

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

78 177

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.07.1972 (P. 156 739)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1975

Kl. 12o, 26/01

MKP C07f 9/08

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Ryszard Bodalski, Jerzy Mikołajczyk, Bohdan Śledziński,
Andrzej Zwierzak, Ludwika Cieślak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasu fosforowego typu enolofosforanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową i chloroetylową, a n oznacza liczbę całkowitą 1 – 3.

Sposób wytwarzania tego typu związków był dotąd nieznan. Związki o strukturze zbliżonej do związków o wzorze 1, a mianowicie fosforany 0,0-dwualkilo-0-1-(dwuchlorofenilo/-2-karboalkoksy-metylowinyłowe otrzymuje się (Ż. Obszcz. Chim. XLII, 4, 1972) w reakcji fosforynów trójalkilowych z estrami alkilowymi kwasu β -bromobenzoilopropionowego przy czym w zależności od rodzaju podstawników w cząsteczkach półproduktów, w produktach wymienionej reakcji występują związki typu fosforanów, odpowiednich ketofosfonianów lub ich mieszaniny. Także znany insektycyd o nazwie fosdrin (fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-metylo-2-karbometoksywinyłowy) posiada zbliżoną strukturę do związków o wzorze 1 i otrzymuje się wg opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2685552 z fosforynu trójmetylowego i acetylo- α -chlorooctanu metylu.

Związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się sposobem według wynalazku przez działanie na mono-, dwu- i trójchlorobenzoilodwubromooctan etylu o wzorze ogólnym 2, w którym n oznacza liczbę całkowitą 1 – 3, fosforynem trójalkilowym o wzorze ogólnym 3, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową i 2-chloroetylową.

Kondensację związków o wzorze 2 i 3 prowadzi się sposobem według wynalazku w temperaturze 20 – 120°C, korzystnie w temperaturze 70–90°C, w obecności lub bez rozpuszczalników organicznych.

W tych warunkach z układu reakcyjnego wydziela się odpowiedni bromek alkilu, w fazie gazowej, który może być wykrapłany w chłodnicy. Proces kondensacji prowadzi się używając związki o wzorze 2 i 3 w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub stosując nadmiar związku o wzorze 3 wynoszący do 30%. Wydajność reakcji jest wysoka i wynosi od 80 do 100%. Produkt powstały w wyniku reakcji związków 2 i 3 w podanych warunkach oczyszcza się przez odparowanie lotnych składników pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez destylację wysokopróżniową. Zastosowanie destylacji wysokopróżniowej pozwala na otrzymanie związków o wzorze 1 o czystości wzorcowej. Enolofosforany o wzorze ogólnym 1 są substancjami ciekłymi o dużej lepkości. Rozpusz-

czają się w wielu rozpuszczalnikach organicznych na przykład w acetonie, octanie etylu, czterochlorku węgla, eterze, benzenie, etanolu; nie rozpuszczają się natomiast w wodzie. Struktura związków o wzorze 1 została ustalona przy pomocy metod spektrofotometrii w podczerwieni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej. Wysoka czystość związków o wzorze 1 otrzymanych sposobem według wynalazku określona została metodą chromatografii cienkowarstwowej. Enolofosforany o wzorze ogólnym 1 w każdym konkretnym przypadku stanowią mieszaninę dwóch stereoizomerów, odpowiedniej formy cis i trans. Związki o ogólnym wzorze 1 otrzymane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie praktyczne jako substancje czynne biologicznie. Sposobem według wynalazku otrzymuje się między innymi następujące związki (podano t.wrz. °C/mm Hg, n_D^{20} , wyd. w %):

- fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy /150/0,01, –, 94).
- fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (160/0,01, –, 98).
- fosforan 0,0-dwu-n-propylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (188/0,01, –, 100).
- fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (190/0,02, –, 85).
- fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (–, 1,5437²⁰, 87).
- fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (–, 1,52950²⁰, 96).
- fosforan 0,0-dwu-n-propylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (–, 1,5118²⁰, 99).
- fosforan 0,0-dwu-izo-propylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (–, 1,5080²⁰, 99).
- fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-/2,5-dwuchlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (–, 1,5374²⁰, 85).
- fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-/2,4,6-trójklorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (–, 1,5382²³, 95).
- fosforan 0,0-dwu-n-propylo-0-1-/2,4,6-trójklorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy (–, 1,5262²⁸, 97).

