

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C07F 9/165

(45) 공고일자 1983년 10월 08일
(11) 공고번호 특 1983-0002057

| | | | |
|------------|---|------------|----------------|
| (21) 출원번호 | 특 1980-0003398 | (65) 공개번호 | 특 1983-0003507 |
| (22) 출원일자 | 1980년 08월 27일 | (43) 공개일자 | 1983년 06월 21일 |
| (30) 우선권주장 | 071, 465 1979년 08월 31일 미국(US) | | |
| (71) 출원인 | 롱-플랑 인코오포레이티드 | 빈센트 이 디펠리스 | |
| | 미합중국 뉴욕주 뉴욕시 반더빌트 애브뉴 52 | | |
| (72) 발명자 | 모하메드 아브델 하미드 파흐미 | | |
| (74) 대리인 | 미합중국, 뉴저지주, 미들섹스군, 에디슨시, 그랜드뷰 에벤뉴 16-에이 이준구, 백락신 | | |

심사관 : 이택순 (책자공보 제861호)

(54) 분지된 S-알킬 포스포노디티오익 할라이드의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

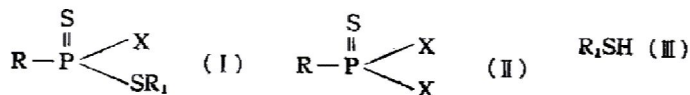
[발명의 명칭]

분지된 S-알킬 포스포노디티오익 할라이드의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 분지된 S-알킬 포스포노디티오익 할라이드 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 하기 일반식(II)의 화합물을 하기 일반식(III)의 화합물과 용매 중에서 염기 존재하 20~100℃의 온도에서 반응시켜 하기 일반식(I)의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



상기 구조식에서 R은 탄소원자 1~6의 알킬, R₁은 알파분지된 탄소원자 4~8의 알킬이고, X는 할로겐이다. 여기서 기술된 중간물질은 제리 쥘, 스트롱(Jerry G. Strong) 명의로 1979년 8월 31일에 출원된 미국 일련번호 제 071,464호인 '비대칭 티오포스포네이트 살충제 및 살선충제'라는 명칭의 특허출원에 기술된 바와같이 살충제 및 살선충제로서 유용한 화합물로 전환된다.

본 발명의 화합물은 후에 상세히 기술되는 바와 같이 가치있는 살충제 및 살선충제 제조를 위한 중간물질로서 유용하다.

본 발명의 한면은 살충제 및 살선충제의 제조에 유용한 알파 분지된 -S-알킬 포스포노디티오익 할라이드 중간물질의 한 부류이다.

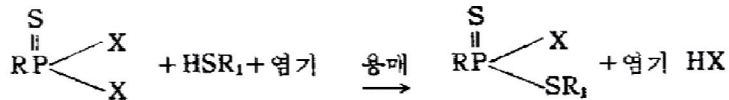
본 발명의 두번째 면은 티올류를 알킬포스포노티오익 디할라이드류에 직접 가함으로써 알파분지된 -S-알킬 포스포노디티오익 할라이드류를 제조하는 간단한 방법인 것이다.

S-알킬 알킬포스포노티오익 할라이드류의 합성은 보통, 직접 반응은 포스포노티오익 디할라이드의 할로 원자가 둘다 알킬티올로 치환되는 바람직하지 못한 부반응을 보통 수반하기 때문에 티올류를 알킬포스포노티오익 디할라이드에 직접 가하는 이외의 다른 방법에 의하여 보통 성취된다. 부반응은 정상 알킬티올류가 사용되는 경우의 특별한 문제이다.

그러므로, 바람직한 통상의 S-알킬 알킬포스포노티오익 클로라이드류의 합성을 원하는 경우, 다른 방법이 통상적으로 사용된다.

분지된 알킬티올류를 알킬포스포노티오익 디클로라이드와 하기식에 따라 반응시켜 할로겐 중의 하나만이

티올로 치환된 혼합물을 양호한 수율로 얻는다.



상기 구조식에서 R은 탄소원자 1~6의 알킬, 특히 메틸 또는 에틸 R₁은 알파 분지된 탄소원자 4~8의 알킬, 특히 3급-부틸 또는 이소부틸이고 X는 할로겐, 특히 염소이다.

적합한 반응용매에는 물 및 유기용매류가 속한다. 물과 함께 염기는 수산화나트륨과 같은 무기염기이다. 유기용매류와 함께 염기는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, 디메틸아닐린 또는 디에틸 아닐린과 같은 3차 아민이 유리하다.

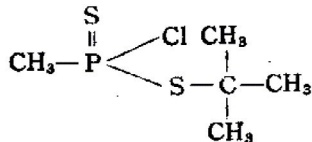
적합한 유기용매류에는 벤젠, 톨루엔, 사이클로헥산, 아세톤 및 2-부타논이 속한다.

일반적으로 반응은 약 20~100℃의 온도에서 수행된다. 온도는 수율이 가장 좋기 위해서는 50℃ 이하의 온도에서 도입되는 염기의 부가동안에만 한정적이다. 20~30℃의 온도에서 기타 반응물에 3차 아민을 가한 후 반응을 완결시키기 위하여 전체반응 혼합물을 약 70~80℃의 온도로 가열하는 것이 유리함을 발견하였다.

