

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90289

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.08.73 (P. 164 617)

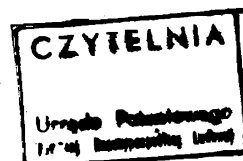
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP C07F 9/16

Int. Cl.² C07F 9/165



Twórcy wynalazku: Jan Michalski, Barbara Borecka, Barbara Jezierska

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania nowych estrów oksofosforanosulfenylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów oksofosforanosulfenylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R, R' są jednakowe lub różne i oznaczają grupy alkoksylowe o liczbie węgli 1–5, bądź niższe alkilowe o liczbie węgli do 4 lub aryłowe, a R'' oznacza grupę alkilową o liczbie węgli 1–5.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku ze względu na łatwość wydzielania siarki elementarnej pod wpływem temperatury lub naświetlania promieniami UV, znajdują zastosowanie jako przyspieszacze procesów wulkanizacji oraz jako produkty opóźniające palenie. Ponadto związki otrzymywane sposobem według wynalazku o wzorze 1, w którym R, R' i R'' mają wyżej podane znaczenie i wykazują własności insektycydów.

Sposobem według wynalazku estry oksofosforanosulfenylowe o wzorze ogólnym 1, w którym R, R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w reakcji chlorku oksofosforanosulfenylowego o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze R''OH, w którym R'' ma takie same znaczenie jak we wzorze 1, w obecności aminy trzeciorzędowej.

Proces według wynalazku korzystnie jest prowadzić w rozpuszczalniku aprotycznym w temperaturze poniżej +10°C, zwłaszcza w granicach 0° do +5°C. Wydajność reakcji, która w pewnym stopniu zależy od rodzaju podstawników R, R' i R'' oraz czasu prowadzenia reakcji, jest zadowalająca i waha się w granicach 20–75%.

Poniższe przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d 1. W kolbie trój szyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszałko, wkraplacz i termometr zabezpieczonej od dostępu wilgoci rurką z chlorkiem wapnia, umieszcza się 0,1 mola chlorku dwuetoksy-
oksofosforanosulfenylowego w 100 ml benzenu. Po ochłodzeniu do temperatury 0°C wkrapla się, mieszając, roztwór benzenowy (30 ml) 10 g trójetyloaminy i 3,2 suchego metanolu. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymywano w zakresie 0° do +5°C chłodząc kolbę reakcyjną lodem. Po zakończeniu wkraplania mieszając doprowadzono temperaturę do pokojowej. Odsączono chlorowodorek trójetyloaminy. Z przesączu usunięto rozpuszczalnik przez ogrzewanie na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt destylowano pod ciśnieniem 0,5 mmHg. Temperatura wrzenia 64/0,4 mmHg, wydajność 14,5 g (73% wyd. teoretycznej), $n_D^{20} = 1,4464$, nmr P^{31} przesunięcie chemiczne 24,2 pmi w stosunku do kwasu fosforowego.

Analiza elementarna dla wzoru $C_5H_{13}O_4PS$

obliczono:	30,0% C	6,5% H	15,50% P
otrzymano:	32,20% C	6,84% H	15,55% P
	31,99% C	6,82% H	15,55% P

Bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu.

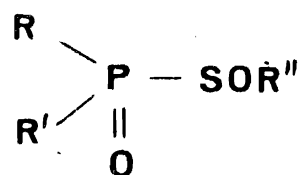
Postępując tak, jak w przykładzie I i stosując odpowiednie chlorki oksofosforanosulfenylowe oraz alkohole otrzymano estry o wzorze 1, które scharakteryzowano w niżej podanej tablicy.

Przykład nr	R	R'	R''	Temperatura wrzenia	n_D^{20}	Wydajność w %
II	OC_2H_5	OC_2H_5	CH_3	63/04	1,4464	73
I III	OC_2H_5	OC_2H_5	C_2H_5	65/02	1,4470	62
IV	OC_2H_5	OC_2H_5	$n-C_3H_7$	68/0,05	1,4448	55
V	OC_2H_5	OC_2H_5	III-rzęd- C_4H_9	73/0,15	1,4511	50
VI	OC_2H_5	OC_2H_5	$(CH_3)_2OCH_2$	70/0,05	1,4358	30
VII	$(CH_3)_3CCH_2O$	$(CH_3)_3CCH_2O$	CH_3	73/0,05	1,4481	75
VIII	$(CH_3)_3CCH_2O$	$(CH_3)_3CCH_2O$	$(CH_3)_3CCH_2$	108/0,05	—	63
IX	$(CH_3)_3CCH_2O$	$(CH_3)_3CCH_2O$	$i-C_3H_7$	85/02	1,4430	72
X	C_2H_5	OC_2H_5	CH_3	50/0,02	1,4540	55
XI	$i-C_3H_7$	OCH_3	C_2H_5	50/0,01	1,4705	40
XII	OCH_3	C_2H_5	CH_3	rozkład		

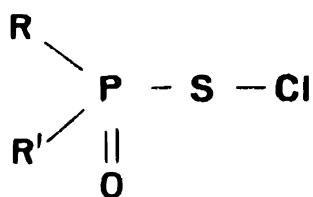
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych estrów oksofosforanosulfenylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R, R' są jednakowe lub różne i oznaczają grupy alkoksylowe o liczbie węgla 1–5, bądź alkilowe o liczbie węgla do 4 lub arylowe, a R'' oznacza grupę alkilową o liczbie węgla 1–5, znamienny tym, że chlorek oksofosforanosulfenylowy o wzorze ogólnym 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze R'' OH, w którym R'' ma takie same znaczenie jak we wzorze 1 w obecności aminy trzeciorzędowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku aprotycznym w temperaturze poniżej $+10^\circ C$, zwłaszcza w zakresie temperatur 0 do $+5^\circ C$.



Wzór 1



Wzór 2