

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38646

Kl. 12 o, 5/04

VEB Farbenfabrik Wolfen*)
Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania estrów kwasów zawierających fosfor

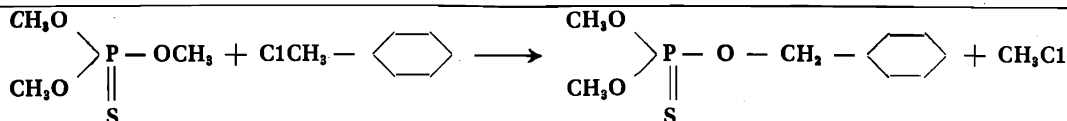
Paten trwa od dnia 25 września 1954 r.

Estry kwasów zawierających fosfor, zwłaszcza kwasu fosforowego, tiofosforowego i dwutiofosforowego, stosuje się jako środki lecznicze, szkodnikobójcze, zmiękczające, flotacyjne i do innych celów.

Z pośród estrów nadających się do zwalczania szkodników zwłaszcza bardzo cennymi okazały się niektóre estry kwasu tiofosforowego i kwasu wenylo tiofosforowego. Znane są różne sposoby wytwarzania tych związków, polegających na reakcji chlorków kwasów tiofosforowych z alkalicznymi alkoholami i (lub) fenolanami, albo na reakcji jednosodowych soli dwualkilowych estrów kwasu tiofosforowego z halogenkami alkilów.

Stwierdzono, że można w bardzo łatwy sposób wytworzyć związki tego rodzaju, jak również odpowiednie pochodne kwasów fosforowego, fosfonowego i tiofosfonowego poddając reakcji w podwyższonej temperaturze obojętne estry tych kwasów z chlorowcowęglowodorami, posiadającymi chlorowiec zdolny do wymiany.

Reakcje te można przyspieszyć przez zastosowanie katalizatorów na przykład metalicznej miedzi lub soli miedzi. Na przykład działa się estrem trójmetylowym kwasu tiofosforowego na chlorek benzylu ogrzewając te związki w obojętnym rozpuszczalniku do temperatury około 150°C, w obecności miedzi sproszkowanej. Reakcja przebiega przy odszczepieniu chlorku metylu:



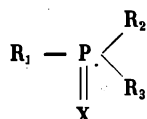
W podobny sposób można na przykład estry kwasu fosforowego: ester trójmetylowy albo

trójetylowy, estry kwasu tiofosforowego: ester trójmetylowy, trójetylowy, trójizopropylowy, fenylodwuetylowy, p- tolilodwuetylowy, p- chlorofenylodwuetylowy, ester 2,4,5-tróchlorofe-

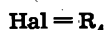
*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są dr Hans Maier-Bode i dr Gottfried Kötze.

nylodwumetylowy lub dwuizopropylowy, odpowiednie estry kwasów fenylo-, p-tolilo-, p-chlorofenylotiofosfonowego, kwasu dwufenylotiofosfonowego, dwu-p-tolilotiofosfonowego, fenylofosfonowego, itd. poddawać reakcji z chlorkiem amylu, chlorkiem izoamylu, chlorkiem benzylu, siarczkiem β -chloroetylowometylowym, siarczkiem β -chloroetylowoetylowym, eterem etylenochlorohydrynometylowym, etylenochlorohydrynoetylowym i tym podobnymi.

Ogólnie biorąc związki o wzorze



w których R_1 i R_2 oznaczają resztę alkoksy, aryloksy, araloksy albo ewentualnie podstawioną resztę węglowodorową, przy czym R_1 i R_2 mogą być jednakowe lub różne, R_3 oznacza resztę alkoksy lub alkilomerkapto, posiadającą co najwyżej 6 atomów węgla, a X oznacza tlen lub siarkę, zadaje się w podwyższonej temperaturze, ewentualnie w obecności katalizatorów związkami o wzorze



w którym Hal oznacza chlorowiec zdolny do wymiany, a R_4 — resztę węglowodorową, ewentualnie podstawioną lub przerwana przez heteroatom.

Wytworzone tym sposobem estry kwasów zawierających fosfor są obojętne i przy przechowywaniu nie kwaśnieją, w przeciwieństwie do podobnych produktów otrzymywanych według

znanych sposobów np. przez działanie chlorków dwualkilowych estrów kwasów tiofosforowych na związek sodowy eteru monotioglikolo-S-etylowego.

W podanych niżej przykładach wykonywania sposobu według wynalazku części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 20 części tiofosforanu 0,0,0-trójetylowego, 13 części siarczku β -chloroetylowoetylowego, 0,3 części sproszkowanej miedzi i 100 części chlorobenzenu ogrzewa się w ciągu 20 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu sący się. Z przesącza oddestylowuje się w próżni, pod ciśnieniem 5—10 mm słupa Hg, na łaźni wodnej, chlorobenzen oraz nieprzereagowany siarczek β -chloroetyloetylowy i tiofosforan trójetylowy. Otrzymuje się jako pozostałość 16 części estru dwumetylowo- β -etylomerkaptoetylowego kwasu tiofosforowego o ciężarze właściwym 1,228 w temperaturze 20°C.

