RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 155959

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 274387

(22) Data zgłoszenia: 25.08.1988

(51) IntCl[5]: C07F 9/547

CZYTELNIA OGÓLNA

(54) Sposób wytwarzania reaktywnych monospiropochodnych heksachlorocyklotrifosfazenu

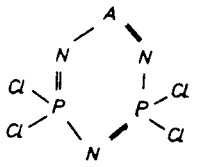
(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.03.1990 BUP 05/90

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.1992 WUP 01/92

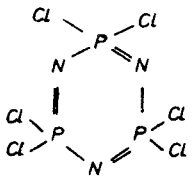
(73) Uprawniony z patentu:
Polska Akademia Nauk Zakład Polimerów, Zabrze, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Zbigniew Jedliński, Gliwice, PL
Krystyna Brandt, Ruda Śląska, PL
Roman Pelc, Katowice, PL

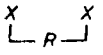
(57) 1. Sposób wytwarzania reaktywnych monospiropochodnych heksachlorocyklotrifosfazenu o ogólnym wzorze 1, gdzie A oznacza grupę o wzorze 2 lub 3, w którym R oznacza grupę o wzorze 4, 5, 6 lub 7, **znamienny tym,** że heksachlorocyklotrifosfazen o wzorze 8 rozpuszczony w THF poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 9, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza grupę -OH lub $-NH_2$ rozpuszczonym w THF lub w wodzie w obecności wodnego roztworu soli redukujących, zasady i ewentualnie chlorku metalu alkalicznego, po czym wytworzony produkt wyodrębnia się w znany sposób.



WZOR 1



WZOR 8



WZOR 9

PL 155959 B1

Sposób wytwarzania reaktywnych monospiropochodnych heksachlorocyklotrifosfazenu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania reaktywnych monospiropochodnych heksachlorocyklotrifosfazenu o ogólnym wzorze 1, gdzie A oznacza grupę o wzorze 2 lub 3, w którym R oznacza grupę o wzorze 4, 5, 6 lub 7, **znamienny tym,** że heksachlorocyklotrifosfazen o wzorze 8 rozpuszczony w THF poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 9, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza grupę -OH lub $-NH_2$ rozpuszczonym w THF lub w wodzie w obecności wodnego roztworu soli redukujących, zasady i ewentualnie chlorku metalu alkalicznego, po czym wytworzony produkt wyodrębnia się w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że reakcję prowadzi się w temperaturze -5 do 25°C, przy stosunku molowym związku o wzorze 8 do związku o wzorze 9 wynoszącym 1:1 do 1:3.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że reakcję prowadzi się wobec akceptora chlorowodorku, którym jest wodorotlenek lub węglan metalu alkalicznego, rozpuszczony w wodzie, użyty w ilościach stechiometrycznych, ekwiwalentnych w stosunku do heksachlorocyklotrifosfazenu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że reakcję prowadzi się w obecności środka wysalającego i reduktora w fazie wodnej, przy intensywnym mieszaniu w ciągu 1–20 minut.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że reakcję przerywa się przez dodanie do układu reakcyjnego chlorowodoru.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania reaktywnych pochodnych heksachlorocyklotrifosfazenu (trimeru $P_3N_3Cl_6$), o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza grupę o ogólnym wzorze 2 lub 3, gdzie R oznacza grupę o wzorze 4, grupę o wzorze 5, grupę o wzorze 6 lub grupę o wzorze 7.

Reaktywne spiropochodne trimeru stosowane są jako substraty do otrzymywania związków biologicznie aktywnych (K. Brandt, Chemia Stosowana, **30/2/**, 255–271, 1986, K. Brandt, Z. Jedliński, Die Makromolekulare Chemie, suppl. 9, 169–174, 1985).Mogą być wykorzystywane do syntez polimerów konstrukcyjnych o podwyższonej odporności na działanie płomienia i wysokiej temperatury, farmaceutyków oraz środków ochronnych przed działaniem promieniowania UV, i innych typów radiacji (Allcock; Phosphorusnitrogen Compounds, wydanie radzieckie, Moskwa 1976).

Cechą charakterystyczną monospirofosfazenów jest obecność w cząsteczce czterech geminalnych atomów chloru, zdolnych do wstępowania w reakcje kondensacji z odpowiednimi mono- lub bifunkcyjnymi nukleofilami.

