$-C_2H_5$	Na	Br	H_2O	5 godzin 70° C	85%	n_D^{22} 1,5329	P 7,89 S 8,17	8,00 8,34
XX	wzór 93	$-C_2H_5$	Na	Br	H_2O	6 godzin 70° C	83%	$n_D^{21,5}$ 1,5382	P 7,89 S 8,17	7,71 8,23
XXI	wzór 94	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	5 godzin 80° C	81%	n_D^{19} 1,5550	P 8,18 S 8,47	8,35 8,67
XXII	wzór 95	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	5 godzin 80° C	87%	n_D^{21} 1,5572	P 8,50 S 8,80	8,53 8,91
XXIII	wzór 96	$-C_2H_5$	Na	Br	H_2O	3 godziny 70° C	90%	n_D^{21} 1,5561	P 8,84 S 9,15	8,79 9,23
XXIV	wzór 97	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	8 godzin 80° C	71%	n_D^{24} 1,5703	P 7,39 S 7,65 Cl 16,91	7,50 7,71 17,05
XXV	wzór 98	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	8 godzin 80° C	70%	n_D^{21} 1,5754	P 7,21 S 7,47	7,51 7,64

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XXVI	wzór 99	—C ₂ H ₅	K	Br	H ₂ O	4 godziny 70° C	88%	n _D ²⁰ 1,5547	P 8,50 S 8,80	8,70 8,97
XXVII	wzór 100	—C ₂ H ₅	Na	Br	C ₂ H ₅ OH	4 godziny 80° C	86%	n _D ²¹ 1,5531	P 8,84 S 9,15	8,90 9,38
XXVIII	wzór 101	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 80° C	82%	n _D ¹⁹ 1,5554	P 8,18 S 8,47	8,32 8,50
XXIX	wzór 102	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 80° C	83%	n _D ²² 1,5533	P 8,84 S 9,15	8,79 9,13
XXX	wzór 103 (mieszana o. m. p.)	—C ₂ H ₅	Na	Br	H ₂ O	4 godziny 70° C	88%	n _D ²⁴ 1,5530	P 9,21 S 9,53	9,27 9,65
XXXI	wzór 104	—C ₂ H ₅	Na	Br	H ₂ O	5 godzin 70° C	86%	n _D ²⁵ 1,5539	P 9,21 S 9,53	9,30 9,71
XXXII	wzór 105	—C ₂ H ₅	Na	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 80° C	84%	n _D ²⁵ 1,5620	P 8,68 S 8,99 Cl 9,94	8,72 9,08 10,24

Przykład XXXIII. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycza się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego, a następnie dodaje 31,2 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-4-metylofenylo-
tionofosforanu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 5 godzin. Po oddestylowaniu, pod zmniejszonym ciśnieniem, alkoholu etylowego wytrącone kryształy przemywa się eterem, odsąca i suszy. Otrzymuje się 29,2 g soli potasowej kwasu 0-etylo-0-4-metylofenylo-
tiofosforowego, wydajność 90,1% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia produktu 157°—160°C.

27,0 g (0,1 mola) otrzymanej soli kwasu tiofosforowego rozpuszcza się w 100 ml acetonu. Do uzyskanego roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 7,7 g (0,1 mola) chlorku allilu i mieszaninę ogrzewa, mieszając, pod chłodnicą zwrotną w stanie wrzenia w ciągu 3 godzin. Po oddestylowaniu roztworu dodaje się do pozostałości dodaje się toluenu, przemywa 5% roztworem węgla sodowego, potem kilka razy wodą i następnie warstwę toluenową suszy bezwodnym siarczaniem sodowym. Toluol oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 25,4 g 0-etylo-0-4-metylofenylo-S-allilofosforotiolanu w postaci jasnożółtego oleju; n_D^{27,5} 1,5235; wydajność 93,3% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla C₁₂H₁₇O₃PS:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	11,37	11,45
S (%)	11,77	12,00

Przykład XXXIV. 27,0 g (0,1 mola) soli po-

tasowej kwasu 0-etylo-0-4-metylofenylo-
tiofosforowego, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 13,7 g (0,1 mola) bromku II-rzęd-
butylu. Mieszaninę ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 7 godzin, a następnie przerabia się ją w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 20,3 g 0-etylo-0-4-metylofenylo-S-II-rzęd-
butylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D²⁵ 1,5101; wydajność 70,5% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla C₁₃H₂₁O₃PS:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,74	10,57
S (%)	11,12	11,31

Przykład XXXV. 27,0 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-4-metylofenylo-
tiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się 11,9 g (0,1 mola) bromku propargilu i całość miesza się w temperaturze 60°—70°C w ciągu 4 godzin, a następnie przerabia w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 24,9 g 0-etylo-0-4-metylo-S-propargilofosforotiolanu o postaci jasnobrunatnego oleju, n_D²⁸ 1,5285; wydajność 92,1% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla C₁₂H₁₅O₃PS:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	11,46	11,50
S (%)	11,86	11,93

Przykład XXXVI. 0,0-dwuetylo-0-4-III-rzęd.-butylofenylotiofosforan traktuje się w sposób opisany w przykładzie XXXIII w celu otrzymania białych kryształów soli potasowej kwasu 0-etylo-0-4-III-rzęd.-butylofenylotiofosforowego, wydajność 93,5%; temperatura topnienia 178°—181°C.

31,2 g (0,1 mola) otrzymanej soli kwasu tiofosforowego rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się 12,1 g (0,1 mola) bromku allilu i całość miesza się w temperaturze 60°—70°C w ciągu 3 godzin. Z mieszaniną postępuje się następnie w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 0-etylo-0-4-III-rzęd.-butylofenylo-S-allilofosforotiolan o postaci żółtego oleju; n_D^{20} 1,5179; wydajność 94,4% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{15}H_{23}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,85	9,79
S (%)	10,20	10,37

Przykład XXXVII. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 250 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycy się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego, a następnie dodaje 32,9 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-3,4-dwumetylofenylotiofosforanu i ogrzewa, mieszając, pod chłodnicą zwrotną w stanie wrzenia w ciągu 7 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia dodaje się 16,4 g (0,12 mola) bromku II-rzęd.-butylu i małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora. Mieszaninę ponownie ogrzewa się, mieszając, pod chłodnicą zwrotną w stanie wrzenia w ciągu 9 godzin. Następnie postępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 26,7 g 0-etylo-0-3,4-dwumetylofenylo-S-II-rzęd.-butylofosforotiolanu o postaci jasnobrunatnego oleju; n_D^{20} 1,5148; wydajność 73,6% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{14}H_{23}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,24	10,41
S (%)	10,60	10,33

Przykład XXXVIII. 0,0-dwuetylo-0-3,4-dwumetylofenylotiofosforan traktowano w sposób opisany w przykładzie XXXIII w celu otrzymania białych kryształów soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3,4-dwumetylofenylotiofosforowego; wydajność 90,5% wydajności teoretycznej, a temperatura topnienia produktu 170°—172°C.

