



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.10.72 (P. 158326)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.73

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1977

MKP C07d 105/02

Int. Cl.² C07F 9/58

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Pepro Société pour le Développement et la Ven-
te Spécialités Chimiques, Lyon (Francja)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych fosforowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych fosforowych stanowiących pochodne cyklicznych kwasów fosforowych, fosfoniowych lub fosforoamidowych oraz ich homologów mono- lub politiolowych, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, A oznacza atom chlorowca, rodnik alkoksylowy, alkilotiolowy ewentualnie podstawiony, alkilowy, fenyłowy, aminowy, mono- lub dwualkiloaminowy, przy czym rodniki alkilowe oznaczają węglowodory o 1—4 atomach węgla, a Y oznacza atom tlenu lub siarki, polegający na tym, że pochodną pirydyny o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z dwuchlorkiem kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 3, w którym A i Y mają wyżej podane znaczenie lub w przypadku gdy Y oznacza atom siarki proces prowadzi się dwuetapowo ewentualnie w pierwszym etapie pochodną pirydyny o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z tiochlorkiem fosforu, następnie w drugim etapie, otrzymamy w wyniku reakcji chlorek cyklicznego kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 4 poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze A—H, w których to wzorach R i A mają wyżej podane znaczenie.

Pierwszy typ reakcji prowadzi się w obecności środka wiążącego wydzielający się kwas, takiego jak węglan metalu alkalicznego, trójmetyloamina,

2

trójetyloamina i pirydyna, w zależności od rodzaju wytwarzanego związku.

Jako pochodną pirydyny o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie stosuje się 2-hydroksymetylo-3-hydroksypirydynę ewentualnie metylowaną, lub jej sól, np. z metalem alkalicznym.

Na ogół reakcja zachodzi bez szczególnych trudności już w normalnej temperaturze; jednak podwyższenie temperatury w granicach do 80°C jest korzystne w celu przyspieszenia reakcji lub jej zakończenia.

Reakcję prowadzi się na ogół w środowisku odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego, takiego jak keton, np. aceton, izobutyloketon, metylobutyloketon, węglowodór alifatyczny lub aromatyczny, taki jak benzyna, ksylen, eter, węglowodór chlorowany, taki jak chloroform, chlorek metylenu, a także w innych rozpuszczalnikach, takich jak dwumetyloformamid lub dwumetylosulfotlenek.

Związki o ogólnym wzorze 1, w których Y oznacza atom siarki otrzymywane w procesie dwuetapowym wytwarza się przez działanie tiochlorku fosforu na 2-hydroksymetylo-3-hydroksypirydynę, otrzymując jako produkt reakcji chlorek kwasu cyklicznego, który następnie w drugim etapie poddaje się kondensacji z reagentami hydroksylowymi, merkaptanami lub pochodnymi aminowymi określonymi dla symboli A o różnym znaczeniu dla związku o wzorze A—H. Proces prowadzi się we-

dług schematu reakcji: związek o wzorze $2 + \text{PSCl}_3 \rightarrow$ związek o wzorze $4 + 2\text{HCl}$: związek o wzorze $4 + \text{AH} \rightarrow$ związek o wzorze $1 + \text{HCl}$, w obecności środka wiążącego, przy czym jeśli związek o wzorze AH oznacza aminę można ten związek użyć w nadmiarze w celu związania wydzielającego się kwasu.

Związki o ogólnym wzorze 1 wytwarzane sposobem według wynalazku wymieniono w tablicy, w której podano znaczenie symboli A i R.

