

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65946

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,21

Zgłoszono: 12.I.1968 (P 124 655)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 57/04

Opublikowano: 30.XII.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jacek Kokosiński, Romuald Malinowski, Bohdan Śledziński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu dwutiofosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasu dwutiofosforowego o własnościach owadobójczych o ogólnym wzorze **1**, w którym R oznacza grupę alkilową o ilości atomów węgla 1-7 lub grupę aryloalkilową.

Sposobem według wynalazku nowe pochodne kwasu dwutiofosforowego o wzorze ogólnym **1** otrzymuje się w reakcji kwasu dwutylodwutiofosforowego lub jego soli o ogólnym wzorze **2**, w którym Y oznacza atom metalu alkalicznego, grupę amonową lub wodór, z odpowiednimi pseudoestrami kwasu 1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego występującymi w formie laktonowej i nazywanych również 5-alkoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonami o ogólnym wzorze **3** w którym R ma znaczenie wyżej podane. Przebieg powyższej reakcji przedstawiono na schemacie.

Reakcję kondensacji prowadzi się w obecności rozpuszczalników, przy czym jako rozpuszczalniki stosuje się wodę, alkohole, ketony, nityle, estry, węglowodory alifatyczne i aromatyczne lub ich pochodne, głównie chlorowcowane. Proces kondensacji wymienionych wyżej związków prowadzi się w temperaturze podwyższonej w granicach 30–120°C. W przypadku stosowania wody jako środowiska reakcji powstający ester kwasu dwutiofosforowego wydziela się z mieszaniny reakcyjnej w postaci odrębnej fazy, a powstająca ubocznie sól pozostaje w roztworze wodnym. W przypadku zastosowania rozpuszczalników organicznych utworzony ester

2

kwasu dwutiofosforowego pozostaje w roztworze, a z układu wydziela się sól.

W reakcji kondensacji używa się stechiometrycznych ilości reagentów lub niewielki nadmiar jednego z nich, a mianowicie kwasu dwutiofosforowego albo jego soli, wynoszący do 20%. Wydajność procesu jest wysoka, a ilość wydzielonej soli jest prawie stechiometryczna i odpowiada reakcji przedstawionej na schemacie **1**.

Otrzymane w ten sposób produkty — nowe estry kwasu dwualkilo-dwutiofosforowego o wzorze **1** są produktami ciekłymi lub stałymi w normalnych warunkach, o barwie jasnożółtej do brązowej i o specyficznym, dość nieprzyjemnym zapachu. Podobnie jak większość estrów kwasu dwutiofosforowego są to związki nietrwałe w temperaturze ponad 100°C i w związku z tym ulegają rozkładowi częściowo lub całkowicie podczas destylacji prowadzonej w wysokiej próżni nawet przy ciśnieniu rzędu 10⁻³ mmHg.

Analiza metodą chromatografii cienkowarstwowej wykazuje stosunkowo dużą jednorodność produktów, szczególnie gdy z produktów technicznych usunie się drugą wysokopróżniową destylacji występujące w niewielkich ilościach nie przereagowane całkowicie substraty — 5-alkoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^3,4$ -krotonolaktony. Wydzielenie prawie stechiometrycznych ilości soli, analiza chromatograficzna oraz badania widm w ultrafiolecie i podczerwieni wybranych związków modelowych potwierdzają podany w schemacie **1** i przebieg reakcji kondensacji

jak również przytoczony wzór nowych estrów kwasu dwutiofosforowego. Otrzymane wyniki świadczą o zachowaniu w produkcie struktury układu laktanowego jak również potwierdzają obecność elementów wprowadzonego do pierścienia laktanowego ugrupowania dwutiofosforylowego (absorpcja w zakresach 1790, 1600, 800, 645 i 500 cm^{-1} odpowiadających odpowiednio absorpcji ugrupowań $\text{C}=\text{O}$ lakt. $\text{C}=\text{C}$, $\text{P}=\text{S}$ i $\text{P}-\text{S}-\text{C}$) i pozwalają na przypisanie nowym estrom kwasu dwutiofosforowego struktury podanej we wzorze i oraz nazwy 5-alkoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu.

Związki o wzorze 1 otrzymane sposobem według wynalazku wykazują aktywność owadobójczą i ze względu na tę właściwość mogą znaleźć zastosowanie w postaci różnych form użytkowych jak emulsji do oprysku, proszków do opylania, proszków zawieszonych, aerozoli, samo lub w mieszaninie z innymi środkami biologicznie czynnymi.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się następujące związki (w nawiasach podano wydajność produktów technicznych, współczynnik załamania światła i temperaturę wrzenia):

5-metoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton 93%, $n_D^{20} = 1,5641$, 124–130°/0,003 mm Hg)

5-etoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (98%, $n_D^{20} = 1,5415$, 128–132°/0,002 mmHg)

5-propoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (81%, $n_D^{20} = 1,5389$, 130–136°/0,003 mmHg)

5-n-butoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (98%, $n_D^{20} = 1,5340$, 134–140°/0,002 z rozkł.)

5-tert-butoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (82%, $n_D^{20} = 1,5341$, 132–138°/0,002 z rozkł.)

5-pentyloksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (85%, $n_D^{20} = 1,5313$, 140–148°/0,003 z rozkł.)

5-heksyloksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (93%, $n_D^{20} = 1,5243$, 146–154° (0,002 z rozkł.)

