



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 11.XI.1969 (P 136 833)

Pierwszeństwo: 12.XI.1968 dla zastrz. 2  
Japonia

Opublikowano: 1.07.1974

Kl. 12o,26/01

MKP C07f 9/22

Współtwórcy wynalazku: Hiroshi Tsuchiya, Kunio Mukai, Akio Kimura, Suminori Kawano, Keimei Fujimoto, Toshiaki Ozaki, Sigeo Yamamoto, Yositosi Okuno, Katsutoshi Tanaka, Tada-shi Ooishi, Hisami Takeda

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

## Sposób wytwarzania nowych amidów kwasu tiofosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych amidów kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomów węgla,  $R_2$  i  $R_3$  mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy zawierający do 6 atomów węgla, rodnik fenyłowy, rodnik aryloalkilowy zawierający do 8 atomów węgla oraz rodnik alkenyłowy zawierający do 5 atomów węgla,  $R_4$  i  $R_5$  są jednakowe lub różne i oznaczają rodnik alkilowy zawierający 1—5 atomów węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki. Związki te wykazują silne właściwości owadobójcze, roztuczobójcze i grzybobójcze.

Sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  i X mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w reakcji dealkylacji amidu kwasu tionofosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają wyżej podane znaczenie, z wodorosiarczkiem alkalicznym o ogólnym wzorze MSH, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, po czym otrzymany fosforan o ogólnym wzorze 3, w którym  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i M mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chlorowcozwiązkiem o ogólnym wzorze 4, w którym Hal oznacza atom chlorowca, a  $R_4$ ,  $R_5$  i X mają wyżej podane znaczenie.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że w przypadku wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym X,  $R_1$ ,  $R_4$  i  $R_5$  mają wyżej podane znaczenie, a  $R_2$  i  $R_3$  oznaczają atomy wodoru, amid

2

kwasu tionofosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym  $R_1$  ma wyżej podane znaczenie, a  $R_2$  i  $R_3$  oznaczają atomy wodoru, poddaje się reakcji dealkylacji z wodorotlenkiem alkalicznym o wzorze MOH, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, po czym otrzymany fosforan o ogólnym wzorze 3, w którym M i  $R_1$  mają wyżej podane znaczenie, a  $R_2$  i  $R_3$  oznaczają atomy wodoru, kondensuje się z chlorowcozwiązkiem o ogólnym wzorze 4, w którym  $R_4$ ,  $R_5$ , X i Hal mają wyżej podane znaczenie.

Amid kwasu tionofosforowego o ogólnym wzorze 2 można otrzymać sposobem opisanym w Z. obszcz. chim., 25, 828.

Proces według wynalazku prowadzi się w ten sposób, że wodorotlenek alkaliczny, na przykład wodorotlenek sodowy lub potasowy, rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku, na przykład w alkoholu, takim jak metanol, etanol, 2-metoksyetanol lub w wodzie, w N,N-dwumetyloformamidzie lub w dwumetylosulfotlenku i otrzymany roztwór nasyci siarkowodorem, w celu otrzymania wodorosiarczku alkalicznego o wzorze MSH. Do roztworu dodaje się następnie amid kwasu tionofosforowego o wzorze 2 i całość ogrzewa się, mieszając. Następuje dealkylacja amidu kwasu tionofosforowego, w wyniku której otrzymuje się fosforan o wzorze 3 w postaci kryształów lub lepkiej cieczy. Otrzymany fosforan wydziela się i rozpuszcza w odpowiednim rozpuszczalniku, na przykład w alkoholu, takim jak metanol lub etanol, w ketonie takim jak metyloetyloketon lub aceton albo w wodzie, a następnie

kondensuje się z chlorowcozwiązkiem o wzorze 4, w którym  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $X$  i  $Hal$  mają wyżej podane znaczenie.

Otrzymuje się żądany amid kwasu tiofosforowego o wzorze 1, w którym  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  i  $X$  mają wyżej podane znaczenie. Proces kondensacji można wprawdzie prowadzić bez wyosabniania fosforanu o wzorze 3, ale na ogół korzystnie jest wyosabniać ten produkt pośredni.

Temperatura, w której prowadzi się reakcję dealkilacji, zależy od rodzaju substratów i zastosowanego rozpuszczalnika, przy czym zwykle jest ona równa temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Czas reakcji waha się od kilku do kilkudziesięciu godzin. Reakcję kondensacji z chlorowcozwiązkiem o wzorze 4, w którym  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $X$  i  $Hal$  mają wyżej podane znaczenie, prowadzi się w temperaturze 50–80°C, zaś czas tej reakcji waha się od 30 minut do 8 godzin.

Poniżej podano przykładowo substraty stosowane do wytwarzania związków o wzorze 1 sposobem według wynalazku. Jako amidy kwasu tionofosforowego o wzorze 2 stosuje się na przykład: amid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, amid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, amid kwasu O,O-dwu-n-propylotionofosforowego, amid kwasu O,O-dwu-izopropylotionofosforowego, amid kwasu O,O-dwu-n-butylotionofosforowego, N-fenylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N-benzylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N-nykloheksylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N-n-butylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N-n-propylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N-etylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N-metylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N,N-dwuetylamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego, N-n-propylamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, N-n-butylamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, N-fenylamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, N,N-dwuetylamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, N-izopropylamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, N,N-dwumetylamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, N-allilamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego, N,N-dwuallilamid kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego i N,N-dwuallilamid kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego.