Sposób wytwarzania enolofosforanów o wzorze ogólnym 1 ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. W kolbie o pojemności 50 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz umieszcza się 28,8 g (0,075 mola) 4-chloro-benzoilodwubromooctanu etylu i podgrzewa do około 40°C. Następnie wkrapla się 12,4 g (0,1 mola) fosforynu trójmetylowego, przy mieszaniu, utrzymując temperaturę w granicach od 75 do 90°C. Po zakończeniu wkraplania fosforynu trójmetylowego mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 90°C w ciągu 2 godzin po czym obniżając ciśnienie do około 20 mm Hg usuwa część lotnych składników. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 150°/0,01 mm Hg, w ilości 29,2 g. Otrzymuje się fosforan 0,0-dwumetylo-0-1-/4-chlorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowy z wydajnością 94%. Stosunek stereoizomerów cis : trans wynosi 35 : 65.

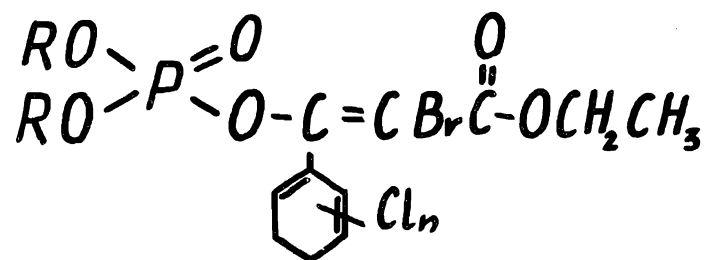
Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I i stosując 28,8 g (0,075 mola) 4-chlorobenzoilodwubromooctanu etylu oraz 16,6 g (0,1 mola) fosforynu trójetylowego otrzymuje się 32,4 g frakcji wrzącej w temperaturze 160°C/0,01 mm Hg. Frakcję tą stanowi fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-karboetoksywinylowy otrzymany z wydajnością 98%. Stosunek stereoizomerów cis: trans wynosi 35 : 65.

Przykład III. Postępując według przykładu I i stosując 28,8 g (0,075 mola) 4-chlorobenzoilodwubromooctanu etylu oraz 20,8 g (0,1 mola) fosforynu trój-n-propyloвого otrzymuje się 46,9 g fosforanu 0,0-dwu-n-propylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-karboetoksywinylowego, (frakcja wrząca w temperaturze 188°C/0,01 mm Hg) z wydajnością 100%. Stosunek stereoizomerów cis: trans nie może być ustalony wobec nakładania się sygnałów obu związków w widmie NMR.

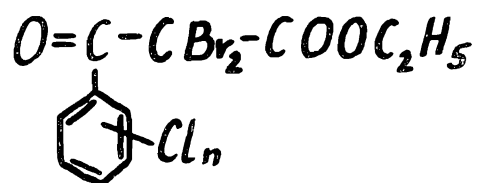
Przykład IV. Postępując analogicznie jak w przykładzie I i używając 28,8 g (0,075 mola) 4-chlorobenzoilodwubromooctanu etylu oraz 26,9 g (0,1 mola) fosforynu trój-2-chloroetylowego otrzymuje się 32,5 g frakcji wrzącej w temperaturze 190°C/0,02 mm Hg stanowiącej fosforan 0,0-dwu-2-chloroetylo-0-1-(4-chlorofenylo)-2-bromo-2-karboetoksywinylowy. Wydajność 85%, stosunek stereoizomerów cis: trans wynosi 22 : 78.

Zastrzeżenie patentowe

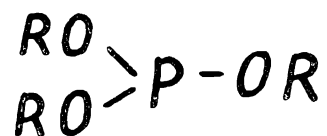
Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów 0,0-dwualkilo-0-1-/mono-, dwu- i trójklorofenylo/-2-bromo-2-karboetoksywinylowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową, propylową i 2-chloroetylową, a n oznacza liczbę całkowitą 1 – 3, zniemienny tym, że mono-, dwu- i trójklorobenzoilodwubromooctany etylowe o wzorze ogólnym 2, w którym n ma wyżej podane znaczenie kondensuje się z fosforynem trójalkilowym o ogólnym wzorze 3, w którym R ma znaczenie podane wyżej.



wzór 1



wzór 2



wzór 3