5-heptyloksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (95%, $n_D^{20} = 1,5202$, wrze z rozkładem)

5-cykloheksyloksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (64%, $n_D^{20} = 1,54883$, wrze z rozkładem)

5-benzylloksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (52%, $n_D^{20} = 1,5694$, wrze z rozkładem)

5-/2,4-dwuchlorofenoksy/-etoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolakton (88%, $n_D^{24} = 1,5590$, wrze z rozkładem).

Przykład I. Do kolby o pojemności 350 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadza się 150 ml etanolu oraz 37,0 g (0,165 mola) soli potasowej kwasu dwuetylodwutiofosforowego po czym mieszając ogrzewa do 50°C. Następnie wkrapla się 27,5 g (0,15 mola) 5-metoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu w ciągu 15 minut i ogrzewa w temperaturze 60–65°

przez 4 godziny. Wymienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną zaopatrzoną w odbieralnik, połączoną z próżniowym inżektorem wodnym i oddestylowuje się etanol utrzymując zawartość kolby w temperaturze około 50°C. Po oddestylowaniu etanolu przerywa się destylację, wyrównuje ciśnienie do atmosferycznego, dodaje 100 ml benzenu, miesza przez 15 minut ochładzając zawartość kolby do temperatury pokojowej i odsąca osad przemywając go trzykrotnie porcjami po 10 ml benzenu. Przesącz i popłuczki łączy się, umieszcza w rozdzielaczu o pojemności 1 l i wstrząsając zobojętnia się 3% wodnym roztworem kwaśnego węgla sodowego po czym oddziela się warstwę organiczną i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu.

Po wysuszeniu i oddzieleniu siarczanu magnezowego z roztworu benzenowego oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 45,6 g produktu technicznego 5-metoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu co stanowi 93% wydajności. Analiza metodą chromatografii cienkowarstwowej wykazuje niewielkie zanieczyszczenie produktu substratem 5-metoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonem. Droga destylacji wysokopróżniowej otrzymuje się jednorodny produkt zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 124–130° pod ciśnieniem 0,003 mm Hg, o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,5641$.

Analiza metodą spektrofotometrii w podczerwieni i ultrafiolecie wykazuje obecność w produkcie ugrupowania krotonolaktonowego oraz ugrupowania dwutiofosforylowego.

Przykład II. Prowadząc proces kondensacji, jak w przykładzie I, 37,0 g (0,165 mola) soli potasowej kwasu dwuetylodwutiofosforowego z 29,5 g (0,15 mola) 5-etoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu otrzymuje się 51 g produktu technicznego 5-etoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu z wydajnością 98%. Poddając go destylacji wysokopróżniowej zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze 128–132°C pod ciśnieniem 0,002 mm Hg, stanowiącą jednorodny produkt o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,5415$.

Analiza metodą spektrofotometrii w podczerwieni i ultrafiolecie potwierdza przypisaną produktowi strukturę.

Przykład III. Prowadząc proces kondensacji, analogicznie jak w przykładzie I, 37,0 g (0,165 mola) soli potasowej kwasu dwuetylodwutiofosforowego z 31,6 g (0,15 mola) 5-n-propoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu otrzymuje się 45,5 g produktu technicznego 5-propoksy-3-chloro-4-S-(0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu z wydajnością 81%. Poddając go destylacji wysokopróżniowej zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze 130–136°C 0,003 mm Hg, stanowiącą jednorodny produkt o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,5389$. Analiza metodą spektrofotometrii w podczerwieni i ultrafiolecie potwierdza przypisaną produktowi strukturę.

Przykład IV. Prowadząc proces kondensacji, w warunkach podanych w przykładzie I, 37,0 g (0,165 mola) soli potasowej kwasu dwuetylodwutiofosforowego z 38,8 g (0,15 mola) 5-benzylloksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^3,4$ -krotonolaktonu rozpuszczonego w

50 ml etanolu otrzymuje się 32 g produktu technicznego 5-benzylloksy-3-chloro-4-S/0,0-dwuetylodwutiofosforylo/- $\Delta^{3,4}$ -krotonolaktonu wrzącego w wysokiej próżni z rozkładem. Po usunięciu w wysokiej próżni zanieczyszczeń lotnych otrzymuje się produkt o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,5694 zawierający niewielką ilość zanieczyszczeń.

Przykład V. Prowadząc proces kondensacji analogicznie jak w przykładzie I, 37,0 g (0,165 mola) soli potasowej kwasu dwuetylodwutiofosforowego z 53,7 g (0,15 mola) 5-(2,4-dwuchlorofenoksy)-etoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^{3,4}$ -krotonolaktonu rozpuszczonego w 50 ml etanolu otrzymuje się 66,8 g produktu technicznego 5-(2,4-dwuchlorofenoksy)-etoksy-4-S- (0,0-dwuetylodwutiofosforylo)- $\Delta^{3,4}$ -krotonolaktonu, co stanowi 88% wydajności. Po usunięciu w wysokiej próżni części lotnych w temperaturze do 120°C otrzymuje się produkt o współczynniku

załamania światła n_D^{24} 1,5590 zawierającego niewielką ilość zanieczyszczeń.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu dwutiofosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—7 atomów węgla, lub grupę aryloalkilową, **znamienny tym**, że prowadzi się reakcję kondensacji kwasu 0,0-dwuetylodwutiofosforowego lub jego soli o ogólnym wzorze 2, w którym Y oznacza atom metalu alkalicznego, grupę amonową lub wodór z odpowiednimi 5-alkoksy-3,4-dwuchloro- $\Delta^{3,4}$ -krotonolaktonami o ogólnym wzorze 3, w którym R ma znaczenie wyżej podane.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w temperaturze 30—120°C.