28,4 g (0,1 mola) otrzymanej soli kwasu tiofosforowego rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu tego dodaje się 14,3 g (0,1 mola) 1-chloro-2-bromoetynu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 10 godzin. Z mieszaniną poreakcyjną postępuje się następnie w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje

się 0-etylo-0-3,4-dwumetylofenylo-S-2-chloroetylofosforotiolan o postaci jasnobrunatnego oleju; $n_D^{20,5}$ 1,5330, wydajność 71,1% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{12}H_{18}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,03	10,26
S (%)	10,38	10,41
Cl (%)	11,48	11,28

Przykład XXXIX. 26,8 g (0,1 mola) soli sodowej kwasu 0-etylo-0-3,4-dwumetylofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml acetonu. Do roztworu dodaje się 7,7 g (0,1 mola) chlorku allilu i mieszaninę ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stan wrzenia w ciągu 3 godzin, a następnie przerabia ją w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 27,5 g 0-etylo-0-3,4-dwumetylofenylo-S-allilofosforotiolanu o postaci jasnobrunatnego oleju; $n_D^{20,5}$ 1,5270; wydajność 96,0% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{13}H_{19}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,82	10,87
S (%)	11,20	11,42

Przykład XL. 27,0 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3-metylofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml wody. Do roztworu dodaje się 14,3 g (0,1 mola) 1-chloro-2-bromoetanu i całość miesza w temperaturze 70°—80°C w ciągu 6 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przerabia się następnie w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 21,1 g 0-etylo-0-3-metylofenylo-S-2-chloroetylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{20} 1,5260; wydajność 71,5% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{11}H_{16}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,51	10,53
S (%)	10,88	11,02
Cl (%)	12,03	11,81

Przykład XLI. 27,0 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3-metylofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się 12,1 g (0,1 mola) bromku allilu i całość miesza się w temperaturze 60°—70°C w ciągu 3 godzin, a następnie przerabia w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 25,6 g 0-etylo-0-3-metylofenylo-S-allilofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; $n_D^{27,5}$ 1,5235; wydajność 94,1% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	11,37	11,52
S (%)	11,77	12,01

Przykład XLII. 27,0 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3-metylofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się 13,7 g (0,1 mola) bromku II-rzęd.-butylu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 5 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie XXXIII, otrzymując 21,4 g 0-etylo-0-3-metylofenylo-S-II-rzęd.-butylofosforotiolanu o postaci jasnobrunatnego oleju; n_D^{24} 1,5077; wydajność 74,1% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{18}H_{21}O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,74	10,81
S (%)	11,12	11,32

Przykład XLIII. 6,7 g (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycy się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego, a następnie dodaje 33,7 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-4-chlorofenylo-tionofosforanu i mieszaninę ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia dodaje się 14,5 g (0,12 mola) bromku allilu i miesza w temperaturze 60°–70°C w ciągu dalszych 3 godzin. Po usunięciu rozpuszczalnika, do pozostałości dodaje się toluenu, przemywa 5% roztworem węglańu sodowego, a potem kilka razy wodą. Warstwę toluenową suszy się bezwodnym siarczanem sodowym, a następnie oddestylowuje się toluen pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 30,6 g 0-etylo-0-4-chlorofenylo-S-allilofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{27} 1,5370; wydajność 87,0% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{11}H_{14}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,58	10,65
S (%)	10,95	11,21
Cl (%)	12,11	12,03

Przykład XLIV. 29,1 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-4-chlorofenylo-tiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 13,7 g (0,1 mola) bromku II-rzęd.-butylu i małą ilość jodku potasowego spełniającego rolę katalizatora. Mieszaninę ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 7 godzin. Następnie po-

stępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII otrzymując 24,2 g 0-etylo-0-4-chlorofenylo-S-II-rzęd.-butylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5221; wydajność 78,5% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{12}H_{18}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,03	10,25
S (%)	10,38	10,43
Cl (%)	11,48	11,58

Przykład XLV. 29,1 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-4-chlorofenylo-tiofosforowego, otrzymanej w sposób podany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 14,3 g (0,1 mola) 2-bromo-2-chloroetanu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stan wrzenia w ciągu 7 godzin, a następnie postępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 22,2 g 0-etylo-0-4-chlorofenylo-S-2-chloroetylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{27} 1,5332; wydajność 70,3% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{10}H_{13}Cl_2O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,83	10,05
S (%)	10,17	10,41
Cl (%)	22,50	22,20

Przykład XLVI. 6,7 (0,12 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego. Roztwór nasycy się siarkowodorem w celu otrzymania etanolowego roztworu wodorosiarczku potasowego. Do tego roztworu dodaje się 33,7 g (0,12 mola) 0,0-dwuetylo-0-2-chlorofenylo-tionofosforanu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia dodaje się 9,2 g (0,12 mola) chlorku allilu i ponownie miesza w temperaturze 60°–70°C w ciągu 3 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przerabia się następnie w sposób opisany w przykładzie XXXIII i otrzymuje się 31,0 g 0-etylo-0-2-chlorofenylo-S-allilofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; $n_D^{29,5}$ 1,5370; wydajność 88,2% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{11}H_{12}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,58	10,66
S (%)	10,95	11,21
Cl (%)	12,11	12,19

Przykład XLVII. 0,0-dwuetylo-0-2-chlorofenylo-tionofosforan traktuje się w sposób opisany w przykładzie XXXIII, otrzymując białe kryształy soli potasowej kwasu 0-etylo-0-2-chlorofenylo-tiofosforowego, wydajność 94,3% wydajności te-

oretycznej, a temperatura topnienia produktu 184°—186°C.

29,1 g (0,1 mola) otrzymanej soli rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 13,7 g (0,1 mola) bromku II-rzęd.-butylu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stan wrzenia w ciągu 7 godzin, a następnie postępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII, otrzymując 23,0 g 0-etylo-0-2-chlorofenylo-S-II-rzęd.-butylofosforotiolanu o postaci jasnobrunatnego oleju; n_D^{29} 1,5215; wydajność 74,6% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{12}H_{18}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,93	10,28
S (%)	10,38	10,52
Cl (%)	11,48	11,44

Przykład XLVIII. 27,5 g (0,1 mola) soli sodowej kwasu 0-etylo-0-2-chlorofenylofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml acetonu. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 11,9 g (0,1 mola) bromku propargilu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stan wrzenia w ciągu 3 godzin. Następnie postępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 26,7 g 0-etylo-0-2-chlorofenylo-S-propargilofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{29} 1,5420; wydajność 91,7% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{11}H_{12}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	10,63	10,70
S (%)	11,03	11,12
Cl (%)	12,19	12,15

Przykład XLIX. 0,0-dwuetylo-0-2,4-dwuchlorofenylofosforanu traktuje się w sposób opisany w przykładzie XXXIII, otrzymując białe kryształy soli potasowej kwasu 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylofosforowego, wydajność 96,2% wydajności teoretycznej, a temperatura topnienia produktu 173°—175°C.

