

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

75 853

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.07.1972 (P. 156736)

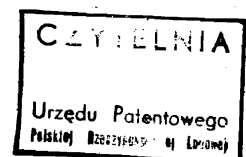
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1975

Kl. 12o,23/03

MKP C07f 9/16



Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Andrzej Zwierzak, Ludwika Cieślak,
Romuald Malinowski

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

Sposób wytwarzania nowych enolodwutiofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasu dwutiofosforowego typu enolodwutiofosforanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub atom chloru, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3.

Ta grupa pochodnych enoli, a w szczególności związki o wzorze 1 będące dwutiofosforanami S,S-dwuetylo-O-1-(mono-, dwu- i tróchlorofenilo)-2-chlorowinyłowymi oraz dwutiofosforanami S,S-dwuetylo-O-1-(mono-, dwu- i tróchlorofenilo)-2,2-dwuchlorowinyłowymi były dotąd nieznanne.

Związki o ogólnym wzorze 1 otrzymuje się sposobem według wynalazku przez działanie dwutiofosforynu O,S,S-trójetylowego o wzorze 2, na chlorowane acetofenony o ogólnym wzorze 3, w którym R i n mają znaczenie wyżej podane.

Proces kondensacji związków o wzorze 2 ze związkami o wzorze 3 prowadzi się w temperaturze od 80° do 150°C, korzystnie w temperaturze 110–120°C, w czasie od 5 do 20 godzin w atmosferze gazu obojętnego na przykład azotu lub dwutlenku węgla. Proces ten prowadzi się w obecności lub bez rozpuszczalnika organicznego. Związki o wzorze 2 i 3 używa się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub związek o wzorze 2 stosuje się w nadmiarze wynoszącym do 50%.

Jednym z produktów reakcji związków 2 i 3 jest chlorek etylu, który w podanych wyżej warunkach reakcji wydziela się w fazie gazowej i może być wykroplony w wymrażalniku.

Głównymi produktami procesu kondensacji związków 2 i 3 są enolodwutiofosforany o wzorze ogólnym 1, które sposobem według wynalazku otrzymuje się w stanie czystym z wydajnościami wynoszącymi od 24 do 77%. Związki o wzorze 1 wydziela się w stanie czystym z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację wysokopróżniową.

Struktura związków o ogólnym wzorze 1 ustalona została przy pomocy metod spektrofotometrii w podczerwieni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i analizy elementarnej. Czystość związków o wzorze 1 potwierdzona została wynikami analizy metodą chromatografii cienkowarstwowej. Niektóre enolodwutiofosforany, a mianowicie dwutiofosforany S,S-dwuetylo-O-1-(mono-, dwu- i tróchlorofenilo)-2-chlorowinyłowe o wzorze 1, gdy R oznacza atom wodoru otrzymane sposobem według wynalazku występują w dwóch formach stereoizomerycznych z przewagą stereoizomeru trans.

Związki o wzorze 1 są w temperaturze pokojowej substancjami ciekłymi o dużej lepkości, bezbarwnymi lub o zabarwieniu lekko żółtym. Rozpuszczają się w wielu rozpuszczalnikach organicznych, na przykład w benzenie, acetonie, etanolu, czterochlorku węgla, nie są natomiast rozpuszczalne w wodzie.

Dwutiofosforyn O,S,S-trójetylowy o wzorze 2 stosowany jako półprodukt, otrzymuje się znanymi metodami na przykład z etylomerkaptydu sodowego i dwuchloru kwasu O-etylofosforowego (Dokł. AN SSSR, 62 75 (1948)).

Chlorowane acetofenony o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza atom wodoru, a n ma znaczenie wyżej podane, stosowane jako półprodukty, otrzymuje się znaną metodą przez selektywne chlorowanie odpowiednich, chlorowanych w pierścieniu, chloroacetofenonów za pomocą chlorku siarczyny w obecności światła UV (opis patentowy PRL nr 649 5).

Chlorowane acetofenony o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza atom chloru, a n ma znaczenie wyżej podane, stosowane jako półprodukty otrzymuje się znanym sposobem przez wyczerpujące chlorowanie odpowiednich, chlorowanych w pierścieniu chloroacetofenonów chlorem gazowym w obecności światła UV i w temperaturze około 200°C (Roczniki Chemii 44, 77 (1970)).

