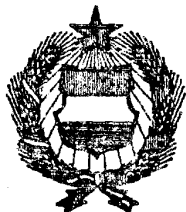


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 184 823

A bejelentés napja: (22) 80. 08. 29.

(21) 2142/80

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
US

(32)
79. 08. 31.

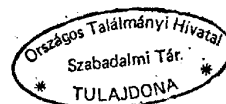
(31)
(071,465)

A közzététel napja: (41) (42) 83. 10. 28.

Megjelent: (45) 87. 05. 29.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₃

C 07 F 9/16;
A 01 N 57/04



Feltaláló(k): (72)

Fahmy Mohamed Abdel Hamid, vegyész, Edison, New Jersey, US

Szabadalmaz: (73)

Rhone-Poulence INC, New York, N.Y., US

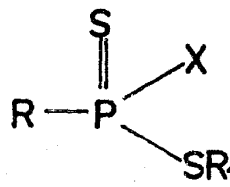
(54) ELJÁRÁS ELÁGAZÓ LÁNCÚ S-ALKIL-FOSZFONO-DITIONSAV-HALOGENIDEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol a képletben R jelentése 1–6 szénatomos alkil-csoport; R₁ jelentése 4–8 szénatomos, alfa helyzetben elágazó szénláncú alkil-csoport; és X jelentése halogénatom.

Az eljárás értelmében alkil-foszfono-tio-dihalogenidet alfa helyzetben elágazó szénláncú alkil-tiollal közvetlenül reagáltatnak.

A vegyületek inszekticidek és nematocidek szintézisé-nél intermediereként használhatók fel.



(I)

A találmány tárgya eljárás elágazó láncú S-alkil-foszfonsav-halogenidek előállítására.

A találmány szerinti vegyületek intermedierek a T/27 406 számon közzétett magyar szabadalmi bejelentésben ismertetett vegyületek előállításához, amely vegyületek rovarirtószerek és fégirtószerek hatóanyagaként használhatók fel.

A jelen találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelynek értelmében (II) általános képletű vegyületet R_1SH általános képletű vegyülettel oldószerben, 20–100 °C hőmérsékleten, bázis jelenlétében reagáltatunk; az általános képletekben R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport;

R_1 jelentése 4–8 szénatomos, α -elágazó szénláncú alkilcsoport, és

X jelentése halogénatom.

A találmány tárgya tehát egy egyszerű eljárás, amelynek során tioloknak alkil-foszfonsav-dihalogenidekkel való közvetlen addíciójával, α -elágazó szénláncú S-alkil-foszfonsav-dihalogenideket állítunk elő.

Az S-alkil-alkilfoszfonsav-dihalogenidek szintézisének megvalósítása általában nem az említett tioloknak alkil-foszfonsav-dihalogenidekkel való közvetlen addíciójával történik, mivel ennél a közvetlen reakciónál rendszerint nem kívánatos mellékreakció lép fel, vagyis a foszfonsav-dihalogenid vegyület mindkét halogénatomja az alkil-tiollal szubsztituálva lesz (2 385 729 számon nyilvánosságra hozott francia szabadalmi bejelentés). A mellékreakció különösen akkor jelent nehézséget, ha a reakcióhoz egyenes szénláncú alkil-tiolokat alkalmaznak. Így az egyenes szénláncú S-alkil-alkil-foszfonsav-dihalogenidok szintéziséhez előnyös más módszert alkalmazni.

Vizsgálataink azt mutatták, hogy az elágazó szénláncú alkil-tiolok könnyen reagálnak alkilfoszfonsav-diklorid vegyületekkel, így a tiol mono-addíciós vegyülete jó kitermeléssel nyerhető. A reakciót az 1. reakcióvázat szemlélteti; az általános képletekben

R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, különösen metil- vagy etilcsoport,

R_1 jelentése 4–8 szénatomos alkilcsoport, amely α -elágazó szénláncú csoport, különösen terc-butil- vagy izobutilcsoport,

X jelentése halogénatom, különösen klóratom.

A szóbanforgó reakciónál megfelelő oldószer a víz, továbbá szerves oldószerek. Ha az oldószer víz, akkor a bázis előnyösen szerves bázis, például nátrium-hidroxid, szerves oldószerek esetén pedig a bázis előnyösen tercier amin, például a trietil-amin, trimetil-amin, piridin, dimetil-anilin vagy dietil-anilin.

Alkalmas szerves oldószer például a benzol, toluol, ciklohexán, aceton és a 2-butanon.