Jako wodorosiarczki o wzorze MSH stosuje się wodorosiarczek sodowy lub wodorosiarczek potasowy. Jako chlorowcozwiązki o wzorze 4 stosuje się, na przykład 1,3-dwuetylotio-2-chloropropan, 1,3-dwu-n-propylotio-2-chloropropan, 1-etylotio-3-etoksy-2-chloropropan, 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropan, 1-izopropylotio-3-n-propoksy-2-chloropropan, 1-izopropylotio-3-metoksy-2-chloropropan, 1-metylotio-3-metoksy-2-chloropropan, 1-metylotio-3-izopropoksy-2-chloropropan, 1-n-butylotio-3-metoksy-2-chloropropan, 1-etylotio-3-n-propoksy-2-chloropropan i 1-etylotio-3-izopropoksy-2-chloropropan. Sposobem według wynalazku można otrzymać na przykład amidy kwasu tionofosforowego o wzorach 5–37.

Niżej podane przykłady objaśniają dokładniej sposób według wynalazku.

**Przykład I.** Do roztworu 5,6 g wodorotlenku potasowego w 50 ml alkoholu etylowego wkrapla się w temperaturze pokojowej 16,9 g amidu kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego i całość utrzymuje się, miesza-

jąc, w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8 godzin. Następnie do mieszaniny wkrapla się 19,9 g 1,3-dwuetylotio-2-chloropropanu w temperaturze 40–50°C, w ciągu 30 minut i uzyskaną mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika, pozostałość traktuje się toluenem, przemycia 5% roztworem węglanu sodowego, a następnie wodą i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Z kolei toluen oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 25,8 g amidu kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-etylotiometylo)-etylofosforowego o wzorze 5, w postaci oleistej cieczy o barwie żółtej,  $n_D^{17} = 1,5497$ .

**15** Dla wzoru  $C_9H_{22}NO_2PS_3$  obliczono: P — 10,21%; S — 31,70%; N — 4,61%; zaś znaleziono: P — 9,62%; S — 31,54%; N — 4,33%.

**20** **Przykład II.** 5,6 g wodorotlenku potasowego poddaje się reakcji z 16,9 g amidu kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego sposobem opisanym w przykładzie I. Do ciekłej mieszaniny reakcyjnej wkrapla się w temperaturze pokojowej 18,3 g 1-etylotio-3-etoksy-2-chloropropanu w ciągu 15 minut i całość utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I, otrzymuje się 23,3 g amidu kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-etoksy-metylo)-etylotiofosforowego o wzorze 6, w postaci oleistej cieczy o barwie jasnożółtej i o  $n_D^{21,5} = 1,5148$ .

**25** Dla wzoru  $C_9H_{22}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,78%; S — 22,32%; N — 4,87%; zaś znaleziono: P — 10,61%; S — 22,01%; N — 4,43%.

**30** **Przykład III.** Do roztworu 8,0 g wodorotlenku sodowego w 100 ml alkoholu etylowego wkrapla się w temperaturze pokojowej, w ciągu 30 minut 28,2 g amidu kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego i mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 5 godzin. Następnie oddestylowuje się alkohol pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymane kryształy miesza z eterem etylowym i zawiesinę sączy się. Otrzymuje się 28,3 g białych kryształów soli sodowej amidu kwasu O-metylotiofosforowego. 14,9 g tych kryształów rozpuszcza się w 50 ml alkoholu metylowego, traktuje 16,9 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i utrzymuje w stanie wrzenia, mieszając, w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I, otrzymuje się 23,0 g amidu kwasu O-metylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 7 w postaci oleistej cieczy o barwie jasnożółtej, o  $n_D^{30} = 1,5125$ .

**35** Dla wzoru  $C_7H_{18}NO_3PS_2$  obliczono: P — 11,94%; S — 24,73%; N — 5,40%; a znaleziono: P — 11,70%; S — 25,23%; N — 5,12%.

**40** **Przykład IV.** 4,0 g wodorotlenku sodowego poddaje się reakcji z 14,1 g amidu kwasu O,O-dwumetylotionofosforowego sposobem opisanym w przykładzie I. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 21,1 g 1-izopropylotio-3-n-propoksy-2-chloropropanu i całość utrzymuje się w stanie wrzenia, mieszając, w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I

otrzymuje się 24,1 g amidu kwasu O-metylo-S-(2-izopropyltio-1-n-propoksymetylo)-etylofosforowego o wzorze 8, w postaci oleistej cieczy o barwie żółtej i o  $n_D^{21} = 1,5228$ .

Dla wzoru  $C_{10}H_{22}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,34%; S — 21,42%; N — 4,68%; a znaleziono: P — 10,31%; S — 21,10%; N — 4,65%.

Przykład V. Do roztworu 15,2 g soli sodowej amidu kwasu O-metylotiofosforowego w 50 ml wody dodaje się 18,3 g 1-etylotio-3-etoksy-2-chloropropanu i miesza się w temperaturze 60—70°C w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu mieszaninę traktuje się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 24,6 g amidu kwasu O-metylo-S-(2-etylotio-1-etoksy-metylo)-etylotiofosforowego o wzorze 9 w postaci czerwonawobrazowej oleistej cieczy o  $n_D^{30} = 1,5169$ .

Dla wzoru  $C_8H_{20}NO_3PS_2$  obliczono: P — 11,33%; S — 23,46%; N — 5,12%; a znaleziono: P — 11,13%; S — 23,71%; N — 4,89%.

Przykład VI. Do roztworu 18,2 g soli potasowej amidu kwasu O-etylotiofosforowego w 50 ml alkoholu etylowego dodaje się 16,8 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i całość utrzymuje się w stanie wrzenia, mieszając, pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I, otrzymuje się 25,2 g amidu kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 10, w postaci oleistej cieczy o barwie jasnożółtej i o  $n_D^{30} = 1,5158$ .