32,5 g (0,1 mola) otrzymanej soli rozpuszcza się w 100 ml acetonu. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 7,7 g (0,1 mola) chlorku allilu i całość ogrzewa, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin, a następnie postępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 29,6 g 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylo-S-allilofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; $n_D^{27,5}$ 1,5460; wydajność 90,6% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{11}H_{18}Cl_2O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,47	9,54
S (%)	9,80	9,68
Cl (%)	21,67	21,50

Przykład L. 32,5 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml wody. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 10,9 g (0,1 mola) bromoetanu i całość miesza się w temperaturze 50°—60°C w ciągu 4 godzin, a następnie postępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 26,7 g 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylo-S-etylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{25} 1,5380; wydajność 84,7% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{10}H_{18}Cl_2O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,83	9,80
S (%)	10,17	10,16
Cl (%)	22,50	22,57

Przykład LI. 32,5 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w temperaturze otoczenia 13,7 g (0,1 mola) bromku II-rzęd.-butylu i całość ogrzewa się, przy mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną utrzymując stan wrzenia w ciągu 7 godzin, a następnie postępuje się z nią w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 26,5 g 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylo-S-II-rzęd.-butylofosforotiolanu o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{27} 1,5304; wydajność 77,1% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{12}H_{17}Cl_2O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,02	9,13
S (%)	9,34	9,26
Cl (%)	20,66	20,73

Przykład LII. 29,1 g soli potasowej kwasu 0-etylo-0-4-chlorofenylofosforowego, otrzymanej w sposób podany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 50 ml wody. Roztwór ogrzewa się do 50°C i dodaje po kropli, w ciągu 1 godziny, 125 g tioeteru 2-chloroetyloetylowego. Następnie całość ogrzewa się, przy mieszaniu, utrzymując temperaturę 70°C w ciągu 4 godzin, dodaje się 100 g toluenu i dalej postępuje się w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Otrzymuje się 0-etylo-0-4-chlorofenylo-S-2-etylotioetylofosforotiolan o postaci jasnożółtego oleju; n_D^{28} 1,5467; wydajność 92,0% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{12}H_{18}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,10	9,61
S (%)	18,50	19,20
Cl (%)	10,43	10,11

Przykład LIII. Mieszaninę zawierającą 28,4 g soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3,4-dwu-

metylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, 100 ml alkoholu etylowego i 17,3 g tioeteru 2-chloroetylofenylo-ego traktuje się w sposób opisany w przykładzie XXXIII, otrzymując 0-etylo-0-3,4-dwumetylo-S-2-fenylotiofosforotiolan o postaci żółtego oleju; wydajność 86% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{18}H_{22}O_3PS_2$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,12	8,38
S (%)	16,75	17,05

Przykład LIV. Mieszaninę zawierającą 32,5 g soli potasowej kwasu 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, 100 ml alkoholu etylowego i 19,6 g N-chlorometyloftalimidu, utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin, a następnie postępuje się z nią w sposób opisany poprzednio, otrzymując 0-etylo-0-2,4 - dwuchlorofenyl-S-N-ftalimidometylofosforotiolan o postaci jasnożółtego oleju; wydajność 83% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{17}H_{14}Cl_2NO_5PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	6,95	7,13
S (%)	7,17	7,26
Cl (%)	15,92	15,40
N (%)	3,14	3,03

Przykład LV. Mieszaninę zawierającą 31,9 g soli potasowej kwasu 0-etylo-0-3,5-dwumetylo-4-chlorofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, 50 ml alkoholu etylowego, 50 ml wody i 13,7 g bromku II-rzęd.-butylu ogrzewa się utrzymując temperaturę 60°C w ciągu 10 godzin, a następnie postępuje się z nią w sposób opisany poprzednio otrzymując 0-etylo - 0-3,5-dwumetylo-4-chlorofenyl-S-II-rzęd.-

butylofosforotiolan o postaci jasnożółtego oleju; wydajność 57% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{14}H_{22}ClO_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	9,21	9,50
S (%)	9,51	9,53
Cl (%)	10,55	10,26

Przykład LVI. 32,5 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-0-2,4-dwuchlorofenylotiofosforowego, otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się 15,1 g (0,1 mola) bromku izoamylu i małą ilość jodku potasowego jako katalizatora i mieszając utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie XXXIII, otrzymuje się 27,4 g 0-etylo - 0-2,4-dwuchlorofenyl-S-izoamylfosforotiolanu w postaci oleju o barwie jasnożółtej, n_D^{21} 1,5242; wydajność wynosi 76,7% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy elementarnej dla $C_{13}H_{19}Cl_2O_3PS$:

	Obliczono	Oznaczono
P (%)	8,67	8,91
S (%)	8,97	9,23
Cl (%)	19,85	19,83

Przykłady LVII—LXXXIV. Postępując w sposób opisany w przykładach XXXIII—LVI, na związki o wzorze 3 działa się związkami o wzorze Y—A, otrzymując związki o wzorze 1 oraz związki o wzorze M—Y. Stosowane przy tym jako substancje wyjściowe sole pochodnych 0-alkilo-0-fenylowych kwasu tiofosforowego, zawierające podstawione grupy fenylowe otrzymuje się w sposób opisany w przykładzie XXXIII. Wyniki podano w tablicy 2. Oznaczenie symboli A, R, M i Y w poszczególnych związkach podano również w tablicy.

Tablica 2

Przykład Nr	$X_n C_6 H_5$	A	R	M	Y	Zastosowany rozpuszczalnik	Czas reakcji i temperatura	Wydajność	Współczynnik załamania światła	Wyniki analizy elementarnej	
										Obliczono	Oznaczono
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LVII	wzór 106	-(II-rz.) C_4H_9	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	7 godzin 80° C	73%	n_D^{31} 1,5187	P 9,60 S 9,93 Cl 10,98	9,55 9,91 11,12
LVIII	wzór 89	-(II-rz.) C_4H_9	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	8 godzin 80° C	70%	n_D^{29} 1,5405	P 8,20 S 8,49 Cl 28,16	8,33 8,18 28,30
LIX	wzór 90	-(II-rz.) C_4H_9	$-C_2H_5$	K	Br	C_2H_5OH	10 godzin 80° C	71%	n_D^{25} 1,5430	P 8,20 S 8,49 Cl 28,16	8,17 8,71 28,64