Enolodwutiofosforany o ogólnym wzorze 1 otrzymane sposobem według wynalazku mogą znaleźć praktyczne zastosowanie jako substancje czynne biologiczne.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się między innymi następujące nowe związki o ogólnym wzorze 1 (podano nazwę związku, współczynnik załamania światła n_D^{20} , temperaturę wrzenia °C (mmHg) temp. łaźni °C wydajność %):

Dwutiofosforan O-[1-(4-chlorofenyl)-2-chloro]winylo-S,S-dwuetylowy, 1,5825, 140-150(0,009)202-218, 39,2

dwutiofosforan	O-[1-(2,4-dwuchlorofenyl)-2-chloro]	winylo-S,S-dwuetylowy,	1,5925,
150-160(0,006)200-215, 47,0			

dwutiofosforan	O-[1-(2,5-dwuchlorofenyl)-2-chloro]	winylo-S,S-dwuetylowy,	1,5825,
130-140(0,006)202-218, 47,7			

dwutiofosforan	O-[1-(2,4,5-trójklorofenyl)-2-chloro]	winylo-S,S-dwuetylowy,	1,6042,
138-148(0,001)220-235) 50,6			

dwutiofosforan	O-[1-(2,4,6-trójklorofenyl)-2-chloro]	winylo-S,S-dwuetylowy,	1,5940,
124-128(0,005)191-210, 24,0			

dwutiofosforan	O-[1-(4-chlorofenyl)-2,2-dwuchloro]-winylo-S,S-dwuetylowy,	1,5930,
130-135(0,005)190-203, 67,2		

dwutiofosforan	O-[1-(2,4-dwuchlorofenyl)-2,2-dwuchloro]-winylo-S,S-dwuetylowy,	1,5924,
145-150(0,004)197-208, 77,0		

dwutiofosforan	O-[1-(2,5-dwuchlorofenyl)-2,2-dwuchloro]-winylo-S,S-dwuetylowy,	1,5922,
150-160(0,01)210-215, 70,3		

dwutiofosforan	O-[1-(2,4,5-trójklorofenyl)-2,2-dwuchloro]-winylo-S,S-dwuetylowy,	1,5995,
150-152(0,008)220-227, 67,4		

dwutiofosforan	O-[1-(2,4,6-trójklorofenyl)-2,2-dwuchloro]-winylo-S,S-dwuetylowy,	1,6012,
158-160(0,007)210-220, 71,3.		

Spół sposób wytwarzania według wynalazku związków o wzorze 1 ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. Do kolby szklanej o pojemności 50 ml wyposażonej w mieszadło termometr, wkraplacz, chłodnicę zwrotną i bełkotkowe doprowadzenie dwutlenku węgla, wprowadza się 18,1 g (0,07 mola) chlorku 2,5-dwuchlorofenacylidenu, otwiera niewielki stały przepływ suchego dwutlenku węgla i doprowadza wkraplacza 18 g (0,091 mola) dwutiofosforynu O,S,S-trójetylowego. Mieszaninę ogrzewa się przy mieszaniu do temperatury 100-120°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 12 godzin w atmosferze dwutlenku węgla. Mieszaninę po reakcji poddaje się następnie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i odbiera frakcję produktu wrzącą w temperaturze 130-140°C (0,006 mm Hg) przy temperaturze łaźni 202-218°C, o n_D^{20} 1,5825. W ten sposób otrzymuje się 14,1 g dwutiofosforanu O-[1-(2,5-dwuchlorofenyl)-2-chloro]-winylo-S,S-dwuetylowego, co stanowi 47,7% wydajności.

Przykład II. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując do reakcji 17,6 g (0,06 mola) chlorku 2,4-dwuchlorofenacylidenu i 15,4 g (0,078 mola) dwutiofosforynu O,S,S-trójetylowego, otrzymuje się 19,7 g dwutiofosforanu O-[1-(2,4-dwuchlorofenyl)-2,2-dwuchloro]-winylo-S,S-dwuetylowego, wrzącego w temperaturze 145-150°C (0,004 mm Hg) przy temperaturze łaźni 197-208°C, o n_D^{20} 1,5924. Wydajność 77%.

Kl. 12o,23/03

75 853

MKP C07f 9/16