Dla wzoru  $C_8H_{20}NO_3PS_2$  obliczono: P — 11,33%; S — 23,46%; N — 5,12%; a znaleziono: P — 11,25%; S — 22,97%; N — 5,08%.

Przykład VII. Do roztworu 15,2 g soli sodowej amidu kwasu O-metylotiofosforowego w 50 ml alkoholu metylowego dodaje się 19,6 g 1-n-butyltio-3-metoksy-2-chloropropanu i mieszając utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I, otrzymuje się 25,8 g amidu kwasu O-metylo-S-(2-n-butyltio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 11, w postaci oleistej cieczy o żółtym zabarwieniu i o  $n_D^{32} = 1,5133$ .

Dla wzoru  $C_9H_{22}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,78%; S — 22,31%; N — 4,87%; a znaleziono: P — 10,91%; S — 22,53%; N — 5,01%.

Przykład VIII. Roztwór 11,2 g wodorotlenku potasowego w 100 ml alkoholu etylowego nasycy się, oziębiając, siarkowodorem. Do otrzymanego roztworu wodorosiarczku potasowego w etanolu dodaje się w temperaturze pokojowej 39,4 g N-etyloamidu kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego i mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 17 godzin. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałości traktuje acetonem, w celu usunięcia części nierozpuszczalnych. Z kolei aceton oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszcza w wodzie

i roztwór przemywa toluenem. Po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem wody z warstwy wodnej otrzymuje się 20 g N-etyloamidu kwasu O-etylotiofosforowego w postaci zwilżalnych kryształów o barwie mlecznobiałej. 11 g tych kryształów rozpuszcza się następnie w 50 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodaje się w pokojowej temperaturze 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 25 godzin. Po oddestylowaniu Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość traktuje się toluenem i przemywa kolejno 3% roztworem kwaśnego węgla sodowego i wodą. Po oddestylowaniu toluenu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 13,5 g N-etyloamidu kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 12 w postaci oleistej cieczy o barwie czerwonawopomarańczowej i o  $n_D^{21} = 1,5080$ .

Dla wzoru  $C_{10}H_{24}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,28%; S — 21,28%; N — 4,65%; a znaleziono: P — 10,18%; S — 21,22%; N — 4,55%.

Przykład IX. Ze 100 ml alkoholu etylowego, 11,2 g wodorotlenku potasowego i siarkowodoru przygotowuje się roztwór wodorosiarczku potasowego w alkoholu etylowym w sposób opisany w przykładzie VIII. Do roztworu dodaje się 45 g N,N-dwuetyloamidu kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego i całość utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 17 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII otrzymuje się 15,1 g kryształów soli potasowej N,N-dwuetyloamidu kwasu O-etylotiofosforowego o barwie mlecznobiałej. 12 g tych kryształów miesza się z 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego i mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia, pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII otrzymuje się 14,9 czerwonawobrazowego, oleistego N,N-dwuetyloamidu kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 13, o  $n_D^{24} = 1,4981$ .

Dla wzoru  $C_{12}H_{28}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,40%; S — 19,49%; N — 4,25%; a znaleziono: P — 9,59%; S — 19,36%; N — 4,01%.

Przykład X. W sposób opisany w przykładzie VIII z 100 ml alkoholu etylowego, 11,2 g wodorotlenku potasowego i siarkowodoru przygotowuje się roztwór wodorosiarczku potasowego w alkoholu etylowym. Do tego roztworu dodaje się 42,0 g N-n-propyloamidu kwasu O,O-dwuetylotionofosforowego i mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 15 godzin. Następnie mieszaninę traktuje się w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymując 19,1 g białych kryształów soli sodowej N-n-propyloamidu kwasu O-etylotiofosforowego. 11,5 g tych kryształów miesza się z 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml wody i całość miesza się w temperaturze 60—70° w ciągu 3 godzin. Następnie oddziela się warstwę olejową, przemywa ją kolejno 3% roztworem kwaśnego węgla sodowego i wodą, po czym suszy nad bezwodnym węglanem sodowym. Otrzymuje się 14,4 g oleistego N-n-propyloamidu kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforo-

wego o wzorze 14, o barwie żółtawozielonej i  $n_D^{22} = 1,5038$ .

Dla wzoru  $C_{11}H_{26}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,82%; S — 20,33%; N — 4,44%, a znaleziono: P — 9,47%; S — 20,33% i N — 4,45%.

Przykład XI. Ze 100 ml alkoholu etylowego, 11,2 g wodorotlenku potasowego i siarkowodoru przygotowuje się roztwór wodorosiarczku potasowego w alkoholu etylowym w sposób opisany w przykładzie VIII. Do tego roztworu dodaje się 45,0 g N-n-butyloamidu kwasu O,O-dwuetylotiofosforowego i mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia, mieszając, w ciągu 18 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 23,8 g kryształów soli potasowej N-n-butyloamidu kwasu O-etylotiofosforowego o barwie białej. 12,0 g tych kryształów miesza się z 9,8 g 1-n-butylio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII otrzymuje się 16,3 g oleistego N-n-butyloamidu kwasu O-etylo-S-(2-n-butylio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 15, o barwie żółtej i  $n_D^{20} = 1,4985$ .

Dla wzoru  $C_{14}H_{32}NO_3PS_2$  obliczono: P — 8,66%; S — 17,94%; N — 3,92%, a znaleziono: P — 8,71%; S — 17,78% i N — 4,05%.