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LX	wzór 107	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	10 godzin 80° C	73%	n _D ²⁴ 1,5078	P 9,37 S 9,70	9,16 9,53
LXI	wzór 90	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ S ₂ CH ₃	—C ₂ H ₅	Na	Cl	H ₂ O	3 godziny 60° C	87%	n _D ^{24,5} 1,5490	P 7,31 S 15,13 Cl 25,10	7,52 15,33 25,50
LXII	wzór 89	-(n)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 70° C	86%	n _D ²¹ 1,5444	P 8,20 S 8,49 Cl 28,16	8,19 8,20 28,41
LX II	wzór 92	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	8 godzin 80° C	72%	n _D ²² 1,5064	P 8,99 S 9,31	9,02 9,47
LXIV	wzór 108	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	Na	Br	C ₂ H ₅ OH	8 godzin 80° C	78%	n _D ^{20,5} 1,5138	P 10,24 S 10,60	10,04 10,35
LXV	wzór 93	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	10 godzin 80° C	73%	n _D ^{21,5} 1,5031	P 8,99 S 9,31	9,16 9,52
LXVI	wzór 94	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	8 godzin 80° C	73%	n _D ¹⁹ 1,5170	P 9,37 S 9,70	9,41 10,03
LXVII	wzór 100	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	80° C 8 godzin	75%	n _D ²¹ 1,5140	P 10,24 S 10,60	10,43 10,81
LXVIII	wzór 105	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	Na	Br	C ₂ H ₅ OH	80° C 7 godzin	78%	n _D ²² 1,5220	P 10,03 S 10,38 Cl 11,48	10,00 10,47 11,75
LXIX	wzór 89	—CH ₂ ·CH= =CH ₂	—C ₂ H ₅	K	Br	(CH ₃) ₂ CO	3 godziny 60° C	93%	n _D ²¹ 1,5561	P 8,56 S 8,87 Cl 29,41	8,72 8,90 29,73
LXX	wzór 89	—CH ₂ CH ₂ · ·CH ₂	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	3 godziny 80° C	90%	n _D ²⁴ 1,5525	P 7,78 S 8,05 Cl 35,62	8,00 8,25 35,13
LXXI	wzór 95	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	7 godzin 80° C	75%	n _D ²⁵ 1,5239	P 9,79 S 10,13	10,01 10,15
LXXII	wzór 109	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 80° C	78%	n _D ²⁵ 1,5018	P 10,24 S 10,60	10,34 10,47
LXXIII	wzór 97	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	7 godzin 80° C	72%	n _D ²⁵ 1,5422	P 8,34 S 8,63 Cl 19,10	8,54 8,99 19,21
LXXIV	wzór 98	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	7 godzin 80° C	70%	n _D ²³ 1,5415	P 8,12 S 8,41	8,03 8,52
LXXV	wzór 104	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	Na	Br	C ₂ H ₅ OH	7 godzin 80° C	70%	n _D ²⁵ 1,5107	P 10,74 S 11,12	11,02 11,36
LXXVI	wzór 99	(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	6 godzin 80° C	77%	n _D ²¹ 1,5052	P 9,79 S 10,13	10,01 10,15
LXXVII	wzór 103	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	Na	Br	C ₂ H ₅ OH	7 godzin 80° C	80%	n _D ²⁴ 1,5112	P 10,74 S 11,12	10,83 11,19
LXXVIII	wzór 102	-(II-rz.)C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	Na	Br	C ₂ H ₅ OH	7 godzin 80° C	76%	n _D ²¹ 1,5135	P 10,24 S 10,60	10,50 10,65

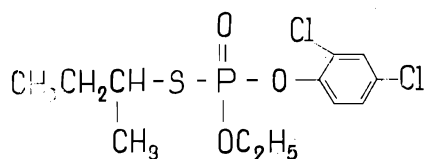
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LXXIX	wzór 101	-(II-rz.)C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	8 godzin 80° C	76%	n _D ²¹ 1,5181	P 9,37 S 9,70	9,33 9,64
LXXX	wzór 110	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	3 godziny 80° C	94%	n _D ²¹ 1,5341	P 9,41 S 9,74 Cl 21,54	9,70 9,81 21,32
LXXXI	wzór 108	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	3 godziny 80° C	95%	n _D ²² 1,5373	P 9,59 S 9,93 Cl 10,98	9,79 10,21 11,00
LXXXII	wzór 88	-CH·CH= =CH ₂	-C ₂ H ₅	K	Br	(CH ₃) ₂ CO	3 godziny 60° C	92%	n _D ²² 1,5350	P 9,65 S 9,99 Cl 11,05	10,05 10,23 11,28
LXXXIII	wzór 90	-CH·CH= =CH ₂	-C ₂ H ₅	K	Br	(CH ₃) ₂ CO	3 godziny 60° C	90%	n _D ²¹ 1,5560	P 8,56 S 8,87 Cl 29,41	8,71 9,07 29,54
LXXXIV	wzór 89	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 80° C	87%	n _D ^{20,5} 1,5462	P 7,91 S 8,19 Cl 27,15	8,02 8,33 27,42
LXXXV	wzór 89	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	4 godziny 80° C	71%	n _D ^{21,5} 1,5467	P 8,52 S 8,82 Cl 29,97	9,09 8,98 28,97
LXXXVI	wzór 100	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	4 godziny 78° C	79%	n _D ^{20,0} 1,5200	P 10,74 S 11,12	10,77 11,36
LXXXVII	wzór 88	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 75° C	73%	n _D ^{18,5} 1,5315	P 9,60 S 9,93 Cl 10,98	9,62 10,24 11,04
LXXXVIII	m-dwu- chloro- fenyl	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	K	Br	C ₂ H ₅ OH	5 godzin 75° C	73%	n _D ¹⁹ 1,5399	P 9,41 S 9,74 Cl 40,99	9,27 9,66 21,64
LXXXIX	wzór 91	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	K	Br	H ₂ O	5 godzin 75° C	68%	temperatura topnienia 70,0—71,5° C	P 7,16 S 7,41 Cl 40,99	7,13 7,12 41,31

Zastrzeżenia patentowe

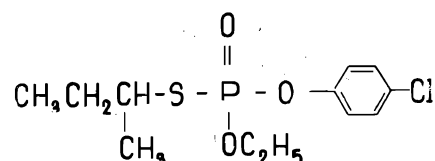
1. Sposób wytwarzania nowych fosfortiolanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą nie więcej niż 5 atomów węgla, A oznacza grupę alkilową zawierającą nie więcej niż 10 atomów węgla, grupę chlorowcoalkilową zawierającą nie więcej niż 3 atomy węgla, grupę alkenylową lub alkinyłową zawierającą nie więcej niż 4 atomy węgla, grupę alkilotioalkilową zawierającą nie więcej niż 6 atomów węgla, grupę fenylotioalkilową zawierającą nie więcej niż 9 atomów węgla, grupę ftaloimidoalkilową zawierającą nie więcej niż 11 atomów węgla lub grupę fenyloalkilową zawierającą nie więcej niż 10 atomów węgla, X oznacza atom wodoru albo chlorowca lub grupę al-

kilową zawierającą do 5 atomów węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1—5, **znamienny tym**, że tiofosforan o wzorze ogólnym 2, w którym R, X i n mają znaczenie podane wyżej, a M oznacza atom metalu alkalicznego, poddaje się reakcji z chlorowcopochodną o wzorze ogólnym Y—A, w którym A ma wyżej podane znaczenie, a Y oznacza atom chlorowca.