Tablica

Związek nr	A	Y	R
1	OCH_3	O	H
2	OCH_3	O	CH_3
3	OCH_3	S	H
4	OCH_3	S	CH_3
5	OC_2H_5	O	H
6	OC_2H_5	O	CH_3
7	OC_2H_5	S	H
8	OC_2H_5	S	CH_3
9	OC_3H_7	O	H
10	OC_3H_7	O	CH_3
11	OC_3H_7	S	H
12	OC_3H_7	S	CH_3
13	O-izo- C_3H_7	O	H
14	O-izo- C_3H_7	O	CH_3
15	O-izo- C_3H_7	S	H
16	O-izo- C_3H_7	S	CH_3
17	OC_4H_9	O	H
18	OC_4H_9	O	CH_3
19	OC_4H_9	S	CH_3
20	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{-OCH}_3$	O	CH_3
21	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{-OCH}_3$	S	CH_3
22	SCH_3	O	H
23	SCH_3	O	CH_3
24	SCH_3	S	H
25	SCH_3	S	CH_3
26	CH_3	O	CH_3
27	CH_3	Z	CH_3
28	C_2H_5	S	H
29	C_2H_5	S	CH_3
30	izo- C_3H_7	S	CH_3
31	C_6H_5	O	H
32	C_6H_5	O	CH_3
33	C_6H_5	S	H
34	C_6H_5	S	CH_3
35	NH_2	S	CH_3
36	NH_2	O	H
37	NH_2	O	CH_3
38	NH_2	S	H
39	NHCH_3	S	CH_3
40	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	O	CH_3
41	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	S	CH_3
42	NHC_2H_5	S	CH_3
43	NH-izo- C_3H_7	O	S
44	NH-izo- C_3H_7	O	CH_3
45	NH-izo- C_3H_7	S	CH_3

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują dobre właściwości owadobójcze i roztoczobójcze. W zależności od rodzaju użytych związków o wzorze 1, w którym symbole A, Y i R mają wyżej podane znaczenie, związki te wykazują różną aktywność owadobójczą.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek.

Przykład I. Wytworzenie 2-keto-2-metoksy-4-H-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu. 12,4 g (0,077 mola) chlorowodoru 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-10 pirydyny zmieszano w 200 ml chloroformu i dodano 23,2 g (0,23 mola) trójetiloaminy w celu usunięcia chlorowodoru, po czym dodano 10,4 g (0,07 mola) dwuchlorofosfanu 0-metylu i pozostawiono w temperaturze 40°C w ciągu 1 godziny. Po ochłodzeniu mieszaninę przemyto wodą, następnie 5% 15 roztworem kwaśnego węgla sodu i dwukrotnie wodą aż do zaniku jonów Cl^- , po czym wysuszono siarczanem magnezu. Po odparowaniu chloroformu i wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem 20 otrzymano oleistą pozostałość, która po oziębieniu przechodziła w postać krystaliczną o niskiej temperaturze topnienia. Żądany związek otrzymano z wydajnością 36% i o następującej charakterystyce: $n_D^{20} = 1,5170$.

Analiza: $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_4\text{P}$

C%	H%	N%	P%
----	----	----	----

Obliczono: 41,78 3,98 6,96 15,22

Otrzymano: 41,84 4,06 6,95 15,33

Przykład II. Wytworzenie 2-keto-2-metoksy-4-H-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

2000 ml acetonu rozpuszczonego pod chłodnicą 35 zwrotną 13,9 g (0,1 mola) 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyny, po czym dodano 32 g (0,23 mola) węgla potasu i otrzymaną zawiesinę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, następnie dodano powoli 13,4 (0,09 mola) 40 dwuchlorofosforanu 0-metylu, utrzymując temperaturę 40°C i pozostawiono w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Po odparowaniu acetonu pozostałości oleistą o różowym zabarwieniu wyekstrahowano cykloheksanem. Otrzymano związek krystaliczny o zabarwieniu białoróżowym i temperaturze 45 topnienia 75°C , z wydajnością 63%.

Analiza: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{P}$

C%	H%	N%	P%
----	----	----	----

Obliczono: 44,60 4,65 6,51 14,41

Otrzymano: 44,62 4,59 6,55 14,38

Przykład III. Wytworzenie 2-metoksy-2-tio-4-H-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez 50 poddanie reakcji dwuchlorotiofosforanu 0-metylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Po zmieszaniu reagentów mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze 50°C w ciągu 0,5 godziny. Otrzymano produkt krystalizujący w niskiej 55 temperaturze, w postaci białego proszku o temperaturze topnienia 70°C , z wydajnością 65%, w stosunku do chlorku kwasowego.

