



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

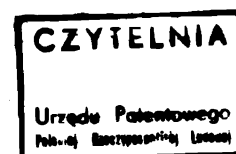
Int. Cl.³ C07F 9/40

Zgłoszono: 22.03.80 (P. 222955)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1982



Twórcy wynalazku: Janusz Kowalik, Lidia Kupczyk-Subotkowska, Przemysław Mastalerz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania nowych oksymów 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych oksymów 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkilotioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, a R¹ oznacza niższy alkil, aralkil, mających zastosowanie w syntezie organicznej, a zwłaszcza do otrzymywania soli 1-aminoalkanofosfonianów dwualkilowych z kwasami karboksylowymi.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania nowych oksymów 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie.

Istota wynalazku polega na tym, że 1 mol chlorowodoru hydroksyloaminy w bezwodnym alkoholu, korzystnie etanolu i 1 mol bezwodnej pirydyny poddaje się reakcji z 1 molem 1-ketoalkanofosfonianu dwualkilowego o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkilotioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, a R¹ oznacza niższy alkil, aralkil, aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się w znany sposób oksymy 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie.

Struktura otrzymanych oksymów 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych została potwierdzona metodami spektroskopowymi (IR, NMR).

Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie nowych oksymów 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1 w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie, z wydajnością 80–100%.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

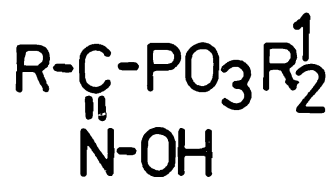
Przykład I. Sposób opisany w tym przykładzie dotyczy otrzymywania oksymu 3-karbometoksy-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego o wzorze 3. W kolbie umieszcza się 6,95 g (0,1 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy utartego w moździerzu, 50 ml bezwodnego etanolu i 8 ml (0,1 mola) bezwodnej pirydyny. Po 15 minutach dodaje się 25,2 g (0,1 mola) 3-karbometoksy-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego i miesza się aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym odparowuje się etanol, a ochłodzoną pozostałość zlewa się do zimnego roztworu rozcieńczonego kwasu solnego. Oksym 3-karbometoksy-1-ketoalkanofosfonianu dwuetylowego ekstrahuje się czterema porcjami po 50 ml chlorku metylenu. Połączone ekstrakty myje się kilkoma porcjami po 30 ml wody aż do pH=7, a następnie fazę organiczną suszy bezwodnym siarczanem sodu lub magnezu. Po odsączeniu środka suszącego otrzymuje się z wydajnością 98% 24,8 g oksymu 3-karbometoksy-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego w postaci oleju, którego strukturę potwierdza widmo ¹H NMR (CDCl₃, ppm): 11,1/s, 1H, —OH) 4,18/dq, 4H, J_{HH}=J_{PH}=7 Hz, —P—OCH₂—CH₃), 3,68/s, 3H, —COOCH₃/, 2,97–2,43/m, 4H, —CH₂—CH₂—/, 1,34/t, 6H, J_{HH}=7 Hz, P—OCH₂—CH₃/.

Przykład II. Sposób opisany w tym przykładzie dotyczy otrzymywania oksymu 3-metylotio-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego o wzorze 4. W kolbie umieszcza się 6,95 g (0,1 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy utartego w moździerzu, 50 ml bezwodnego etanolu i 8 ml (0,1 mola) bezwodnej pirydyny. Po 15 minutach dodaje się 24 g (0,1 mola) 3-metylotio-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego. Postępując następnie jak w przykładzie I otrzymuje się z wydajnością 84% 21,4 g oksymu 3-metylotio-1-ketopropanofosfonianu dwuetylowego w postaci oleju, którego strukturę potwierdza widmo $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 11,8/s, 1H, $-\text{OH}/$, 4,06/dq, 4H, $-\text{POCH}_2-\text{CH}_3/$, 2,86–2,16/m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2/$, 2,10/d, 3H, $\text{CH}_3-\text{S}-/$, 1,35/t, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2-\text{CH}_3/$.

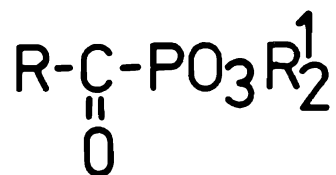
Przykład III. Sposób opisany w tym przykładzie dotyczy otrzymywania oksymu 2-benzylotioacetylofosfonianu dwuetylowego o wzorze 5. W kolbie umieszcza się 6,95 g (0,1 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy utartego w moździerzu, 25 ml bezwodnego etanolu i 8 ml (0,1 mola) bezwodnej pirydyny. Po 15 minutach dodaje się 30,2 g (0,1 mola) 2-benzylotioacetylofosfonianu dwuetylowego w 25 ml bezwodnego etanolu. Postępując następnie jak w przykładzie I otrzymuje się z wydajnością 100% 31,7 g surowego oksymu 2-benzylotioacetylofosfonianu dwuetylowego w postaci oleju, którego strukturę potwierdza widmo $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 12,0/s, 1H, $-\text{OH}/$, 7,06/s, 5H, $\text{ar}/$, 4,27–3,73/dq, 4H, $J_{\text{PH}}=J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2-\text{CH}_3/$, 3,60–2,97/m, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2/$, 1,13/t, 6H, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2-\text{CH}_3/$.

Zastrzeżenie patentowe

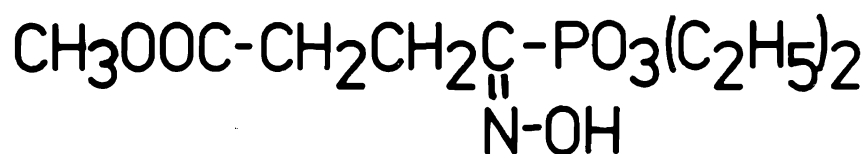
Sposób otrzymywania nowych oksymów 1-ketoalkanofosfonianów dwualkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alkilotioalkil, arylotioalkil, aralkilotioalkil lub grupę karboalkoksyalkilową, a R^1 oznacza niższy alkil, aralkil, **znamienny tym**, że 1 mol chlorowodoru hydroksyloaminy w bezwodnym alkoholu, korzystnie etanolu i 1 mol bezwodnej pirydyny poddaje się reakcji z 1 molem 1-ketoalkanofosfonianu dwualkilowego, o ogólnym wzorze 2, w którym R i R^1 mają wyżej podane znaczenie, aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się w znany sposób oksym 1-ketoalkanofosfonianu dwualkilowego.



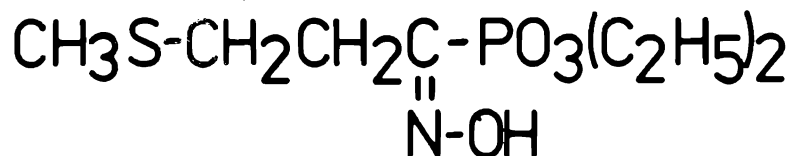
wzór 1



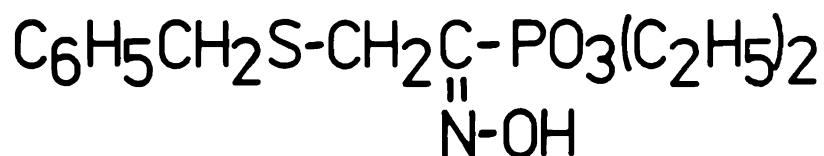
wzór 2



wzór 3



wzór 4



wzór 5