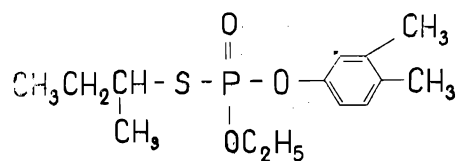
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje wyjściowe o wzorze ogólnym 2, w którym R, X, n i M mają znaczenie podane w zastrz. 1, stosuje się produkty reakcji 0,0-dwu-alkilo-0-fenylfosfortionianu o wzorze ogólnym 3, w którym R, X i n mają wyżej podane znaczenie, z wodorosiarczkiem metalu alkalicznego o wzorze ogólnym M—SH, w którym M ma wyżej podane znaczenie.



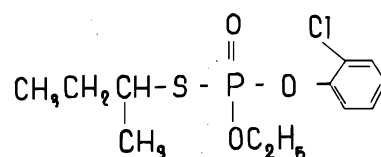
Wzór 13



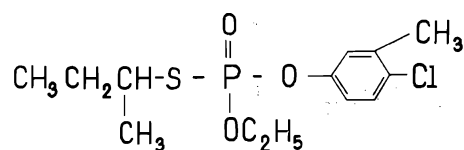
Wzór 17



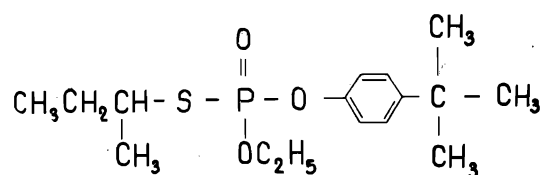
Wzór 14



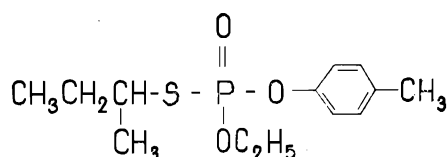
Wzór 18



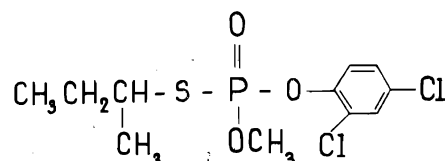
Wzór 15



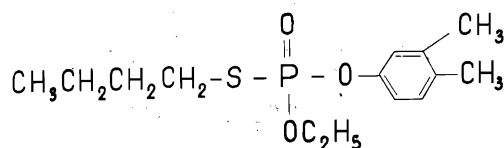
Wzór 19



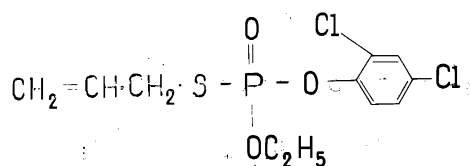
Wzór 16



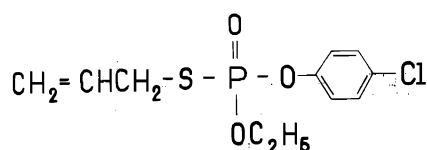
Wzór 20



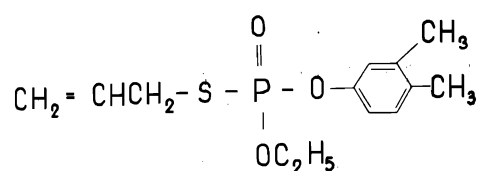
Wzór 21



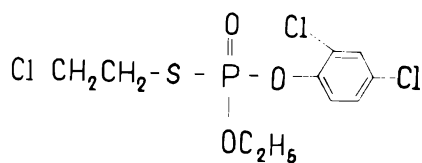
Wzór 22



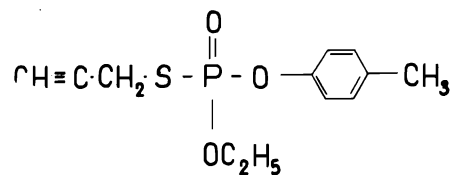
Wzór 23



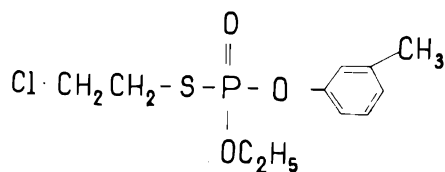
Wzór 24



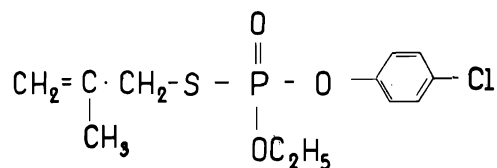
Wzór 25



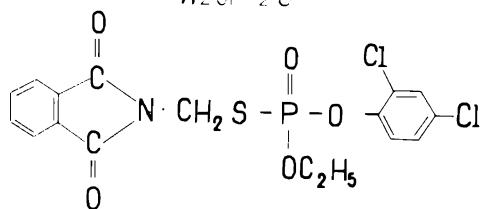
Wzór 29



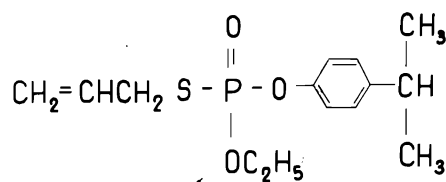
Wzór 26



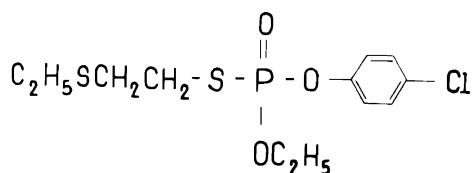
Wzór 30



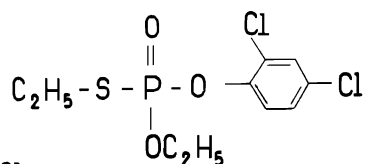
Wzór 27



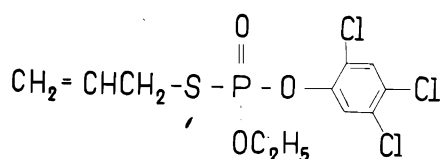
Wzór 31



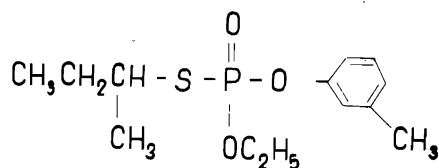
Wzór 28