Analiza: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{PS}$

C%	H%	N%	P%
----	----	----	----

Obliczono: 41,56 4,88 6,06 13,42

Otrzymano: 41,55 4,33 6,04 13,47

Przykład IV. Wytworzenie 2-keto-2-etoksy-4-H-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorofosforanu 0-etylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksypirydyną. Mieszaninę reakcyjną wyekstrahowano cykloheksanem, po czym cykloheksan usunięto przez odparowanie. Otrzymano produkt oleisty trudny do krystalizowania. Po przekrystalizowaniu z małej ilości eteru otrzymano związek o temperaturze topnienia 41°C, z wydajnością 25%.

Analiza: $C_8H_{10}NO_4P$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	44,65	4,65	6,51	14,41
Otrzymano:	44,75	4,80	6,60	14,42

Przykład V. Wytworzenie 2-etoksy-2-okso-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorofosforanu 0-etylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano produkt o temperaturze topnienia 72–73°C, z wydajnością 62%.

Analiza: $C_9H_{12}NO_4P$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	47,21	5,24	6,12	13,52
Otrzymano:	47,12	5,22	6,14	13,49

Przykład VI. Wytworzenie 2-etoksy-2-tio-4-H-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorotiofosforanu 0-etylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksypirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 56°C, z wydajnością 53%.

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	41,55	4,33	6,06	13,41
Otrzymano:	41,80	4,04	6,08	13,47

Przykład VII. Wytworzenie 2-tio-2-etoksy-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorotiofosforanu 0-etylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze 49–50°C, z wydajnością 73,5%.

Analiza: $C_{11}H_{12}NO_3PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	45,98	5,11	5,96	13,20
Otrzymano:	45,70	4,93	5,88	12,95

Przykład VIII. Wytworzenie 2-n-butoksy-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorotiofosforanu 0-n-butylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 40–42°C, z wydajnością 44%.

Analiza: $C_{11}H_{16}NO_3PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	48,35	5,86	5,14	11,38
Otrzymano:	48,19	5,87	5,09	11,40

Przykład IX. Wytworzenie 2-(β-m-etoksy)-2-okso-4-H-6-metylo-(3,2-d)-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorofosforanu 0-(β-metoksy)-etylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 70–71°C, z wydajnością 25%.

Analiza: $C_{10}H_{14}NO_3P$

	C%	H%	N%	P%
--	----	----	----	----

Obliczono:	46,41	5,41	5,41	11,96
Otrzymano:	46,39	5,08	5,40	12,05

Przykład X. Wytworzenie 2-(β-metoksy-etoksy-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorotiofosforanu 0-(β-metoksy)-etylu z 2-hydroksymetylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 58–60°C, z wydajnością 73%.

Analiza: $C_{10}H_{14}NO_4PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	43,68	5,09	5,09	11,29
Otrzymano:	43,66	5,14	5,09	11,16

Przykład XI. Wytworzenie 2-metylotio-2-okso-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorofosforanu S-metylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 64–66°C, z wydajnością 20%.

Analiza: $C_8H_{10}NO_3PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	41,56	4,33	6,04	13,47
Otrzymano:	41,56	4,40	6,08	13,39

Przykład XII. Wytworzenie 2-metylotio-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorotiofosforanu S-metylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek mazisty, bez określonej temperatury krzepnięcia, z wydajnością 25%.

Analiza: $C_8H_{10}NO_3PS_2$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	38,86	4,95	5,67	12,55
Otrzymano:	38,93	4,06	5,68	12,57

Przykład XIII. Wytworzenie 2-metylo-2-okso-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchloroku kwasu metylofosfonowego z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 90–92°C, z wydajnością 20%.

Analiza: $C_8H_{10}NO_3P$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	48,24	5,03	7,03	15,57
Otrzymano:	48,16	5,09	7,04	15,58

Przykład XIV. Wytworzenie 2-metylo-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchloroku kwasu metylofosfonowego z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 78–79°C, z wydajnością 70%.

Analiza: $C_8H_{10}NO_3PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	44,62	4,65	6,54	14,41
Otrzymano:	44,63	4,63	6,58	14,41

Przykład XV. Wytworzenie 2-etylo-2-tio-4-H-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchloroku kwasu etylofosfonowego z 2-hydroksymetylo-3-hydroksypirydyną.

