

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 127 744

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 12 10 /P.228376/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 09 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28

Int. Cl³ C07F 9/165

Twórcy wynalazku: Jan Michalski, Marek Potrzebowski, Andrzej Łopusiński

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Molekularnych
i Makromolekularnych, Łódź /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA NOWYCH BROMKÓW TIOXOFOSFORANOSULFENYLOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bromków tioxfosforanosulfenylowych, które stanowią związki nowe i nieopisane dotychczas w literaturze.

Organiczne pochodne dwutlenków fosforu znajdują szerokie zastosowanie jako insektycydy, fungicydy, herbicydy i inne. Wśród tych istotną rolę odgrywają połączenia o strukturze i reaktywności charakterystycznej dla pseudochlorowców, takie jak chlorki, estry sulfenowe, sulfenamidy i dwusiarczki o ogólnych wzorach $RR'P/S/SX$, gdzie $R'=R=Alkil$, $R'=R=OAlkil$, $R'=OAlkil$, a $R=Alkil$, $X=Cl$ lub $OAlkil$, $-NAlkil_2$, $-SAlkil$, $-SAril$, $-SN \text{ (z pierścieniem O)}$, $-SP/CF_3/2$, $-SP/S/RR'$. Wiele z tych połączeń stanowi produkty, znajdujące bezpośrednie zastosowanie użytkowe lub też stanowi materiał wyjściowy do syntezy szeregu pochodnych dwutlenków fosforu. Jednakże otrzymywanie większości spośród wymienianych biologicznie czynnych pochodnych dwutlenków fosforu nie może być dokonane w sposób bezpośredni. Wpływa to na zmniejszenie ogólnej wydajności procesu syntezy i zwiększa jego koszty. Tak na przykład chlorki tioxfosforanosulfenylowe otrzymuje się przez rozszczepienie wiązania siarka-azot w tioxfosforanosulfenamidach za pomocą chlorek wodoru. Metoda ta jest jednak kłopotliwa, gdyż z jednej strony wymaga zastosowania trudno dostępnych substratów w postaci sulfenamidów, a z drugiej strony prowadzi do otrzymania znacznie zanieczyszczonego produktu, którego oczyszczenie jest trudne.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe halogenki dwutlenków fosforu w postaci bromków tioxfosforanosulfenylowych o wzorze 1, w którym R i R' są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkoksylową o liczbie atomów węgla 1 - 5, grupę aryloksy lub grupę alkilową o liczbie atomów węgla 1 - 4, przez zmieszanie w ilościach równomolowych bromu ze związkiem o wzorze AX , w którym A oznacza grupę o wzorze 2, gdzie R i R' mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom wodoru, atom sodu, potasu, grupę trójalkilamoniową lub aryloalkilamoniową lub grupę o wzorze $-SiR''$ gdzie R'' oznacza grupę alkilową o liczbie atomów węgla 1-4, lub też $X = A$. Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze

poniżej 15°C, korzystnie w temperaturze - 25 do 5°C, w środowisku rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników organicznych aprotowych, przy czym substrat o wzorze AX w postaci roztworu lub zawiesiny w rozpuszczalniku aprotowym miesza się z roztworem bromu w takim samym rozpuszczalniku.

Jak wynika z wyżej przytoczonej definicji związku o wzorze AX, jako substrat w sposobie według wynalazku można stosować dwutlenki o wzorze 3, sole dwutlenków o wzorze 4, estry trójalkilosiłilowe dwutlenku o wzorze 5 oraz dwusiarczki o wzorze 6, w których to wzorach wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

Jako rozpuszczalniki aprotowe stosuje się takie jak czterochlorek węgla, chloroform, dwuchlorometan, benzen, eter naftowy.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się produkt z dobrą wydajnością w granicach 80 - 90%, co stwierdzono za pomocą analizy widm rezonansu jądrowego ³¹P /wzorzec 85% H₃PO₄/. Surowy produkt nadaje się do bezpośredniego stosowania na przykład jako opóźniacz palenia lub jako przyspieszacz wulkanizacji /ze względu na fakt łatwego wydzielenia siarki/, jak też może być stosowany jako produkt wyjściowy w syntezie pestycydów.

Poniższe przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d I. Do roztworu 34,2 g /0,1 mola/ estru S-trójmetylosiłilowego kwasu 0,0-2,2-dwumetylopropylo-dwutiofosforowego w 100 ml CCl₄ wkroplono podczas mieszania w temperaturze -15°C 16,0 g /0,1 mola/ bromu w 10 ml CCl₄. Mieszano 30 minut, po czym rozpuszczalnik i trójmetylobromosilan usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem 13,3.10² Pa w temperaturze 0-5°C otrzymując 34,0 g bromku 0,0-2,2-dwumetylopropylo-tiofosforanosulfenylowego w postaci żółtej oleistej cieczy o δ 31p + 74,4 ppm /bez rozpuszczalnika/.