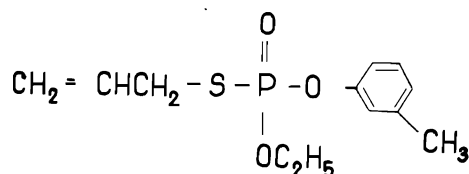
Wzór 32



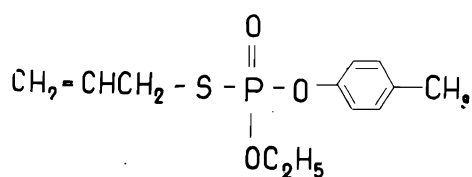
Wzór 33



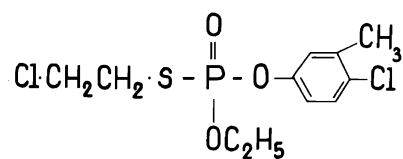
Wzór 34



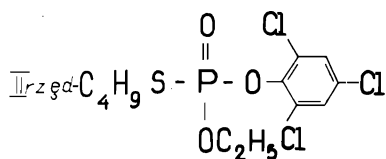
Wzór 35



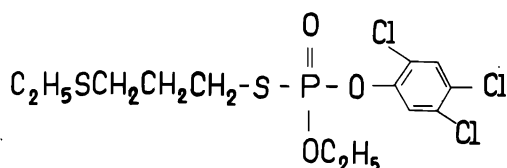
Wzór 36



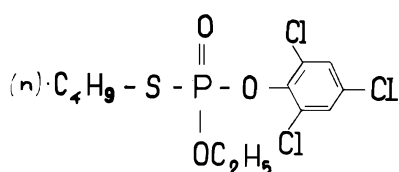
Wzór 37



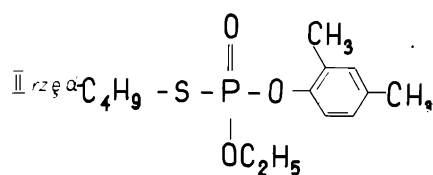
Wzór 38



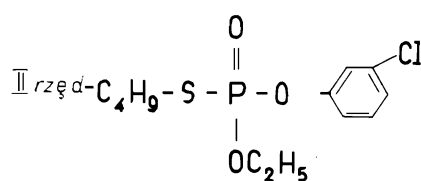
Wzór 39



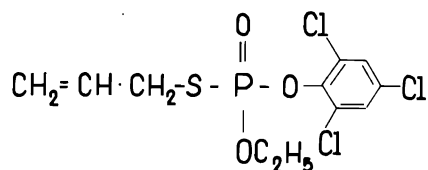
Wzór 40



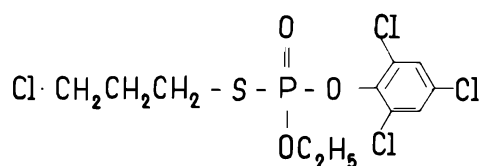
Wzór 45



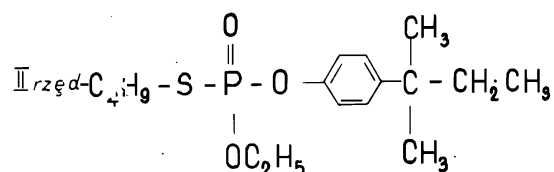
Wzór 46



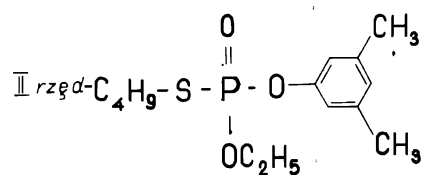
Wzór 47



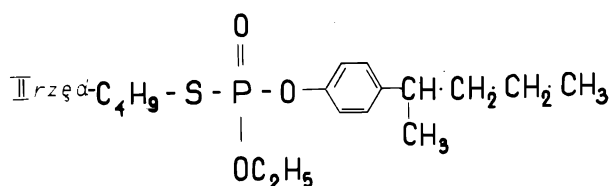
Wzór 48



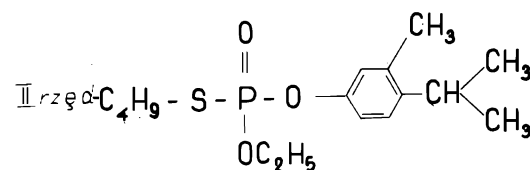
Wzór 41



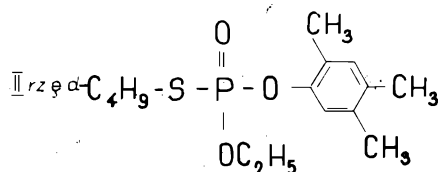
Wzór 42



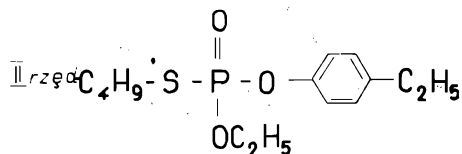
Wzór 43



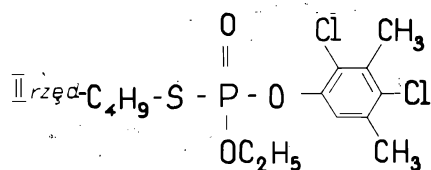
Wzór 44



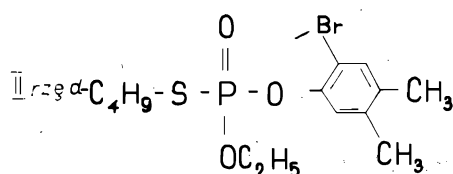
Wzór 49



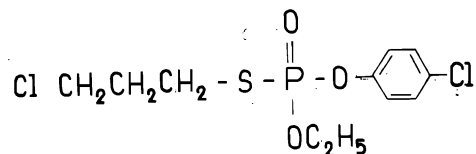
Wzór 50



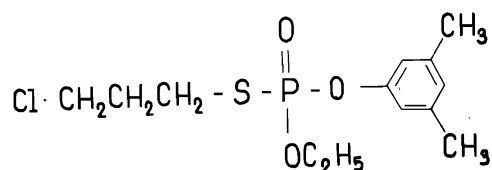
Wzór 51



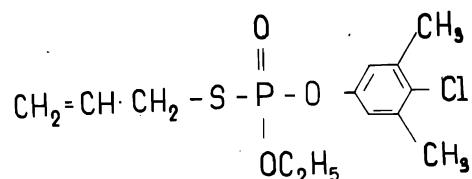
Wzór 52



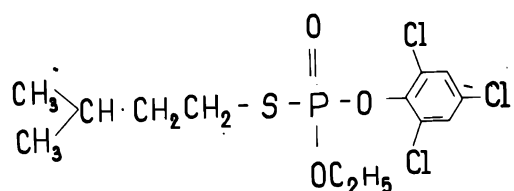
Wzór 57



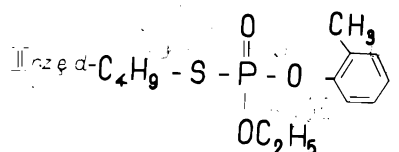
Wzór 58



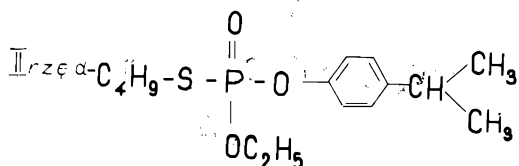
Wzór 59



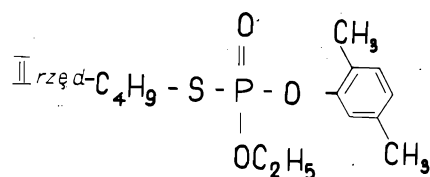
Wzór 60



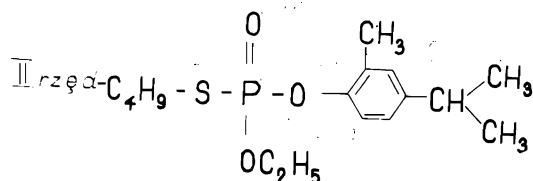
Wzór 53



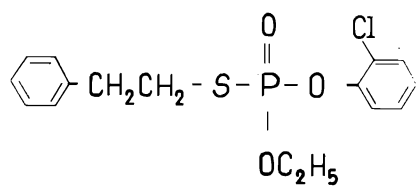