Otrzymano związek o temperaturze topnienia 30°C, z wydajnością 56,5%.

Analiza: $C_8H_{10}NO_2PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	44,55	4,65	6,51	14,41
Otrzymano:	44,39	5,10	6,43	14,39

Przykład XVI. Wytworzenie 2-etylo-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorku kwasu etylotiofosfonowego z 2-hydroksy-metylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 80–82°C, z wydajnością 70%.

Analiza: $C_9H_{12}NO_2PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	47,16	5,24	6,12	13,52
Otrzymano:	47,14	5,25	6,08	13,00

Przykład XVII. Wytworzenie 2-izopropyl-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorku kwasu izopropylotiofosfonowego z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 57°C, z wydajnością 75%.

Analiza: $C_8H_{10}NO_2P$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	48,48	5,76	5,76	12,76
Otrzymano:	47,93	6,08	5,78	13,24

Przykład XVIII. Wytworzenie 2-fenyl-2-okso-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorku kwasu fenylotiofosfonowego z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 94–95°C z wydajnością 58%.

Analiza: $C_{13}H_{12}NO_3P$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	59,76	4,60	5,37	11,87
Otrzymano:	59,66	4,62	5,38	11,78

Przykład XIX. Wytworzenie 2-tio-2-fenyl-4-H-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorotiofosfonianu fenylu z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 74°C, z wydajnością 35%.

Analiza: $C_{12}H_{10}NO_2PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	54,75	3,80	5,32	11,78
Otrzymano:	54,84	3,85	5,28	11,80

Przykład XX. Wytworzenie 2-fenyl-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorku kwasu fenylotiofosfonowego z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 94°C, z wydajnością 86%.

Analiza: $C_{13}H_{12}NO_2PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	56,45	4,33	5,06	11,20
Otrzymano:	56,50	4,03	5,04	11,19

Przykład XXI. Wytworzenie 2-chloro-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

69,5 g (0,5 mola) 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyny rozpuszczono ogrzewając pod

chłodnicą zwrotną w 2 l acetonu, po czym roztwór ochłodzono do temperatury 40°C, następnie dodano 85 g (0,5 mola) tiochlorku fosforu, utrzymując temperaturę 40°C, przy czym wytrącał się osad. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze 40°C w ciągu 0,5 godzin, następnie ochłodzono do temperatury 30°C, dodano 101 g (1 mol) trójetiloaminy i mieszaninę pozostawiono w temperaturze 30°C w ciągu 0,5 godzin. Wytrącony osad odsączono i z przesączu usunięto aceton. Różową oleistą pozostałość wyekstrahowano cykloheksanem, po czym przekrystalizowano z cykloheksanu i otrzymano związek o temperaturze topnienia 89°C, z wydajnością 74%.

Przykład XXII. Wytworzenie 2-tio-2-amino-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

23,5 g (0,1 mola) 2-chloro-2-tio-(4-H-6-metylo)-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dwuoksofosfonianu rozpuszczonego w 300 ml acetonu, po czym dodano 17 g (0,35 mola) gazowego amoniaku, utrzymując temperaturę 20°C. Wytrącony osad odsączono i z przesączu usunięto aceton. Otrzymaną pozostałość przekrystalizowano z izopropanolu i otrzymano związek o temperaturze topnienia 135°C, z wydajnością 85%.

Analiza: $C_7H_9N_2O_2PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	38,92	4,16	12,96	14,35
Otrzymano:	38,94	4,18	12,98	14,33

Przykład XXIII. Wytworzenie 2-tio-2-metyloamino-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie XXII, przez poddanie reakcji metyloaminy z 2-chloro-2-tio-4-H-6-metylo-3,2-d-pirydo-1,3,2-dwuoksofosfonianem. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 103–106°C, z wydajnością 80%.

Analiza: $C_8H_{11}N_2O_2PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	41,74	4,80	12,18	13,47
Otrzymano:	41,93	4,89	12,11	13,41

Przykład XXIV. Wytworzenie 2-tio-2-dwumetyloamino-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie XXIII, przez poddanie reakcji dwumetyloaminy z 2-chloro-2-tio-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dwuoksofosfonianem. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 98–99°C, z wydajnością 88%.