Przykład XII. Sposobem opisanym w przykładzie VIII otrzymuje się 14,0 g białych kryształów soli potasowej N-benzyloamidu kwasu O-etylotiofosforowego. Sól tę miesza się z 8,4 g 1-etylio-3-metoksy-2-chloropropanu i z 50 ml alkoholu etylowego. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 3 godzin, a następnie, postępując w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 16,6 g oleistego N-benzyloamidu kwasu O-etylo-S-(2-etylio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 16, o barwie czerwono-brązowej i  $n_D^{22} = 1,5449$ .

Dla wzoru  $C_{15}H_{26}NO_3PS_2$  obliczono: P — 8,52%; S — 17,64%; N — 3,85%, a znaleziono: P — 8,41%; S — 17,89% i N — 3,65%.

Przykład XIII. 13,5 g białych kryształów N-cykloheksyloamidu kwasu O-etylotiofosforowego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VIII miesza się z 8,4 g 1-etylio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego i całość utrzymuje w stanie wrzenia, mieszając, w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 15,4 g oleistego N-cykloheksyloamidu kwasu O-etylo-S-(2-etylio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego, o wzorze 17, o barwie żółtej i  $n_D^{21} = 1,5179$ .

Obliczono: P — 8,71%; S — 18,04%; N — 3,94%, a znaleziono: P — 8,73%; S — 17,68%; N — 3,97%.

Przykład XIV. 13,0 g żółtawozielonej, lepkiej cieczy soli potasowej N-feniloamidu kwasu O-etylotiofosforowego otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie VIII miesza się z 8,4 g 1-etylio-3-metoksy-2-

-chloropropanu i z 50 ml alkoholu etylowego i mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 3 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII uzyskuje się 15,8 g N-feniloamidu kwasu O-etylo-S-(2-etylio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 18 i  $n_D^{19,4} = 1,5558$ .

Dla wzoru  $C_{14}H_{24}NO_3PS_2$  obliczono: P — 8,86%; S — 18,35%; N — 4,01%, a znaleziono: P — 9,09%; S — 17,92% i N — 4,23%.

Przykład XV. Do roztworu wodorosiarczku potasowego w 2-metoksyetanolu, przygotowanego ze 100 ml 2-metoksyetanolu, 11,2 g wodorotlenku potasowego i z siarkowodoru sposobem opisanym w przykładzie VIII, dodaje się 31,0 g N-metyloamidu kwasu O,O-dwumetylotiofosforowego i całość miesza w temperaturze 95–100°C w ciągu 4 godzin. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszcza w wodzie i roztwór przemysła toluenem. Z warstwy wodnej oddestylowuje się wodę pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się ilościowo białe kryształy zwilżalnej soli potasowej N-metyloamidu kwasu O-metylotiofosforowego. 9,9 g tych kryształów miesza się z 8,4 g 1-etylio-3-metoksy-2-chloropropanu i z 50 ml alkoholu metylowego i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 12,3 g żółto zabarwionego, oleistego N-metyloamidu kwasu O-metylo-S-(2-etylio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 21, o  $n_D^{23,0} = 1,5160$ .

Dla wzoru  $C_8H_{20}NO_3PS_2$  obliczono: P — 11,33%; S — 23,45%; N — 5,12%, a znaleziono: P — 11,46%; S — 23,58%; N — 4,92%.

Przykład XVI. Mieszaninę białych kryształów zwilżalnej soli potasowej N-n-propyloamidu kwasu O-metylotiofosforowego otrzymanej w sposób opisany w przykładzie XV, 8,4 g 1-etylio-3-metoksy-2-chloropropanu oraz 50 ml alkoholu metylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 13,4 g żółtego, oleistego N-n-propyloamidu kwasu O-metylo-S-(2-etylio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 22, o

$n_D^{20,5} = 1,5920$ .

Dla wzoru  $C_{10}H_{24}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,28%; S — 21,28%; N — 4,65%, a znaleziono: P — 10,12%; S — 20,79%; N — 4,51%.

Przykład XVII. Mieszaninę 11,4 g soli potasowej N-n-propyloamidu kwasu O-metylotiofosforowego, 7,7 g 1-metylio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu metylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 13,3 g oleistego N-n-propyloamidu kwasu O-metylo-S-(2-metylio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 31 o barwie żółtej i  $n_D^{26,5} = 1,5067$ .

Dla wzoru  $C_8H_{22}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,78%; S — 22,31%; N — 4,87%, a znaleziono: P — 10,72%; S — 21,94%; N — 4,80%.

Przykład XVIII. Mieszaninę 11,4 g białych kryształów zwilżalnej soli potasowej N-izopropylloamid kwasu O-metylotiofosforowego otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie XV, 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu metylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się żółto zabarwiony, oleisty N-izopropylloamid kwasu O-metylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 23 i  $n_D^{21,8} = 1,5072$ .

Dla wzoru  $C_{10}H_{24}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,28%; S — 21,28%; N — 4,65%, a znaleziono: P — 9,97%; S — 21,06%; N — 4,38%.

Przykład XIX. Mieszaninę 12,1 g białych kryształów zwilżalnej soli potasowej N-n-butyloamid kwasu O-metylo-tiofosforowego otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie XVII, 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu metylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 14,4 g żółto zabarwionego, oleistego N-n-butyloamid kwasu O-metylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 24 i  $n_D^{23,5} = 1,5050$ .

Dla wzoru  $C_{11}H_{26}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,82%; S — 20,33%; N — 4,44%, a znaleziono: P — 9,80%; S — 19,84%; N — 4,40%.