Wzór 54



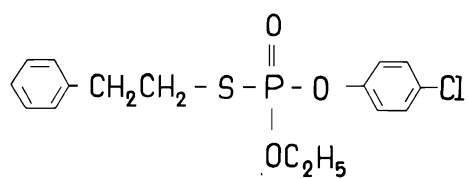
Wzór 55



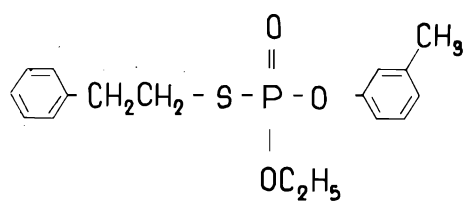
Wzór 56



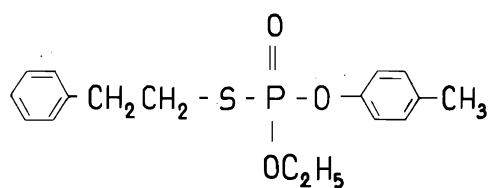
Wzór 61



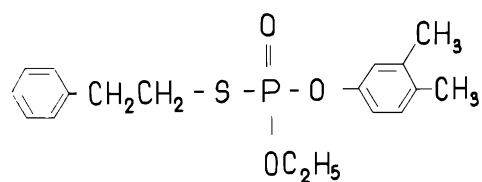
Wzór 62



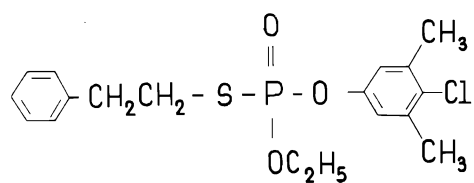
Wzór 63



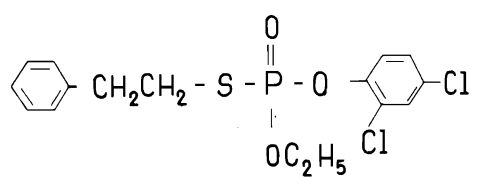
Wzór 64



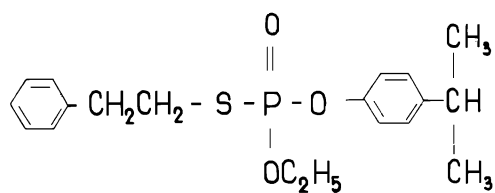
Wzór 65



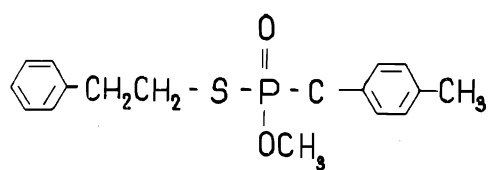
Wzór 66



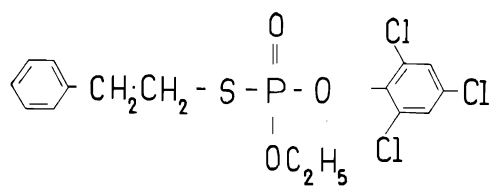
Wzór 67



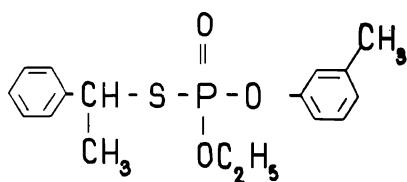
Wzór 68



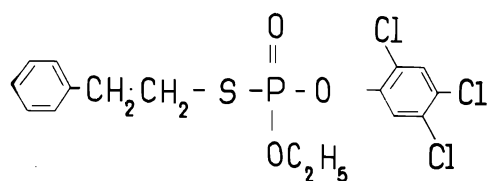
Wzór 69



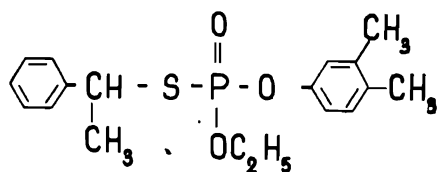
Wzór 73



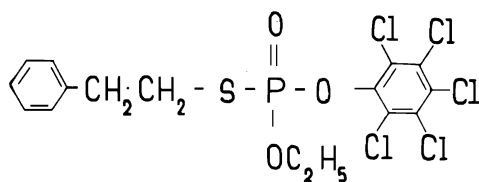
Wzór 70



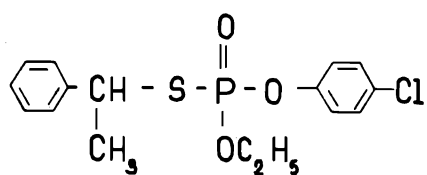
Wzór 74



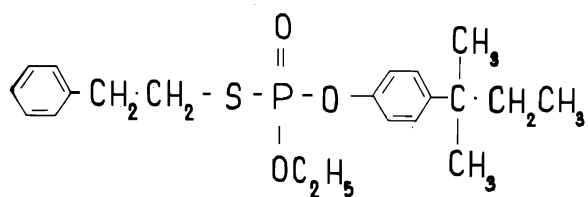
Wzór 71



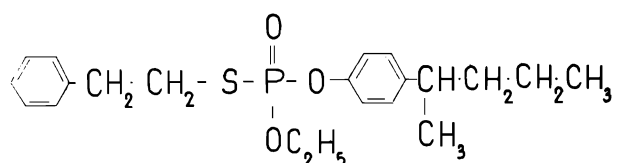
Wzór 75



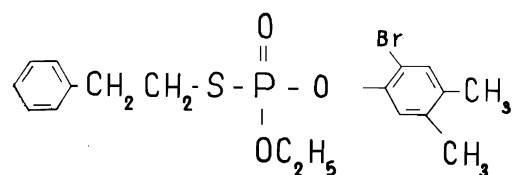
Wzór 72



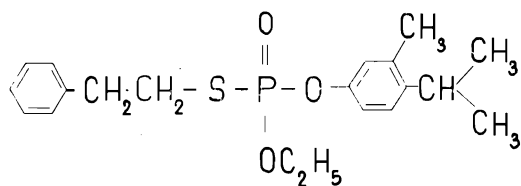
Wzór 76



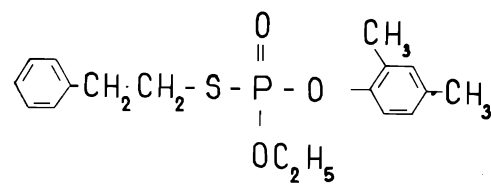
Wzór 77



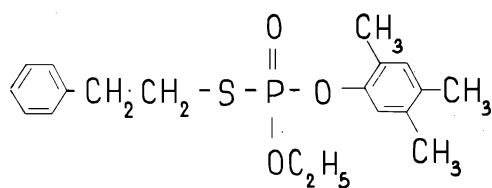
Wzór 81



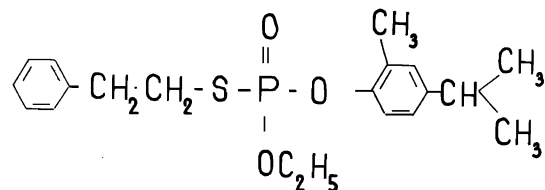
Wzór 78



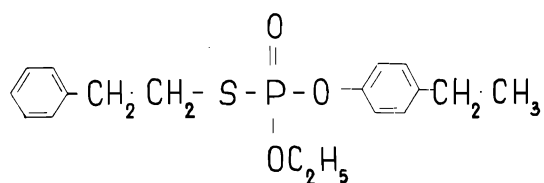
Wzór 82



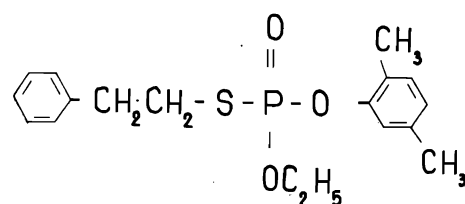
Wzór 79



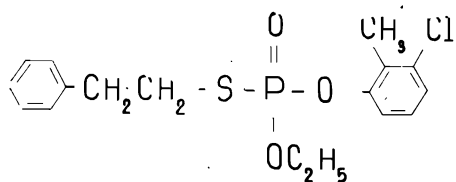
Wzór 83



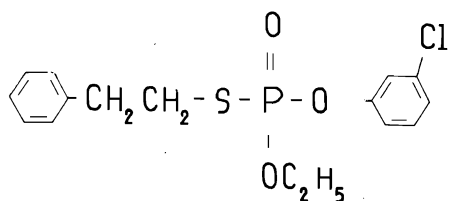
Wzór 80



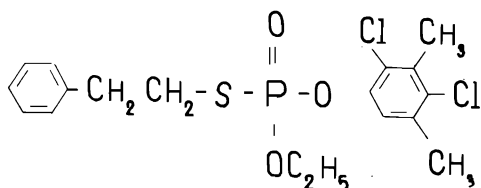
Wzór 84



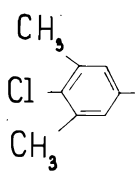
Wzór 85



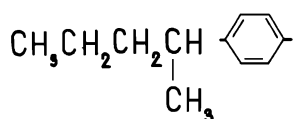
Wzór 86



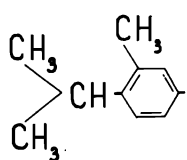
Wzór 87



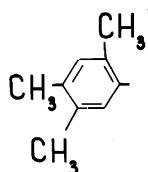
Wzór 88



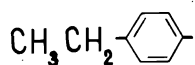
Wzór 93



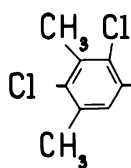
Wzór 94



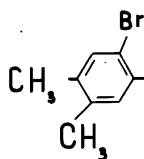
Wzór 95



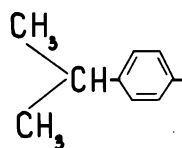
Wzór 96



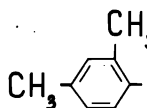
Wzór 97



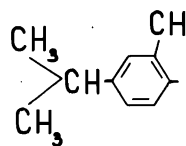
Wzór 98



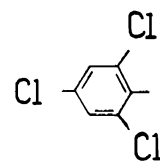
Wzór 99



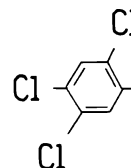
Wzór 100



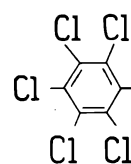
Wzór 101



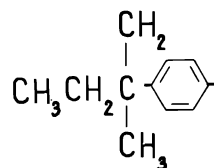
Wzór 89



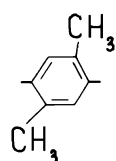
Wzór 90



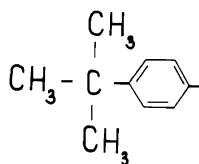
Wzór 91



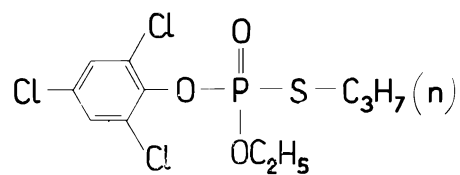
Wzór 92



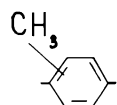
Wzór 102



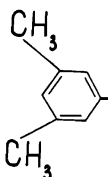
Wzór 107



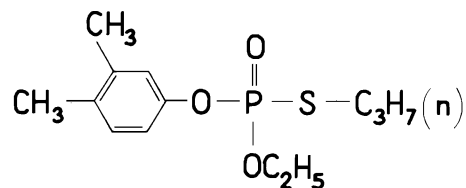
Wzór 111



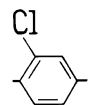
Wzór 103



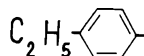
Wzór 108



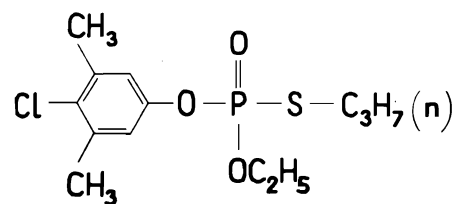
Wzór 112



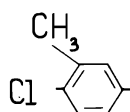
Wzór 105



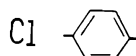
Wzór 109



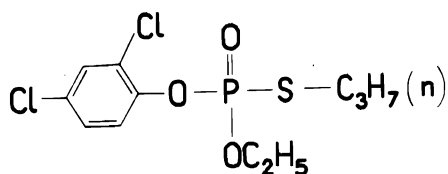
Wzór 113



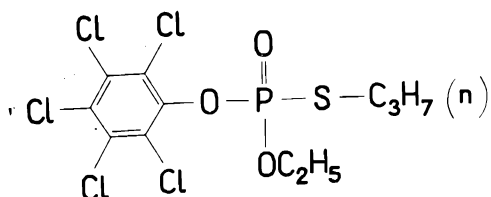
Wzór 106



Wzór 110



Wzór 114



Wzór 115