Analiza: $C_9H_{13}N_2O_2PS$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	44,26	5,33	11,48	12,71
Otrzymano:	44,21	5,27	11,47	12,80

Przykład XXV. Wytworzenie 2-okso-2-izopropylamino-4-H-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie I, przez poddanie reakcji aminodwuchlorofosfanu izopropylu z chlorowodorkiem 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyny. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 106°C, z wydajnością 27,6%.

Analiza: $C_9H_{13}N_2O_3P$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	47,36	5,70	12,28	13,59
Otrzymano:	47,28	5,76	12,25	13,70

Przykład XXVI. Wytworzenie 2-okso-2-izopropylamino-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorofosforanu izopropylaminy z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 80—82°C, z wydajnością 23%.

Analiza: $C_{10}H_{15}N_2O_3P$

	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	49,55	6,20	11,57	12,80
Otrzymano:	49,78	5,86	11,60	12,88

Przykład XXVII. Wytworzenie 2-tio-2-izopropylamino-4-H-6-metylo-(3,2-d)-pirydo-1,3,2-dioksafosfanu.

Proces prowadzono jak w przykładzie II, przez poddanie reakcji dwuchlorotiofosforanu izopropylaminy z 2-hydroksymetylo-3-hydroksy-6-metylopirydyną. Otrzymano związek o temperaturze topnienia 110°C, z wydajnością 53%.

Analiza: $C_{10}H_{15}N_2O_2PS$

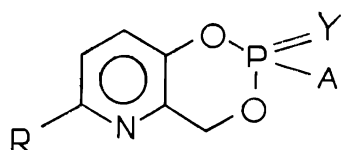
	C%	H%	N%	P%
Obliczono:	46,51	5,82	10,85	12,00
Otrzymano:	46,48	5,87	10,83	12,05

Zastrzeżenia patentowe

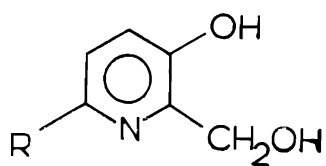
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych fosforowych stanowiących pochodne cyklicznych kwasów fosforowych, fosfoniowych lub fosforoamidowych oraz ich homologów mono- lub politiolo-

wych, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, A oznacza atom chlorowca, rodnik alkoksylowy, alkilotiolo-
wy, ewentualnie podstawiony, alkilowy, fenyłowy,
aminowy, mono- lub dwualkiloaminowy, przy czym
rodniki alkilowe oznaczają węglowodory o 1—4
atomach węgla, a Y oznacza atom tlenu lub siar-
ki, **znamienny tym**, że pochodną pirydyny o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z dwuchlorkiem kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 3, w którym A i Y mają wyżej podane znaczenie.

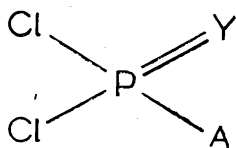
2. Sposób wytwarzania nowych pochodnych fosforowych stanowiących pochodne cyklicznych kwasów fosforowych, fosfoniowych lub fosforoamidowych oraz ich homologów mono- lub politiolo-
wych, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, A oznacza atom chlorowca, rodnik alkoksylowy, alkilotiolo-
wy, ewentualnie podstawiony, alkilowy, fenyłowy, ami-
nowy, mono- lub dwualkiloaminowy, przy czym
rodniki alkilowe oznaczają węglowodory o 1—4 a-
tomach węgla, a Y oznacza atom siarki, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie pochodną o wzorze ogólnym 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z tiochlorkiem fosforu, a następnie w drugim etapie otrzymany chlorek cyklicznego kwasu tiofosforowego o wzorze ogólnym 4 poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym AlH_n , w których to wzorach A i R mają wyżej podane znaczenie.



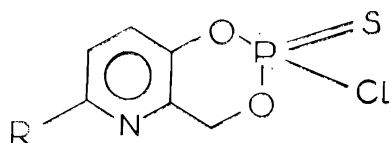
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4