Przykład II. 32 części tiofosforanu 0,0,0-trójetylowego, 22 części siarczku β -chloroetylowoetylowego, 0,5 części sproszkowanej miedzi i 150 części chlorobenzenu gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 18 godzin. Postępując jak w przykładzie I otrzymuje się 28 części estru dwumetylowo- β -etylomerkaptoetylowego kwasu tiofosforowego o ciężarze właściwym 1,245 w temperaturze 20°C.

Zamiast proszku miedzi można stosować jako katalizator sole miedzi. Prowadząc reakcję bez katalizatorów otrzymuje się małą wydajność produktu reakcji, co uwidoczniło się w przytoczonej tabeli.

0,00-trójmetylowy tiofosforan części	Siarczek β -chloro- etylowome- tylowy części	Chloro- benzen części	Katalizator	Wydajność części
32	22	150	bez	8
82	22	150	miedź metaliczna	28
82	22	150	chlorek miedziowy	19
82	22	150	tlenochlo- rek miedziowy	21
82	22	200	bezwodny siarczan miedziowy	28

Przykład III. 36 części fosforanu trójetylowego, 26 części siarczku β -chloroetylowometylowego, 0,6 części sproszkowanej miedzi i 200 części chlorobenzenu gotuje się w ciągu 20 godzin pod chłodnicą zwrotną. Postępując jak w przykładzie I otrzymuje się 8 części estru dwuetylowo- β -metylmerkaptetylowego kwasu fosforowego o ciężarze właściwym 1,150 w temperaturze 20°C.

Przykład IV. 32 części tiofosforanu 0,0,0-trójmetylowego, 22 części chlorku izoamylu, 0,6 części sproszkowanej miedzi i 150 części benzenu gotuje się w ciągu 50 godzin pod chłodnicą zwrotną i po przefiltrowaniu i oddestylowaniu benzenu postępuje jak w przykładzie I. Otrzymujemy ester dwumetylowoizooamylowy kwasu tiofosforowego posiada ciężar właściwy 1,052 w temperaturze 20°C.

Przykład V. Z 40 części tiofosforanu 0,0,0-trójetylowego, 25 części chlorku benzylu, 0,8 części sproszkowanej miedzi i 150 części chlorobenzenu otrzymuje się postępując jak w przykładzie I, 34 części estru dwuetylowobenzylowego kwasu tiofosforowego o ciężarze właściwym 1,135 w temperaturze 20°C. W podobny sposób otrzymuje się z tiofosforanu 0,0,0-tróbutylowego i chlorku benzylu ester dwubutylobenzylowy kwasu tiofosforowego.

Przykład VI. Z 23 części estru dwuetylowego kwasu jednofenylotiofosfonowego otrzymanego przez reakcję dwuchlorku jednofenylotiofosfonowego z ługiem sodowym w etanolu, 13 części siarczku β -chloroetylowometylowego, 0,5 części sproszkowanej miedzi i 100 części chlorobenzenu otrzymuje się, postępując jak w przykładzie I, 21 części estru etylowo- β -metylmerkaptetylowego kwasu jednofenylotiofosfonowego, o ciężarze właściwym 1,209 w temperaturze 20°C.

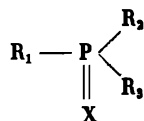
Przykład VII. 20 części estru monoetylowego kwasu dwufenylotiofosfonowego, otrzymanego z chlorku dwufenylotiofosfonowego, zanieczyszczonego 10%-ami chlorku fenylotiofosfonowego, przez reakcję z etanolem ługiem sodowym, 13 części siarczku β -chlorometylowo-

etylowego, 0,6 części sproszkowanej miedzi i 100 części chlorobenzenu gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 godzin i następnie postępuje jak w przykładzie I. Otrzymuje się 24 części estru β -metylmerkaptetylowego kwasu dwufenylotiofosfonowego o ciężarze właściwym 1,140 w temperaturze 20°C.

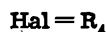
Przykład VIII. 20 części estru 0,0-dwumetylowo-0-fenylowego kwasu tiofosforowego, 13 części siarczku β -chloroetylowometylowego, 0,6 części sproszkowanej miedzi i 100 części chlorobenzenu przerabia się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 23,2 części estru metylowo-fenylowo- β -metylmerkaptetylowego kwasu tiofosforowego o ciężarze właściwym 1,155 w temperaturze 20°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów kwasów zawierających fosfor, znamienny tym, że związki o wzorze



w którym R_1 i R_2 oznaczają resztę alkoksy, aryloksy, araloksy albo ewentualnie podstawioną resztę węglowodorową przy czym R_1 i R_2 mogą być jednakowe lub różne, R_3 oznacza alkoksy lub alkilmerkaptę, posiadającą co najwyżej 6 atomów węgla, a X oznacza tlen albo siarkę, zadaje się w podwyższonej temperaturze, ewentualnie w obecności katalizatorów, związkami o wzorze



w którym Hal oznacza chlorowiec zdolny do wymiany, a R_4 — resztę węglowodorową, ewentualnie podstawioną albo przerwana przez heteroatom.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych