

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.80 (P. 228731)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.07.82

Opis patentowy opublikowano: 20.09.1985

Int. Cl.³ C07F 9/40

Twórcy wynalazku: Marian Mikołajczyk, Sławomir Grzejszczak, Wanda Midura

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Moleku-
larnych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania α -hydroksytiofosfonianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania α -hydroksytiofosfonianów, które stanowią cenny produkt w syntezie połączeń fosforoorganicznych, jak na przykład α -tiofosfonyloetery. Związki te ze względu na aktywność biologiczną nadają się do stosowania jako insektycydy.

Znany jest z literatury chemicznej sposób otrzymywania α -hydroksytiofosfonianów w reakcji tiofosforynów dialkilowych z aldehydami i ketonami wobec katalizatorów zasadowych.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się α -hydroksytiofosfoniany o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 i R^2 są jednakowe lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R^3 oznacza atom wodoru lub prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla albo rodnik fenyłowy, przez utlenianie równomolekularnej ilości tiofosfonianu o wzorze 2, w którym R^1 , R^2 i R^3 mają wyżej podane znaczenia w roztworze rozpuszczalnika organicznego, z alkilo lub arylo-
litem. Jako czynnik utleniający stosuje się tlen lub powietrze, a jako rozpuszczalniki organiczne, korzystnie tetrahydrofuran, dimetoksyetan lub eter etylowy.

W sposobie według wynalazku mieszaninę substratów wytwarza się w atmosferze azotu, w temperaturze -70 do $+20^\circ\text{C}$, a reakcję utleniania prowadzi się w temperaturze -70 do 0°C . Środowisko reakcyjne zakwasza się następnie kwasem nieorganicznym, takim jak H_2SO_4 lub HCl .

2

Powstający w wyniku działania zasady na tiofosfonian karboanion reaguje z tlenem tworząc alkohol o wzorze ogólnym 3, w którym R^1 , R^2 i R^3 mają wyżej podane znaczenie, który pod wpływem kwasu nieorganicznego przekształca się w obecności wody w α -hydroksytiofosfonian.

Produkt reakcji wydziela się przez odparowanie rozpuszczalnika i następną ekstrakcję pozostałości, korzystnie za pomocą chloroformu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się α -hydroksytiofosfoniany o dużej czystości z wydajnością około 80%, tj. wydajnością co najmniej równą lub wyższą w stosunku do sposobów znanych. Sposób według wynalazku jest procesem jednoetapowym, umożliwiającym otrzymanie połączeń, w których podstawniki R^1 , R^2 są różne, co jest bardzo trudne lub niekiedy niemożliwe do uzyskania za pomocą sposobów znanych.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do roztworu 1,24 g metylotiofosfonianu dimetylowego w 20 ml tetrahydrofuranu wkroplono w atmosferze azotu, w temperaturze -70°C równomolekularną ilość n-butylo-litu i miesza-
no przez 30 minut, a następnie przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano przez 15 minut suchy tlen. Następnie mieszaninę ogrzano powoli do 0°C i dodano roztwór wodny kwasu solnego, aż do uzyskania odczynu kwaśnego, odewaporowano tetrahydrofuran i produkt ekstrahowano z wody chloroformem.

mem. Ekstrakt wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym, odewaporowano rozpuszczalnik, a surowy produkt oczyszczono przez chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym, otrzymując 1,21 g (78%) α -hydroksy dimetylotiofosfonianu metylowego ($n_D^{23} = 1,4875$).

Przykład II. Do roztworu 1,82 g etylotiofosfonianu dietylowego w 20 ml eteru dietylowego wkroplono w atmosferze azotu, w temperaturze -70°C równomolową ilość fenylolitu i mieszano przez 30 minut, a następnie przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano przez 30 minut suche powietrze. Następnie mieszaninę ogrzano powoli do temperatury 0°C i zakwaszono do odczynu kwaśnego wodnym roztworem kwasu siarkowego. Odewaporowano eter dietylowy i produkt ekstrahowano z wody chloroformem. Ekstrakt wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym, odewaporowano rozpuszczalnik, surowy produkt oczyszczano przez chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym, otrzymując 1,61 g (81%) α -hydroksy dietylofosfonianu etylowego ($n_D^{20} = 1,4735$).

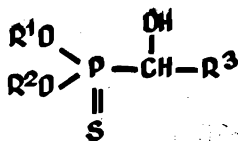
Przykład III. Do roztworu 1,82 g 0-etylo, 0-izopropylotiofosfonianu metylowego w 20 ml dimetoksyetanu wkroplono w atmosferze azotu, w temperaturze -70°C równomolową ilość n-butylo-litu i mieszano przez 30 minut, a następnie przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano przez 15 minut suchy tlen. Następnie mieszaninę ogrzano powoli

do 0°C i dodano roztwór wodny kwasu solnego, aż do uzyskania odczynu kwaśnego. Odewaporowano dimetoksyetan i produkt ekstrahowano z wody chloroformem. Ekstrakt wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym, odewaporowano rozpuszczalnik, surowy produkt oczyszczono przez chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym, otrzymując 1,57 g (80%) α -hydroksy 0-etylo, 0-izopropylotiofosfonianu metylowego ($n_D^{23} = 1,4750$).

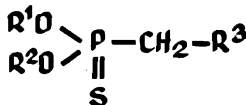
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania α -hydroksytiofosfonianów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 są jednakowe lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R^3 oznacza atom wodoru lub prosty albo rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla albo rodnik fenylowy, **znamienny tym**, że tiofosfonian o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 , R^2 i R^3 mają wyżej podane znaczenie w roztworze rozpuszczalnika organicznego miesza się w atmosferze azotu w temperaturze -70 do $+20^\circ\text{C}$ z równomolową ilością alkilo- lub arylo-litu i otrzymaną mieszaninę utlenia się w temperaturze -70 do 0°C tlenem lub powietrzem, po czym środowisko reakcyjne zakwasza kwasem nieorganicznym, takim jak H_2SO_4 lub HCl .

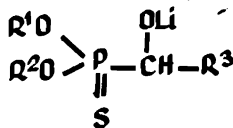
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się tetrahydrofuran, dimetoksyetan lub eter etylowy.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3