Przykład XX. W sposób opisany w przykładzie VIII z 100 ml 2-metoksyetanolu, 11,2 g wodorotlenku potasowego i siarkowodoru przygotowuje się roztwór wodorosiarczku potasowego w 2-metoksyetanolu. Do tego roztworu dodaje się 36,7 g N-metyloamid kwasu O,O-dwuetylotiofosforowego i całość miesza w temperaturze 95–100°C w ciągu 6 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 30,9 g kryształów zwilżalnej soli potasowej N-metyloamid kwasu O-etylotiofosforowego o barwie białej. 10,6 g tych kryształów miesza się z 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego a następnie utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 13,3 g żółto zabarwionego, oleistego N-metyloamid kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 25 i  $n_D^{24,5} = 1,5121$ .

Dla wzoru  $C_9H_{22}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,78%; S — 22,31%; N — 4,87%, a znaleziono: P — 10,58%; S — 22,47%; N — 4,64%.

Przykład XXI. Mieszaninę 10,6 g soli potasowej N-metyloamid kwasu O-etylotiofosforowego, 7,7 g 1-metylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Postępując dalej

w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 12,9 g oleistego N-metyloamid kwasu O-etylo-S-(2-metylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 28 i  $n_D^{26,0} = 1,5097$ , o zabarwieniu jasnożółtym.

Dla wzoru  $C_8H_{20}NO_3PS_2$  obliczono: P — 11,33%; S — 23,45%; N — 5,12%, a znaleziono: P — 10,98%; S — 23,00%; N — 5,08%.

Przykład XXII. Mieszaninę 10,6 g soli potasowej N-metyloamid kwasu O-etylotiofosforowego, 9,1 g 1-izopropylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 13,2 g oleistego N-metyloamid kwasu O-etylo-S-(2-izopropylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 29 i  $n_D^{25,0} = 1,5048$ , o zabarwieniu żółtawozielonym.

Dla wzoru  $C_{10}H_{24}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,31%; S — 21,35%; N — 4,66%, a znaleziono: P — 10,01%; S — 21,09%; N — 4,59%.

Przykład XXIII. Mieszaninę 10,6 g soli potasowej N-metyloamid kwasu O-etylotiofosforowego, 9,8 g 1-etylotio-3-izopropylotio-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 13,9 g N-metyloamid kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-izopropylotio)-etylotiofosforowego o wzorze 30 i  $n_D^{25,0} = 1,4981$ .

Dla wzoru  $C_{11}H_{26}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,82%; S — 20,33%; N — 4,44%, a znaleziono: P — 9,62%; S — 20,36%; N — 4,20%.

Przykład XXIV. Mieszaninę 12,1 g białych kryształów zwilżalnej soli potasowej N-izopropylloamid kwasu O-etylotiofosforowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie XXI, 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 14,5 g jasnożółtego, oleistego N-izopropylloamid kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 26 i  $n_D^{21,5} = 1,5020$ .

Dla wzoru  $C_{11}H_{26}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,82%; S — 20,33%; N — 4,44%, a znaleziono: P — 9,72%; S — 19,95%; N — 4,06%.

Przykład XXV. Mieszaninę 12,9 g białych kryształów zwilżalnej soli potasowej N-II-rzęd.-butyloamid kwasu O-etylotiofosforowego, 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie VIII, otrzymuje się 15,2 g żółtego, oleistego N-II-rzęd.-butyloamid kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 27 i  $n_D^{26,5} = 1,4992$ .

Dla wzoru  $C_{12}H_{28}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,40%; S — 19,46%; N — 4,25%, a znaleziono: P — 9,32%; S — 19,35%; N — 4,09%.

Przykład XXVI. Roztwór wodorosiarczku potasowego w 2-metoksyetanolu przygotowuje się nasycając siarkowodorem roztwór 11,2 g wodorotlenku potasowego w 100 ml 2-metoksyetanolu. Do roztworu dodaje się w temperaturze pokojowej 36,2 g N-alliloamidu kwasu O,O-dwumetylotiofosforowego i całość miesza w temperaturze 95–100°C w ciągu 5 godzin. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość traktuje acetonem w celu usunięcia części nierozpuszczalnych, po czym oddestylowuje się aceton pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie i roztwór przemyla toluenem. Z warstwy wodnej oddestylowuje się wodę pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 40,9 g białych kryształów zwilżalnej soli potasowej N-alliloamidu kwasu O-metylotiofosforowego.

11,3 g tych kryształów rozpuszcza się w 50 ml alkoholu metylowego i traktuje 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość wytrząsa z wodą i chloroformem i warstwę chloroformową suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu chloroformu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 13,7 g żółto zabarwionego, oleistego N-alliloamidu kwasu O-metylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 32 i  $n_D^{28,0} = 1,5180$ .

Dla wzoru  $C_{10}H_{22}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,35%; S — 21,42%; N — 4,68%, a znaleziono: P — 10,36%; S — 21,71%; N — 4,86%.

Przykład XXVII. Mieszaninę 11,3 g soli potasowej N-alliloamidu kwasu O-metylotiofosforowego, 7,7 g 1-metylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu metylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie XXVI, otrzymuje się 12,4 g oleistego, żółto zabarwionego N-alliloamidu kwasu O-metylo-S-(2-metylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 33 i  $n_D^{31,0} = 1,5193$ .

Dla wzoru  $C_9H_{20}NO_3PS_2$  obliczono: P — 10,85%; S — 22,47%; N — 4,91%, a znaleziono: P — 10,74%; S — 21,96%; N — 4,70%.