Dla wzoru C₁₀H₂₂O₂PS₂Br

Obliczono: 34,38% C, 6,34% H, 8,86% P

Oznaczono: 33,80% C, 6,50% H, 9,00% P.

P r z y k ł a d II. Roztwór bromu 16,0 g /0,1 mola/ w 10 ml CHCl₃ zmieszano w temperaturze - 20°C z roztworem 31,4 g /0,1 mola/ dwusiarczku bis /0,0-dwumetylotiofosforowego/ w 80 ml CHCl₃. Mieszano 20 minut, po czym rozpuszczalnik ewaporowano w temperaturze -5 - 0°C pod ciśnieniem 6,65.10² Pa. Otrzymano 40,0g bromku 0,0-dwumetylotiofosforanosulfenylowego, δ 31p + 79,9 ppm /CHCl₃/. Surowy produkt przyłączono do cykloheksenu otrzymując S-/2-bromocykloheksylo/tiofosforan 0,0-dwumetylopropylo-. Temperatura wrzenia 110°C /0,0133.10² Pa 0,01 mmHg/; 31p + 92,3 ppm.

Dla wzoru C₁₆H₃₂O₂PS₂Br

Obliczono: 44,56% C, 7,42% H, 7,18% P

Oznaczono: 44,91% C, 7,62% H, 7,26% P.

P r z y k ł a d III. Do silnie mieszanej zawiesiny soli sodowej kwasu 0-metylo-t-butyl-dwutiofosfonowego 10,3 g /0,05 mola/ w 50 ml eteru naftowego /temperatura wrzenia 20-40°C /dodano w temperaturze -25°C 8 g /0,05 mola/ bromu w 10 ml eteru naftowego. Bromek sodu sączono w układzie zamkniętym i rozpuszczalnik odparowano pod próżnią 3 mmHg w temperaturze -5 - 0°C. Otrzymano bromek 0-metylo-t-butyltiofosforanosulfenylowy w postaci żółtej oleistej cieczy, δ 31p + 110,7 ppm. Wydajność 93% oznaczono z widma rezonansu ³¹P.

P r z y k ł a d IV. Do roztworu 11,3 g /0,04 mola/ kwasu 0,0-dwufenylo-dwutiofosforowego w mieszaninie 15 ml C₆H₆ i 20 ml CH₂Cl₂ wkroplono w temperaturze -10°C 6,4 g /0,04 mola/ bromu. Mieszano 20 minut, rozpuszczalniki usunięto w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 6,65.10² Pa. Żółta oleista ciecz, krzepnie w temperaturze -20°C. Wydajność ilościowa 14,4 g; δ 31p + 69,8 ppm /CCl₄/.

Dla wzoru C₁₂H₁₀O₂PS₂Br

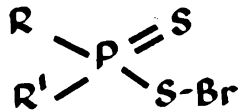
Obliczono: 39,87% C, 2,8% H, 8,57% P

Oznaczono: 40,01% C, 2,6% H, 8,95% P.

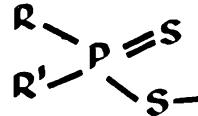
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania nowych bromków tiozoforanosulfenylowych o wzorze 1, w którym R i R' są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkoksylową o liczbie atomów węgla 1 - 5, grupę aryloksy lub grupę alkilową o liczbie atomów węgla 1 - 4, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze AX, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, gdzie R i R' mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom wodoru, atom sodu, potasu, grupę trójalkiloamoniową lub aryloalkiloamoniową lub grupę o wzorze -SiR'', gdzie R'' oznacza grupę alkilową o liczbie atomów węgla 1 - 4, lub też X = A, miesza się w równomolową ilością bromu.

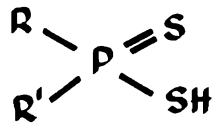
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku lub rozpuszczalnikach aprotonowych, takich jak czterochlorek węgla, chloroform, dwuchlorometan, benzen, eter naftowy, w temperaturze poniżej 15°C, korzystnie w temperaturze -25 do 5°C.



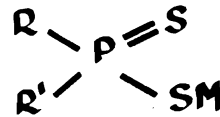
Wzór 1



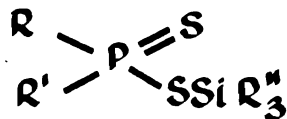
Wzór 2



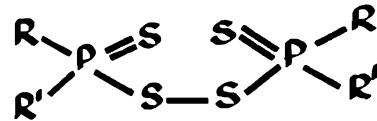
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6