



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201 056

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 04 79

(21) PV 2403-79

(51) Int. Cl.³ C 01 B 25/26

(40) Zverejnené 31 01 80

(45) Vydané 01 02 83

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., BRATISLAVA,

WOLFSHÖRNDLOVÁ JOZEFÍNA ing., PEZINOK a

ZÁHORSKÁ MÁRIA prom. chem., BRATISLAVA

(54)

SPÔSOB PRÍPRAVY O-ALKYL-O-IZOBUTYLCHLÓRTIOFOSFÁTOV

1

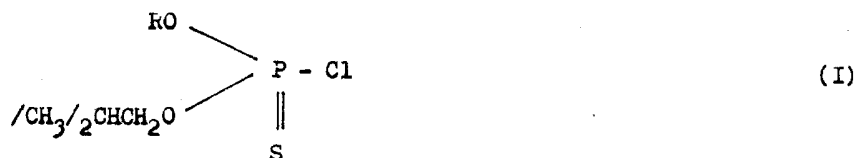
Vynález sa týka spôsobu prípravy O-alkyl O-izobutylchlórtiofosfátov. O-alkyl-O-izobutylchlortiofosfáty pripravené spôsobom podľa vynálezu predstavujú významné medziprodukty pre výrobu niektorých nových organofosforových zlúčenín.

Doteraz je známa napríklad príprava O-etyl-O-butylchlórtiofosfátov pôsobením etylátu horečnatého na O-alkyldichlórtiofosfáty /Ž. obšč. chim. 27, 1908 (1957)/, príprava O,O-di-butylchlórtiofosfátu reakciou O-butyl-dichlórtiofosfátu s butylátom sodným, pripraveným z butylalkoholu a sodíka /J. Ind. Chem. Soc. 43, 575 (1966)/, príprava O-butyl O-metylchlórtiofosfátu pôsobením metanolu a hydroxidu sodného na O-butyl-dichlortiofosfát /Ž. obšč. chim. 26, 2577 (1956)/. Nevýhodou vyššie spomínaných spôsobov je, že spravidla pri príprave sa vychádza z O-alkyldichlórtiofosfátu s vyšším počtom uhlíkov v alkyl skupine ako dva a že tieto zlúčeniny sa dajú pripraviť prakticky iba z tiochloridu fosforečného a odpovedajúceho vyššieho alkoholu v prítomnosti pyridínu /USA pat. č. 3 365 532/, čo zťažuje izoláciu očakávaných produktov a výťažky sa pohybujú len okolo 75 %. Ďalšou nevýhodou známych príprav vyšších O-alkyldichlórtiofosfátov je, že technické produkty obsahujú aj časť nezreagovaného tiochloridu fosforečného, čo v prípade O-izobutyldichlórtiofosfátu vedie k následnej reakcii s alkoholátmi, za vzniku príslušných O-izobutyl O,O-dialkyltiofosfátov podľa očakávaného O-alkyl O-izobutylchlórtiofosfátu.

201 058

Spôsob prípravy O-butyl O-etylchlórtiofosfátov pomocou etylátu horečnatého je nevýhodný ako pre obtiažnu prípravu etylátu horečnatého, tak aj pre manipuláciu s etylátom horečnatým. Výťažky sa taktiež pohybujú len okolo 70 % teórie.

Vyše uvedené nevýhody nemá spôsob prípravy O-alkyl O-izobutylchlórtiofosfátov obecného vzorca I



v ktorom R znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 2-chlóretyl, podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa nechá reagovať O-alkyldichlórtiofosfát vzorca II



v ktorom R má už uvedený význam pri teplote do 20 °C s izobutylalkoholátom sodným alebo draselným, prípadne rozpusteným v izobutylalkohole, s výhodou v prostredí organického inertného rozpúšťadla hlavne takého, v ktorom sa pripravil východiskový O-alkyldichlórtiofosfát vzorca II.

Veľkou výhodou spôsobu prípravy O-alkyl O-izobutylchlórtiofosfátov podľa vynálezu je, že popri vysokých výťažkoch /spravidla nad 85 %/, dosahuje sa aj vysoká čistota produktu. Ďalej je to skutočnosť, že vzhľadom k východiskovému O-alkyldichlórtiofosfátu vystačí sa s molárnym pomerom izobutylalkoholátu sodného, alebo draselného v rozmedzí 1 : 1 až 1 : 1,1 s výhodou s pomerom 1 : 1,05.

Nasledujúci príklad bližšie osvetľuje predmet vynálezu.

Príklad

O-etyl-O-izobutylchlórtiofosfát

K 89,5 g O-etyldichlórtiofosfátu /0,5 mólu/ rozpustenému v 300 ml toluénu sa za miešania v priebehu 25 minút pri teplote 0 až 4 °C pridalo 275 g zmes izobutylalkoholu a toluénu, ktorá obsahovala 0,514 mólu izobutylalkoholátu draselného /pripraveného z hydroxidu draselného a izobutylalkoholu/. V miešaní sa pokračovalo 3 hodiny pri teplote 20 až 25 °C. Po dvojnásobnom premytí vodou /500 ml/, pri druhom premytí okyselené 10 ml kyseliny soľnej. Toluénová vrstva sa vysušila chloridom vápenatým, po oddestilovaní toluénu sa zvyšok prečistil destiláciou za zníženého tlaku. Získalo sa 97,7 g produktu o t. v. 103 °C/2,1 kPa, ktorý obsahoval 97,4 % O-etyl-O-izobutylchlórtiofosfátu, čo odpovedá 88,1 %-nému výťažku.

Podobným postupom boli pripravené nasledovné látky:

O,O-diizobutylchlórtiofosfát o t. v. 120 °C/1,6 kPa a výťažku 90,5 %-nom

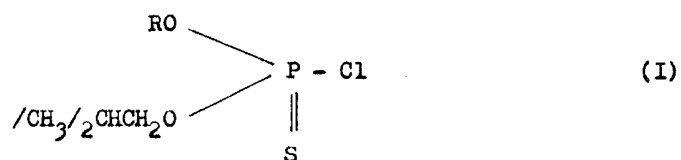
O-izobutyl O-metylchlórtiofosfát o t. v. 91 °C/1,3 kPa a výťažku 85,1 %-nom

O-/2-chlóretyl/ O-izobutylchlórtiofosfát o t. v. 69 až 70 °C/13 Pa a výťažku 86,8 %-nom

O-izobutyl O-propylchlórtiofosfát o t. v. 68 až 70 °C/66 Pa a výťažku 88,0 %-nom.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy O-alkyl-O-izobutylchlórtiofosfátov všeobecného vzorca I



v ktorom R znamená alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 2-chlóretyl, vyznačujúci sa tým, že sa nechá reagovať O-alkyldichlórtiofosfát vzorca II



v ktorom R má už uvedený význam, pri teplote do 20 °C s izobutylátom sodným, alebo draselným, prípadne rozpusteným v izobutylalkohole.