

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78 000

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.06.1972 (P. 156 212)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 19.05.1975

Kl. 12o,19/03

MKP C07f 9/24



Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Ludwika Cieślak, Andrzej Zwierzak
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych dotychczas nieznanymi enolofosforanów a mianowicie bis-(N,N-dwualkiloamido)-fosforanów 0-1-/mono-,dwo- i tróchlorofenylo/-2-chlorowinyłowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_2 i R'_2 oznaczają niższą grupę alkilową zwłaszcza metylową lub etylową, a n oznacza liczbę całkowitą 1–3.

Sposobem według wynalazku nowe enolofosforany o wzorze ogólnym 1 w którym R_2 i R'_2 i n mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się w reakcji bis-(N,N-dwualkiloamidu) kwasu O-alkilofosforawego o ogólnym wzorze 2, w którym R_2 i R'_2 mają znaczenie wyżej podane a R'' oznacza grupę alkilową, zwłaszcza etylową, z chlorkiem chlorofenacylidenu o wzorze ogólnym 3, w którym n ma znaczenie wyżej podane.

Proces kondensacji bis-(N,N-dwualkiloamidu) kwasu O-alkilofosforawego o wzorze 2 z chlorkiem chlorofenacylidenu o wzorze 3 prowadzi się w temperaturze od -10° do 120°C w obecności rozpuszczalnika na przykład benzenu lub toluenu w ciągu 1–5 godzin. Związki o wzorze 2 i 3 używa się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub też związek o wzorze 2 używa się w niewielkim nadmiarze wynoszącym do 20%. Enolofosforany o ogólnym wzorze 1 wydzielają się z mieszaniny poreakcyjnej w stanie czystym drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem bądź metodą krystalizacji na przykład z heksanu.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się z wydajnością 65–90%. Nowe enolofosforany o wzorze 1 są substancjami stałymi krystalicznymi lub cieczami o dużej lepkości. Związki te dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych na przykład acetonie, benzenie, czterochlorku węgla, trudniej w węglowodorach alifatycznych na przykład w n-heksanie i n-heptanie, w wodzie zaś są praktycznie nierozpuszczalne. Strukturę związków o wzorze 1 określono na drodze analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni i metodą NMR a ich czystość potwierdzono drogą analizy elementarnej i metodą chromatografii cienkowarstwowej.

Enolofosforany o wzorze 1 otrzymane sposobem według wynalazku są substancjami biologicznie aktywnymi i z racji tych własności mogą znaleźć zastosowanie w ochronie roślin, weterynarii, farmacji lub higienie sanitarnej. Bis-(N,N-dwualkiloamid) kwasu O-alkilofosforawego o ogólnym wzorze 2 otrzymuje się znaną metodą z dwuchloru kwasu O-alkilofosforawego i dwualkiloaminy (A. Michaelis, Ann, 326, 160/1903). Chlorek chlorofenacylidenu o ogólnym wzorze 3 otrzymuje się znanymi metodami przez selektywne chlorowanie

odpowiedniego acetofenonu chlorowanego w pierścieniu (np. opis patentowy PRL nr 64955).

Sposobem według wynalazku otrzymuje się między innymi następujące związki:

bis-(dwumetyloamido/fosforan 0-1/-4-chlorofenylo)-2-chlorowinyłowy, t.wrz. 138–142°C/0,007 mm Hg, n_D^{20} 1,5495,

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,4-dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, t.t. 75–76°C (z heksanu)

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,5-dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy t.t. 136–138°C z mieszaniny heksan – czterochlorek węgla (2,5 : 1).

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,4,5-tróchloro/-fenylo/-2-chlorowinyłowy, t.t. 166–168°C (z mieszaniny heksan – benzen/2 : 1),

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,4,6-tróchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, t.t. 99–100°C (z heptanu),

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-4-chlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, t.wrz. 143–145°C/0,02 mm Hg, n_D^{20} 1,5320,

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,4-dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, t.wrz. 138–140°C/0,02 mm Hg, n_D^{20} 1,5322,

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,5-dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, t.wrz. 136–138°C/0,02 mm Hg, n_D^{20} 1,5293,

bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,4,5-tróchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, t.wrz. 144–146°C/0,02 mm Hg, n_D^{20} 1,5432,

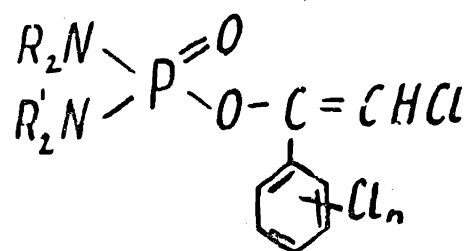
bis-/dwumetyloamido/fosforan 0-1/-2,4,6-tróchlorofenylo/-2-chlorowinyłowy, t.wrz. 140–142°C/0,003 mm Hg, n_D^{20} 1,5462.

Przykład I. W kolbie szklanej o pojemności 250 ml wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapnia umieszcza się 22,3 g (0,1 mola) chlorku 4-chlorofenacylidenu i rozpuszcza go w 100 ml benzenu. Zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 40°C i wprowadza z wkraplacza, w ciągu 2 godzin, w temperaturze 30–40°C, 18,1 g (0,11 mola) bis-/dwumetyloamidu kwasu O-etylofosforowego rozcieńczonego 30 ml benzenu. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę po reakcji ogrzewa się do temperatury wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Następnie oddestylowuje się benzen pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość po oddestylowaniu benzenu destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, przy pomocy pompy dyfuzyjnej, zbierając 27,7 g bis-/dwumetyloamido/fosforanu 0-1/-4-chlorofenylo/-2-chlorowinyłowego, t.wrz. 138–142°C/0,007 mm Hg, n_D^{20} 1,5495.

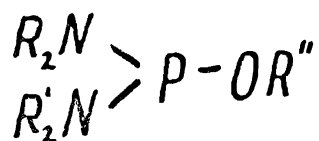
Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując do reakcji 15,6 g (0,06 mola) chlorku 2,5-dwuchlorofenacylidenu i 15,8 g (0,072 mola) bis-/dwumetyloamidu/kwasu O-etylofosforowego, otrzymuje się 15,6 g bis-/dwumetyloamido/fosforanu 0-1/-2,5-dwuchlorofenylo/-2-chlorowinyłowego o t.wrz. 136–138°C/0,02 mm Hg, n_D^{20} 1,5293.

Zastrzeżenie patentowe

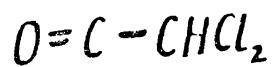
Sposób wytwarzania nowych enolofosforanów o wzorze ogólnym 1, w którym R_2 i R'_2 oznaczają niższe grupy alkilowe zwłaszcza metylową lub etylową a n oznacza liczbę całkowitą 1–3, **znamienny tym**, że bis-/N,N-dwualkiloamid/ kwasu O-alkilofosforowego o wzorze ogólnym 2, w którym R_2 i R'_2 mają wyżej podane znaczenie a R'' oznacza grupę alkilową zwłaszcza etylową kondensuje się z chlorkiem chlorofenacylidenu o wzorze ogólnym 3, w którym n ma wyżej podane znaczenie.



wzór 1



wzór 2



wzór 3