Opisana w literaturze (Z. Jedliński, K. Brandt; J. Org. Chem., **45/9/**, 1980) jedyna metoda otrzymywania monospiroarylendioksy-fosfazenów, polega na kilkudziesięciogodzinnym ogrzewaniu w roztworze suchego benzenu, równomolowych ilości trimeru ($P_3N_3Cl_6$) i bis- (β lub α) -naftolu w obecności trietyloaminy, jako akceptora chlorowodoru.

Jedyna opisana metoda syntezy monospiro-(arylenodiamino)-cyklotrifosfazenu (H. Alloock, R. L. Kugel; Inorg. Chem., **5/6/**, 1016, 1966), polega na kilkudziesięciogodzinnym utrzymywaniu w stanie wrzenia roztworu $P_3N_3Cl_6$ z o-fenylenodiaminą wobec trietyloaminy w bezwodnym tetrahydrofuranie. Mieszaninę poreakcyjną poddaje się żmudnemu frakcjonowaniu, otrzymując pożądany produkt z wydajnością niższą od 30%.

Sposób wytwarzania reaktywnych spirofosfazenów o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2 lub 3, gdzie R oznacza grupę o wzorze 4, 5, 6 lub 7, polega według wynalazku na tym, że heksachlorocyklotrifosfazen o wzorze 8, rozpuszczony w tetrahydrofuranie poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 9, gdzie R ma wyżej podane znaczenie a X oznacza grupę

-OH, lub -NH_2, rozpuszczonym w THF lub H_2O w obecności wodnego roztworu soli redukujących, zasady i ewentualnie chlorku metalu alkalicznego, po czym wytworzony produkt wyodrębnia się w znany sposób. Jako sól redukującą stosuje się $Na_2S_2O_5$ lub $Na_2S_2O_4$, a jako zasadę stosuje się KOH, NaOH, K_2CO_3 lub Na_2CO_3.

Sposobem według wynalazku można uzyskać w warunkach normalnych (ciśnienie atmosferyczne, temperatura pokojowa) szybko (w ciągu 1–20 minut) i z wysoką wydajnością reaktywne związki spirocyklofosfazenowe o ogólnym wzorze 1. Reakcję prowadzi się w przedziale temperatur -5–25°C, przy stosunku molowym reagentów: związku o wzorze 8 do związku o wzorze 9 wynoszącym od 1:1 do 1:3, oraz użyciu stechiometrycznie ekwiwalentnej ilości zasady (KOH, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3) w stosunku do zawartości grup funkcyjnych (-OH, -NH_2) w koreagentach o wzorze 9.

Celem wyeliminowania reakcji ubocznych, takich jak: hydroliza związku o wzorze 8, utlenianie związku o wzorze 9, korzystne jest ograniczenie mieszalności faz wodnej i organicznej, przez wprowadzenie środków wysalających i redukujących. Sposobem według wynalazku proces zatrzymuje się na pożądanym etapie przez dodanie kwasu solnego lub siarkowego w ilościach niezbędnych do zneutralizowania obecnej w mieszaninie zasady.

Sposobem według wynalazku w celu wyodrębnienia produktu mieszaninę poreakcyjną wlewa się porcjami do nadmiaru wrzącej wody (zawierającej 0–15% chlorku sodu), w trakcie czego następuje oddestylowanie znacznej części rozpuszczalnika organicznego i wypadnięcie osadu produktu reakcji. W fazie wodnej pozostają: nadmiar substratów, sole i ewentualne produkty reakcji ubocznych.

Załączona tabela przedstawia wpływ czasu i temperatury reakcji na wydajność produktów o wzorze 1, przy stosunku molowym substratów o wzorze 8, do substratów o wzorze 9 (w którym X = OH) równym 1:2 i stężeniu soli redukująco-wysalających 3%.