Általában a reakció 20 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten valósítható meg. A hőmérséklet értéke csak a bázis hozzáadása közben kritikus, így a legjobb kitermelés akkor érhető el, ha ez a művelet 50 °C alatti hőmérsékleten történik. A tercier amin előnyösen körülbelül 20–30 °C hőmérsékleten adjuk hozzá a többi reagenshez, és ezután az egész reakcióelegyet körülbelül 70–80 °C-ra felmelegítjük, hogy a reakció teljesen végbe menjen.

A reakció végrehajtása szokásosan a foszfonsav-diklorid, a tiol és a bázis körülbelül egyenértéknyi mennyiségeinek felhasználásával történik. A foszfonsav-dikloridot a többi reagenshez viszonyítva általában 10–20 %-os feleslegben alkalmazhatjuk, ha azonban a

tiolt és a bázist a foszfonsav-dikloridhoz viszonyítva kis feleslegben alkalmazzuk (5–10 %-os feleslegben), az a kitermelésre érezhető hatást nem gyakorol.

Az alábbi példák a találmány szerinti eljárás szemléltetésére szolgálnak és néhány specifikus, találmány szerinti vegyület előállítását ismertetik.

1. példa

10 *S-terc-Butil-metil-foszfonsav-diklorid*
(a képletű vegyület)

128,5 g (0,86 mól) metil-foszfonsav-dikloridnak 500 ml toluollal készített oldatához egyszerre hozzáadunk 54 g (0,6 mól) 2-metil-2-propántiol. Ezután szobahőmérsékleten (25–30 °C), kevergetés közben a reakcióelegyhez csepegtetünk 60 g (0,6 mól) trietil-amin. Az elegyet egy éjszakán át állni hagyjuk, ezután három órán át 70–80 °C-on tartjuk, majd szobahőmérsékletre hagyjuk lehűlni. A reakcióelegyet először vízzel, azután hideg 5 %-os sósavval és végül újból vízzel mossuk, és vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer elpárologtatása után nyers olajos termék marad vissza, amelyet vákuumban desztillálunk, és így módon 100 g cím szerinti terméket nyerünk (82,3 %-os kitermelés), ennek forráspontja 72–75 °C/0,2 Hgmm. A vegyületet kloroformban felvett ¹H-NMR spektrummal (Me₄Si) azonosítottuk.

2. példa

S-terc-Butil-etil-foszfonsav-diklorid
(b képletű vegyület)

16,3 g (0,1 mól) etil-foszfonsav-dikloridnak 50 ml toluollal készített oldatához egyszerre 10 g (0,11 mól) 2-metil-2-propántiol adunk. Ezután keverés közben a reakcióelegyhez 12 g (0,12 mól) trietil-amin csepegtetünk, majd a keverést szobahőmérsékleten egy éjszakán át folytatjuk. A reakcióelegyet felmelegítjük 70 °C-ra, és egy órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd szobahőmérsékletre hagyjuk lehűlni. Ezután először vízzel, majd hideg 5 %-os sósavval, végül újból vízzel mossuk, és vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer elpárologtatása után a visszamaradó olajat szobahőmérsékleten egy órán át erős vákuumban (0,05 Hgmm) tartjuk, és így módon 16,5 g cím szerinti terméket nyerünk (76 %-os kitermelés). A tiszta termék 75–78 °C/0,7 Hgmm-nél forr, és ez a ¹H-NMR spektrum szerint azonos a címbeli vegyülettel.

3. példa

55 Ez a példa a találmány szerinti egyik vegyületnek intermediereként való felhasználását ismerteti egy rovarirtó és fégirtó hatással rendelkező vegyület szintéziséhez.

60 *S-n-Propil-S-terc-butil-etil-foszfonsav-tritiodát*
(c képletű vegyület)

15 g (0,07 mól) S-terc-butil-etil-foszfonsav-dikloridnak 50 ml 2-butanonnal készített oldatához hozzáadunk 6,6 g (0,09 mól) 1-propántiol és 10 g (0,1 mól) trietil-amin. Az elegyet visszafolyó hűtővel ellátott edényben

nitrogéngáz alatt három órán át forraljuk, majd egy éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az amin-hid-ro-kloridot kiszűrjük, az oldószert vákuumban elpárologtatjuk, majd 100 ml étert adunk hozzá, és az oldatot először 50 ml vízzel, majd 50 ml 5 %-os nátrium-hid-rox-id-oldattal, végül kétszer 50–50 ml vízzel mossuk. Az éteres oldatot vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk, és az oldószert vákuumban elpárologtatjuk. A visszamaradó olajat desztillálva termékként 14,5 g (81 %-a az elméleti kitermelésnek) cím szerinti vegyü-
10 let nyerünk, amelynek forráspontja 102 °C/0,4 Hgmm. A vegyületet ¹H-NMR spektrummal azonosítottuk.