반응은 보통 포스포노티오익 디클로라이드, 티올 및 염기를 대략 동몰량으로 하여 수행된다. 기타 반응물에 대하여 약 10~20% 과량의 포스포노티오익 디클로라이드가 사용될 수 있다. 그러나 포스포노티오익 디클로라이드에 대하여 약간 과량(5~10% 초과)의 티올 및 염기의 사용은 감지할 수 있을 정도로 수율에 영향을 미치지 않는다. 다음 실시예는 본 발명의 방법 및 본 발명의 몇가지 특정 화합물의 제조를 설명하는 것이다.

[실시예 1]

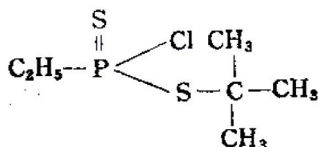
S-3급-부틸 메틸포스포노디리오익 클로라이드



톨루엔 500ml에 용해시킨 메틸포스포노리오익 디클로라이드(128.5g, 0.86몰)의 용액에 2-메틸-2-프로판티올(54g, 0.6몰)을 한꺼번에 가한다. 트리에틸아민(60g, 0.6몰)을 실온에서(25℃~30℃)반응 혼합물을 교반하면서 적가한다. 혼합물을 철야 방지시킨 후, 70~80℃로 3시간 가열한 후 실온으로 냉각한다. 계속해서 반응 혼합물을 물, 5% HCl 용액 및 다시 물 순으로 세척하고 무수 MgSO₄ 상에서 건조시킨다. 그 후 용매를 제거하여 진공으로 증류된 조한 유상의 생성물을 얻는다. 비점이 72~75℃/0.2mm인 표제의 생성물 100g이 얻어진다(수율 82.3%). 클로로포름 -d(Me₄Si)에서 ¹H-NMR 스펙트럼에 의하여 구조가 확인된다.

[실시예 2]

S-3급-부틸 에틸포스포노디리오익 클로라이드

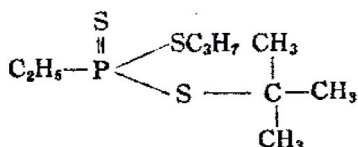


톨루엔 500ml에 용해시킨 에틸포스포노티오익 디클로라이드(16.3g, 0.1몰)의 용액에 10g의 2-메틸-2-프로판티올(0.11몰)을 한꺼번에 첨가한다. 트리에틸아민(12g, 0.12 몰)을 반응 혼합물을 교반시키면서 적가한다. 교반은 아민의 첨가가 완료된 후 상온에서 철야 계속한다. 반응혼합물을 70℃까지 1시간 반 가열하고 실온으로 냉각한다. 그 후, 계속해서 물, 5% 냉 HCl 용액, 다시 물 순으로 세척하고 무수 MgSO₄ 상에서 건조시킨다. 용매를 제거하고 잔류 오일을 실온에서 1시간 동안 고진공(0.05mm)으로 한다. 이 생성물의 중량 16.5g(수율 76%). 순수 화합물은 비점시 75~78℃/0.7mm이다. ¹H-NMR 스펙트럼에 의하여 표제화합물의구조가 확인된다.

[실시예 3]

본 실시예는 살충제 및 살선충제의 합성에서 중간 물질로서의 본 발명 화합물의용도를 설명하는 것이다.

S-n-프로필 S-3급-부틸 에틸포스포노트리티오 에이트



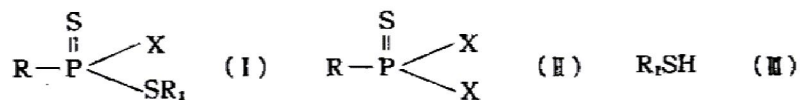
500ml의 2-부타논에 용해시킨 S-3급 부틸 에틸포스 포노디티오익클로라이드(15g, 0.07몰)의 용액에 1-프로판티올(6.6g, 0.09몰) 및 트리에틸아민 (10g 0.1 몰)을 가한다. 혼합물을 질소하에서 3시간 동안 환류시킨 다음 실온에서 철야 방치한다. 아민 히드로클로라이드를 여과하고 용매를 진공에서 증발시킨다. 에테르(100ml)를 가하고 이 용액을 물(50ml), 5% NaOH 용액(50ml), 다시물(각각 50ml씩 2회)로 차례대로 세척한다. 에테르 용액을 무수황산 마그네슘 상에서 건조시키고 용매를 진공해 증발시킨다. 전류 오일을 증류시켜 비점 102℃/0.4mm인 표제화합물을 얻는다. 생성물의 중량은 14.5g이다. (이론치의 81%). ¹H-NMR 스펙트럼에 의하여 구조가 확인된다.

상기 화합물은 상기 언급한 제리 쥐, 스트롱의 출원에 기술된 바와 같이 옥수수 근유층의 억제에 특히 유용하고 옥수수에 대해 낮은 식물독성을 나타냄이 발견되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(II)의 화합물을 하기 일반식(III)의 화합물과 용매 중에서 염기 존재하 20~100℃의 온도에서 반응시킴을 특징으로 하는 하기 일반식 (I)의 화합물의 제조방법.



상기식에서, R은 탄소원자 1~6의 알킬이고, R₁은 알파 분지된 탄소원자 4~8의 알킬이고 그리고 X는 할로겐이다.