Przykład XXVIII. Mieszaninę 12,0 g białych kryształów zwilżalnej soli potasowej N-alliloamidu kwasu O-etylotiofosforowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie XXVI, 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu etylowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie XXVI, otrzymuje się 14,9 g żółto zabarwionego, oleistego N-alliloamidu kwasu O-etylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 34 i  $n_D^{31,5} = 1,5104$ .

Dla wzoru  $C_{11}H_{24}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,88%; S — 20,46%; N — 4,47%, a znaleziono: P — 9,53%; S — 20,77%; N — 4,31%.

Przykład XXIX. Ze 100 ml 2-metoksyetanolu, 11,2 g wodorotlenku potasowego i siarkowodoru przygotowuje się roztwór wodorosiarczku potasowego w 2-metoksyetanolu. Do otrzymanego roztworu dodaje się 44,2 g N,N-dwualiloamidu kwasu O,O-dwumetylotiofosforowego i miesza w temperaturze 95–100°C w ciągu 4 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie XXVI, otrzymuje się 48,7 g zwilżalnej, białą zabarwionej krystalicznej soli potasowej N,N-dwualiloamidu kwasu O-metylotiofosforowego.

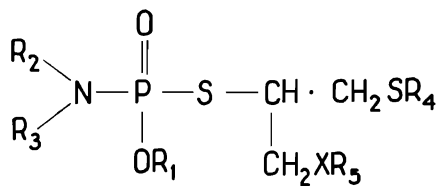
13,5 g tej soli miesza się z 8,4 g 1-etylotio-3-metoksy-2-chloropropanu i 50 ml alkoholu metylowego i całość miesza w temperaturze 60–65°C w ciągu 2 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie XXVI, otrzymuje się 14,3 g oleistego N,N-dwualiloamidu kwasu O-metylo-S-(2-etylotio-1-metoksymetylo)-etylotiofosforowego o wzorze 35 o zabarwieniu żółtym i  $n_D^{34,0} = 1,5090$ .

Dla wzoru  $C_{13}H_{26}NO_3PS_2$  obliczono: P — 9,12%; S — 18,89%; N — 4,13%, a znaleziono: P — 8,93%; S — 18,71%; N — 4,13%.

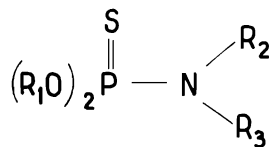
#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych amidów kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  oznacza rodnik alkilowy zawierający 1–4 atomów węgla,  $R_2$  i  $R_3$  mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy rodnik alkilowy zawierający 1–4 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy zawierający do 6 atomów węgla, rodnik fenylowy, rodnik aryloalkilowy zawierający do 8 atomów węgla lub rodnik alkenylowy zawierający do 5 atomów węgla,  $R_4$  i  $R_5$  mogą być takie same lub różne i oznaczają rodnik alkilowy zawierający 1–5 atomów węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki, znamienny tym, że amid kwasu tionofosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji dealkilacji z wodorosiarczkiem alkalicznym o ogólnym wzorze MSH, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, po czym otrzymany fosforan o ogólnym wzorze 3, w którym  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i M mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się z chlorowcozwiązkiem o ogólnym wzorze 4, w którym Hal oznacza atom chlorowca, a  $R_4$ ,  $R_5$  i X mają wyżej podane znaczenie.

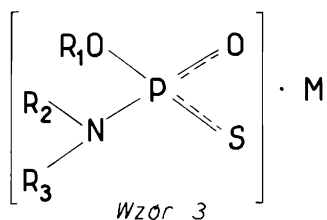
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że w przypadku wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym X,  $R_1$ ,  $R_4$  i  $R_5$  mają znaczenie podane w zastrz. 1, a  $R_2$  i  $R_3$  oznaczają atomy wodoru, amid kwasu tionofosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym  $R_1$  ma wyżej podane znaczenie, a  $R_2$  i  $R_3$  oznaczają atomy wodoru, poddaje się reakcji dealkilacji z wodorotlenkiem alkalicznym o wzorze MOH, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, po czym otrzymany fosforan o ogólnym wzorze 3, w którym M i  $R_1$  mają wyżej podane znaczenie, a  $R_2$  i  $R_3$  oznaczają atomy wodoru, kondensuje się z chlorowcozwiązkiem o ogólnym wzorze 4, w którym  $R_4$ ,  $R_5$  i X mają wyżej podane znaczenie, a Hal ma znaczenie podane w zastrz. 1.