Tabela

Czas (min.)	Temp. (°C)	Wydajność (% wag.)
5	20	40
6	2	82
10	5	85

Celem oczyszczenia produktów syntezy, przemywa się je najpierw wrzącą wodą, a po wysuszeniu acetonem (dla usunięcia śladów difenolu lub diaminy) i heksanem dla usunięcia śladów trimeru. Przytoczone poniżej przykłady ilustrują sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm^3 zaopatrzonej we wkraplacz, termometr i mieszadło wprowadzono 1,43 g (0,005 mola) BIS-β-naftolu rozpuszczonego w 15 cm^3 THF oraz w 50 cm^3 wody z rozpuszczonymi: 0,4 g (0,01 mola) NaOH, 2,5 g NaCl, 1,5 g $Na_2S_2O_4$ i mieszano na łaźni lodowej do uzyskania temperatury 2°C. Do intensywnie mieszanego roztworu wkroplono 0,86 g (0,0025 mola) trimeru w 25 cm^3 THF. Po 8 minutach intensywnego mieszania dodano do układu 3 cm^3 kwasu solnego, a całość wlano do 2000 cm^3 wrzącej wody. Wytrącony osad odsączono i przemyto 200 ^{3} wrzącej wody. Po wysuszeniu osad przemyto 3 × 15 cm^3 acetonu. Otrzymano 1,18 g produktu 1,1(2,2-dioxy-binaftylo-1,1)-3,3,5,5-tetrachlorocyklotrifosfazenu (BBNF), z wydajnością teoretyczną 85%.

Wyniki analizy otrzymanego związku: Produkt BBNF charakteryzował się następującymi danymi:

Temperatura topnienia: 290,8°C

Czystość: 99% (wg DSC)

Analiza elementarna: $M_{mol} = 561$ (wg SM) dla $C_{20}H_{20}O_2P_3N_3Cl_4$

Oznaczono:	42,7% C;	2,1% H;	16.6% P;	7,5% N;	25,3% Cl.
Obliczono:	42,78% C;	2,13% H;	16,57% P;	7,48% N;	25,31% Cl.

Przykład II. Do układu reakcyjnego jak w przykładzie I, wprowadzono takie same ilości reagentów i dodatkowo 0,04 g (0,001 mola) trietyloaminy. Dalej postępowano analogicznie. Otrzymano 1,21 g produktu (BBNF), co stanowi 87% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy otrzymanego związku: Produkt BBNF charakteryzował się następującymi danymi:

Temperatura topnienia: 290,8°C

Czystość: 99% (wg DSC)

Analiza elementarna: $M_{mol} = 561$ (wg SM) dla $C_{20}H_{20}O_2P_3N_3Cl_4$

Oznaczono:	42,7% C;	2,1% H;	16,6% P;	7,5% N;	25,3% Cl.
Obliczono:	42,78% C;	2,13% H;	16,57% P;	7,48% N;	25,31% Cl.

Przykład III. Do układu reakcyjnego jak w przykładzie I, wprowadzono 60 cm^3 wody z rozpuszczonymi 0,6 g (0,016 mola) NaOH i 2 g $Na_2S_2O_4$. Osobno rozpuszczono w 45 cm^3 THF. 2,1 g (0,006 mola) trimeru i 2,3 g (0,008 mola) BIS—β-naftolu. Do reaktora z wodnym roztworem NaOH i $Na_2S_2O_4$, umieszczonego w łaźni lodowej, wkraplano roztwór substratów w THF. Po 8 minutach intensywnego mieszania dodano 4 cm^3 HCl. Wytrącony osad wylano do 1000 cm^3 wrzącej wody. Osad po przemyciu wodą i wysuszeniu, przemyto 3×15 cm^3 acetonu. Otrzymano 2,84 g produktu (BBNF), co stanowi 86% wydajności.

Wyniki analizy otrzymanego związku. Produkt BBNF charakteryzował się następującymi danymi:

Temperatura topnienia: 290,8°C

Czystość: 99% (wg DSC)

Analiza elementarna: $M_{mol} = 561$ (wg SM) dla $C_{20}H_{20}O_2P_3N_3Cl_4$

Oznaczono:	42,7% C;	2,1% H;	16,6% P;	7,5% N;	25,3% Cl.
Obliczono:	42,78% C;	2,13% H;	16,57% P;	7,48% N;	25,31% Cl.

Przykład IV. W 100 cm^3 wody rozpuszczono 1,3 g (0,007 mola) 2,2'-dihydroksybifenylu, 6 g NaCl, 0,6 g (0,015 mola) NaOH, 1 g $Na_2S_2O_4$. Układ reakcyjny jak w przykładzie I umieszczono w łaźni lodowej. W 120 cm^3 THF rozpuszczono 2,1 g (0,006 mola) trimeru. Podczas intensywnego mieszania wodnego roztworu, wkraplano roztwór THF. Reakcję prowadzono 8 minut. Proces zakończono przez dodanie 5 cm^3HCl. Po oddzieleniu warstwy THF od wody przez wysolenie, odparowano THF- wlewając roztwór do wrzącej wody, a wytrącony osad przemyto 3×15 cm^3 acetonu. Otrzymano 1,84 g produktu BFF: 1,1-(-2,2'-dioksybifenylo)-3,3,5,5-tetrachlorocyklotrifosfazenu, co stanowi 66% wydajności teoretycznej.