A fenti vegyület igen jól felhasználható kukorica gyö-
kérőféreg fejlődésének gátlására, és előnyös tulajdonsága
még, hogy a kukoricára csak kismértékben toxikus, mint
15 ahogyan azt a fentiekben hivatkozott T/27 406 közzé-
tett magyar szabadalmi bejelentés ismerteti.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítá-
sára – a képletben

R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport;

R₁ jelentése 4–8 szénatomos, α-elágazó szénláncú
25 alkilcsoport; és

X jelentése halogénatom –

azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű vegyületet
– a képletben

R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport és

X jelentése halogénatom –

R₁SH általános képletű vegyülettel – a képletben

R₁ jelentése 4–8 szénatomos α-elágazó szénláncú
alkilcsoport –
oldószerben, 20–100 °C hőmérsékleten, bázis jelenlété-
ben reagáltatunk.

5 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás olyan (I) általános
képletű vegyület előállítására, ahol R₁ 4–8 szénatomos
terc-alkilcsoport, R és X az 1. igénypontban megadott,
azzal jellemezve, hogy olyan R₁SH és (II) általános kép-
letű vegyületeket reagáltatunk, ahol R₁ a fenti, R és X
10 az 1. igénypontban megadott.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás olyan (I)
általános képletű vegyület előállítására, ahol R₁ terc-bu-
til-csoport és R és X az 1. igénypontban megadott, azzal
jellemezve, hogy olyan R₁SH és (II) általános képletű
vegyületeket reagáltatunk, ahol R₁ a fenti, és R és X az
1. igénypontban megadott.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás
olyan (I) általános képletű vegyület előállítására, ahol
X klóratom, R és R₁ az 1. igénypontban megadott, azzal
20 jellemezve, hogy olyan R₁SH és (II) általános képletű
vegyületeket reagáltatunk, ahol X a fenti és R és R₁ az
1. igénypontban megadott.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás
azzal jellemezve, hogy oldószerként toluolt alkalmazunk.

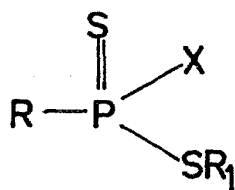
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás
azzal jellemezve, hogy a reakciónál bázisként tercier
amint, előnyösen trietil-amint alkalmazunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve,
hogy 20–30 °C hőmérsékleten a tercier amint a többi
30 reagenshez cseppenként hozzáadjuk, majd a reakció-
elegyet 70–80 °C-ra felmelegítjük.

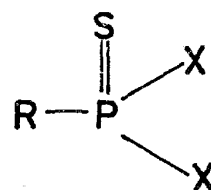
1 db ábra

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kiszövetkezet

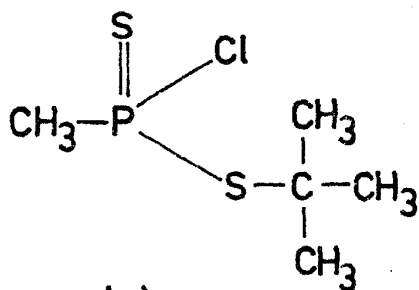
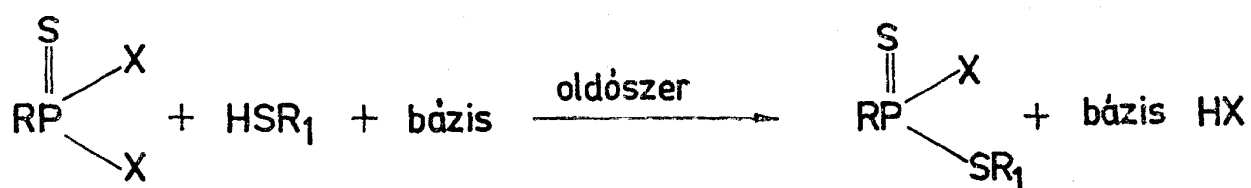


(I)

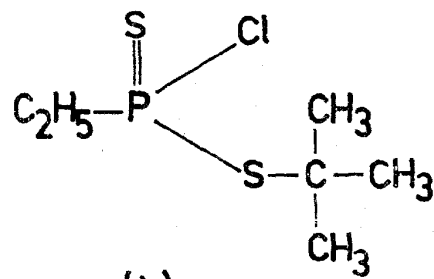


(II)

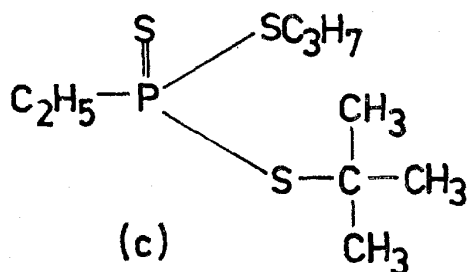
1. reakcióvázlat



(a)



(b)



(c)