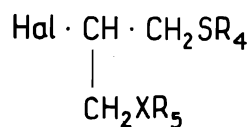
Wzór 1



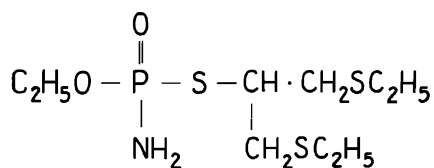
Wzór 2



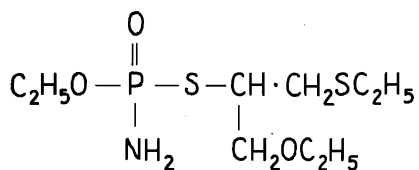
Wzór 3



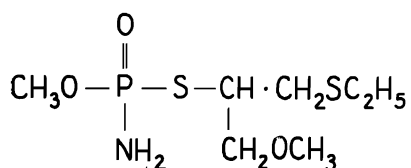
Wzór 4



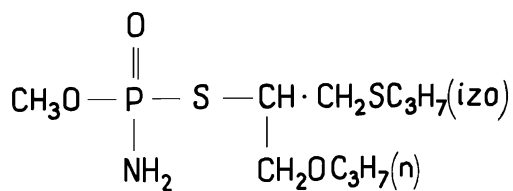
Wzór 5



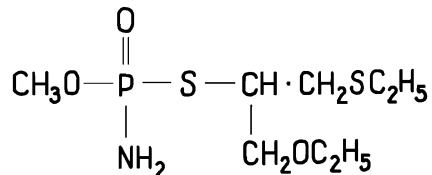
Wzór 6



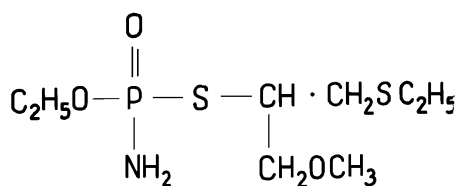
Wzór 7



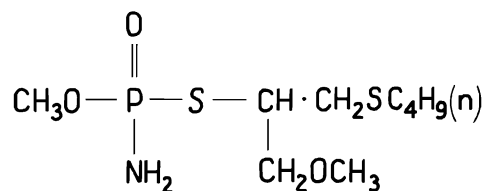
Wzór 8



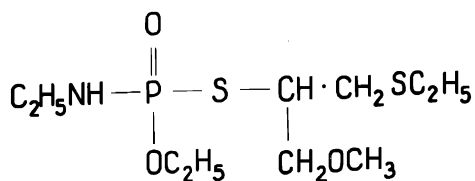
Wzór 9



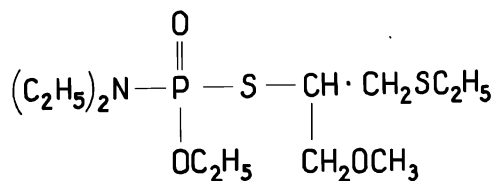
Wzór 10



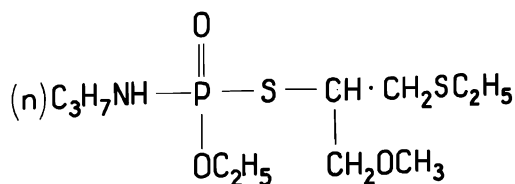
Wzór 11



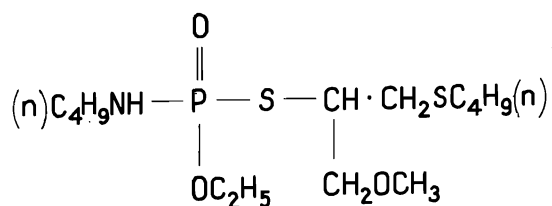
Wzór 12



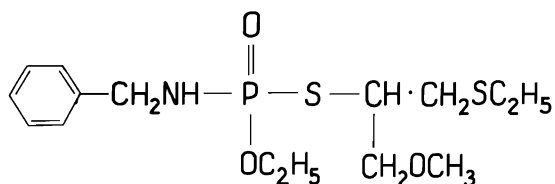
Wzór 13



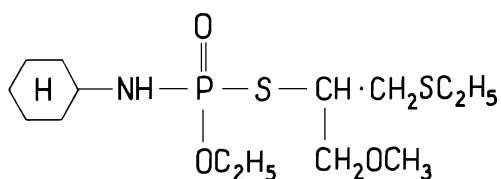
Wzór 14



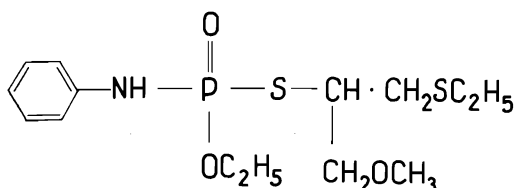
Wzór 15



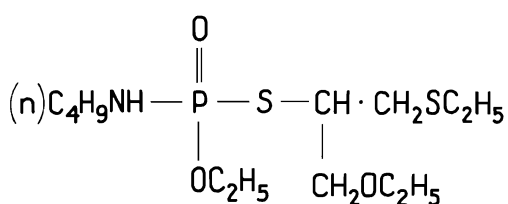
Wzór 16



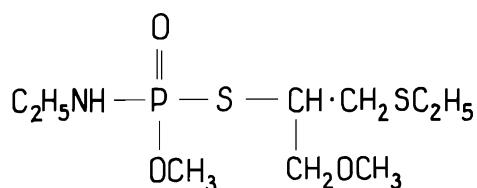
Wzór 17