Wyniki analizy otrzymanego związku. Produkt BFF charakteryzował się następującymi danymi:

Temperatura topnienia: 191,6°C

Czystość: 99,64 mola (wg DSC)

Analiza elementarna: $M_{mol} = 461$ (SM) dla $C_{12}H_8O_2N_3P_3Cl_4$

Oznaczono:	30,9% C;	1,7% H;	20,2% P;	9,1% H;	30,8% Cl.
Obliczono:	31,23% C;	1,73% H;	9,11% N;	20,17% P;	30,80% Cl.

Przykład V. W trójszynowej kolbie o pojemności 750 cm^3 zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, rozpuszczono 6,48 g (0,06 mola) o-fenylenodiaminy przekrystalizowanej z wody z dodatkiem $Na_2S_2O_4$, 5,52 g (0,04 mola) bezwodnego węglanu potasu oraz 26 g NaCl w 200 cm^3 wody. Do tego roztworu szybko wkraplano przy intensywnym mieszaniu, roztwór 10,44 g (0,03 mola) trimeru w 200 cm^3 bezwodnego THF. Po 7 minutach intensywnego mieszania w temperaturze pokojowej, do mieszaniny reakcyjnej dolano 16 cm^3 stężonego HCl. Otrzymany dwufazowy układ przeniesiono do rozdzielacza, gdzie oddzielono dolną, wodną warstwę. Warstwę organiczną wlano do 1000 cm^3 wrzącej wody. Wytrącony, biały osad odsączono na gorąco, przemyto wodą, wysuszono, a następnie przemyto heksanem. Otrzymano 4,5 g krystalicznego produktu T-OFDA: 1,1-(o-fenylenodiamino)-3,3,5,5-tetrachlorocyklotrifosfazenu co stanowi 39,3% wydajności teoretycznej.

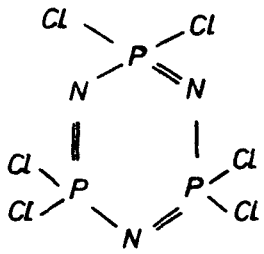
Wyniki analizy otrzymanego związku. Produkt T-OFDA charakteryzował się następującymi danymi:

Temperatura topnienia: 312,15°C

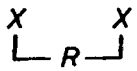
Czystość: 99,2 (wg DSC)

Analiza elementarna: $M_{mol} = 383$ (SM) dla $C_6H_6N_5P_3Cl_4$

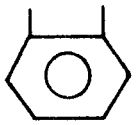
Oznaczono:	18,89% C;	1,56% H;	24,28% P;	18,29% N;	37,07% Cl.
Obliczono:	18,79% C;	1,56% H;	24,28% P;	18,27% N;	36,74% Cl.



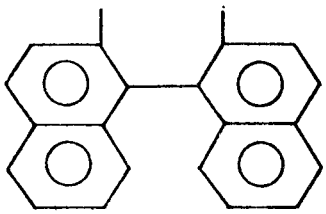
WZÓR 8



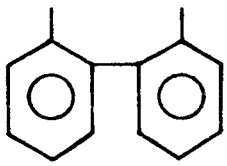
WZÓR 9



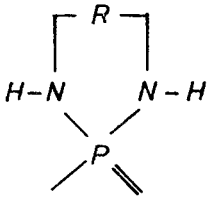
WZÓR 7



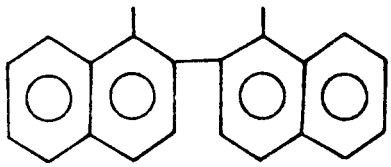
WZÓR 5



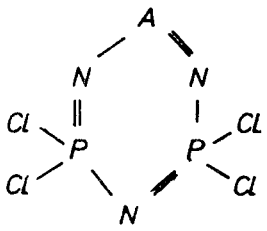
WZÓR 6



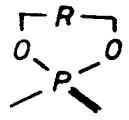
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 1



WZÓR 2

Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz
Cena 3000 zł