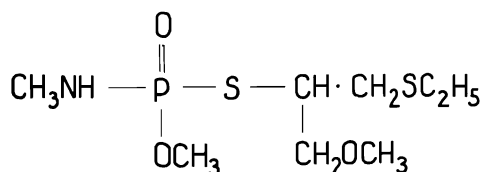
Wzór 18



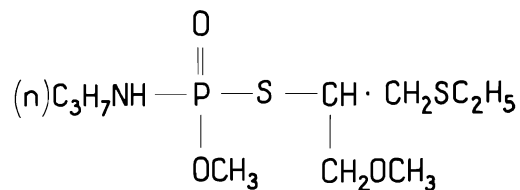
Wzór 19



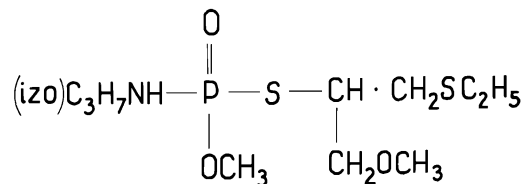
Wzór 20



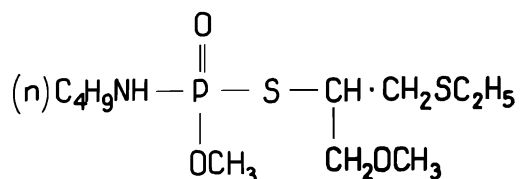
Wzór 21



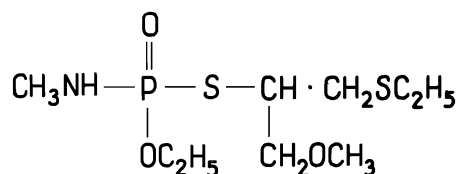
Wzór 22



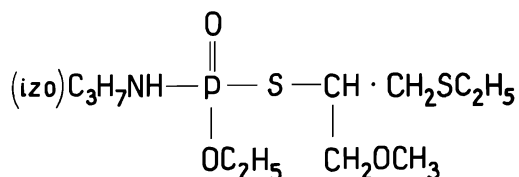
Wzór 23



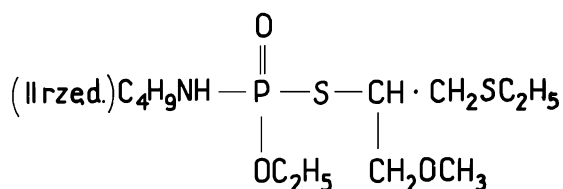
Wzór 24



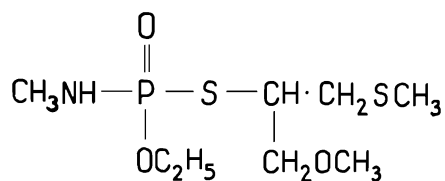
Wzór 25



Wzór 26

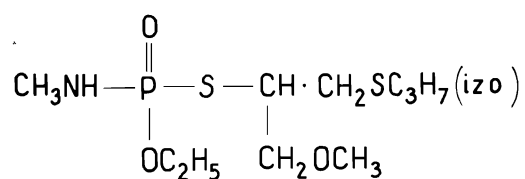


Wzór 27

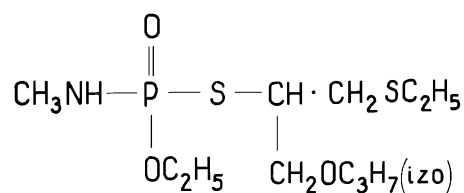


Wzór 28

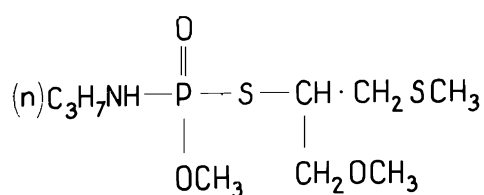




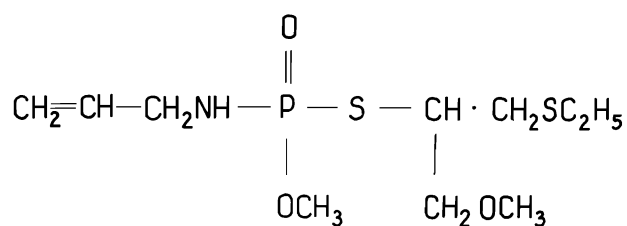
Wzór 29



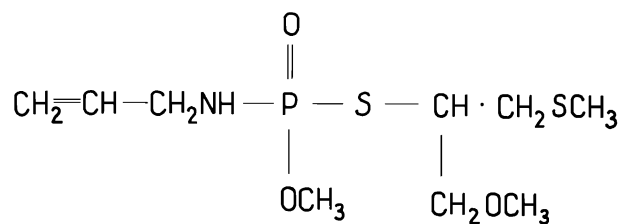
Wzór 30



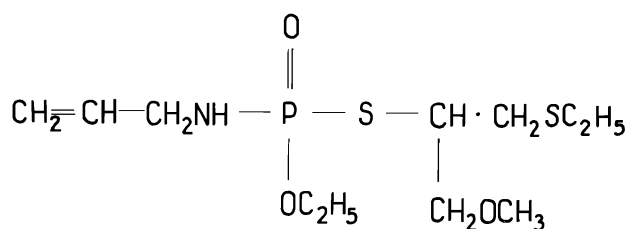
Wzór 31



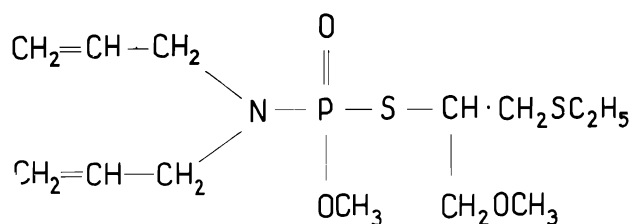
Wzór 32



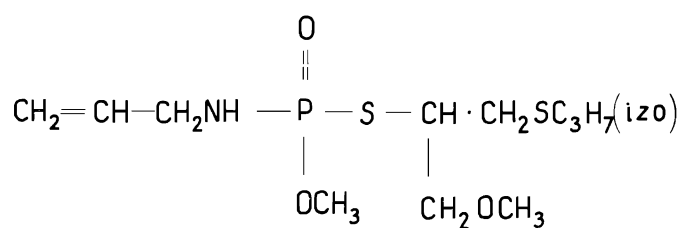
Wzór 33



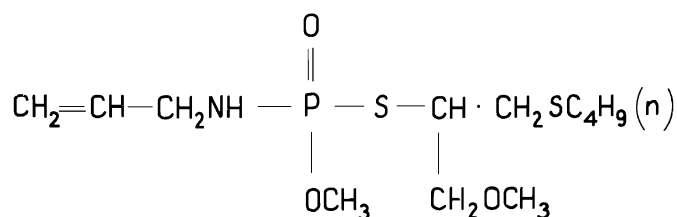
Wzór 34



Wzór 35



Wzór 36



Wzór 37