



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 229 130 A1

4(51) C 07 F 9/22
C 07 F 9/96
C 07 F 9/44

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 269 589 8

(22) 19.11.84

(44) 30.10.85

(71) Technische Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

(72) Albrecht, Steffen, Dipl.-Chem.; Herrmann, Eckhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Ing.; Scheller, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys., DD

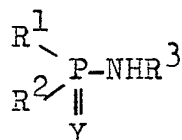
(54) Verfahren zur Darstellung von N-Alkylsäureamiden des tetrakoordinierten Phosphors

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1(R^2)P(Y)NHR^3$. Derartige Verbindungen finden in weiten Bereichen der Volkswirtschaft und Medizin Anwendung. Ziel der Erfindung ist es, eine neue ökonomisch günstige Synthese einer großen Palette der Titelverbindung unter schonenden Bedingungen zu ermöglichen. Die Darstellung der Verbindung gelingt durch direkte Umsetzung von dreibindigen Phosphorverbindungen $R^1(R^2)(R^3Y)P$, organischen Ammoniumhalogeniden $R^4R^5R^6NHX$ und ionischen Aziden MN_3 in Gegenwart von Polyhalogenkohlenwasserstoff oder einer Substanz, die positiviertes Halogen enthält.

Verfahren zur Darstellung von N-Alkylsäureamiden
des tetrakoordinierten Phosphors

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Säureamiden des tetrakoordinierten Phosphors der allgemeinen Formel



wobei R^1 , R^2 = beliebige organische Reste, z. B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Aroxygruppen, Ringsysteme, Dialkylamid-, Diarylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen

R^3 = Alkylgruppen

Y = O, S

sein können.

Derartige Verbindungen finden auf dem Gebiet der Biologie, Medizin, Land- und Forstwirtschaft und in der Industrie als Fungizide, Herbizide, Insektizide, Nematozide, Pflanzenwachstumsregulatoren, Medikamente, Flammschutzmittel und Zwischenprodukte in der chemischen Industrie Verwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verbindungen der genannten Formel wurden bisher hergestellt:

1. durch Umsetzung von phosphororganischen Chloriden der
-Phosphor-, Phospon- bzw. Phosphinsäure mit primären
Aminen
/A. MICHAELIS; Lieb. Ann. Chem. 326, 1903, 129/
2. durch Umsetzung von Verbindungen, die eine P-H-Bindung
enthalten, mit Tetrachlormethan und primären Aminen
/F. R. ATHERTON, H. F. OPENSHAW, A. R. TODD; J. Chem.
Soc., 1945, 660/
3. durch Umsetzung von Phosphorsäurediestern, Phosphor-
säuremonoestern und Phosphinsäuren mit Triphenylphos-
phin, Tetrachlormethan und primärem Amin
/R. APPEL; Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 1975, 3, 241/
4. durch Aminolyse von Phosphorsäureestern
/F. RAMIREZ u. a.; Synthesis 1975, 10, 637/
5. durch Einwirkung von N-Halogenaminen auf Trialkylphos-
phite
/E. GAYDON u. a.; C. R. Acad. Sci., Ser. C 1972, 10,
547 - 550/
6. durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Trialk-
oxyphosphazene
/M. I. KABACHNIK u. a.; Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otd.
Khim. Nauk, 1961, 819/
7. durch Umsetzung von dreibindigen P-Verbindungen mit
primären Aminen und Polyhalogenkohlenwasserstoff
/J. STEINBACH u. a., WP 234367 DD/

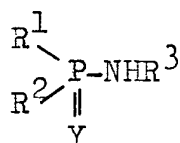
Die Nachteile der Verfahren 1. bis 6. bestehen darin, daß sie mehrstufig sind, z. T. schwer zugängliche Ausgangsstoffe benötigen und/oder das Arbeiten mit Halogenwasserstoffen erfordern. Außerdem entsteht äquimolar zum Zielprodukt Aminhydrochlorid. Die Verfahren 1. bis 5. und 7. erfordern zusätzlich neben der Phosphorverbindung das entsprechende primäre Amin als Ausgangsstoff.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine neue, ökonomisch günstige Synthese einer großen Palette der Titelverbindung unter schonenden Bedingungen in hoher Ausbeute zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, in einem Verfahrensschritt ohne Entstehung oder Einsatz von Halogenwasserstoffen und ohne Einsatz von primären Aminen die Titelverbindung in hohen Ausbeuten zu erhalten. Als phosphororganische Ausgangsstoffe dienen vorwiegend Verbindungen, die in einem Schritt aus elementarem Phosphor zugänglich sind. Es wurde gefunden, daß Säureamide des tetrakoordinierten Phosphors der allgemeinen Formel



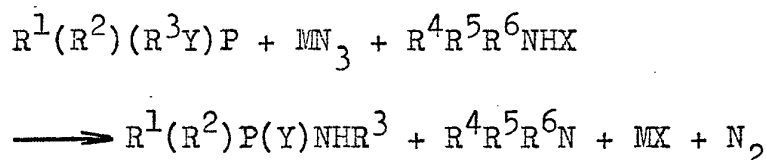
wobei R^1 , R^2 = beliebige organische Reste, z. B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Aroxygruppen, Ringsysteme, Dialkylamid-, Diarylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen

R^3 = Alkylgruppen

Y = O, S

sein können, durch direkte Umsetzung von dreibindigen Phosphorverbindungen $\text{R}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3\text{Y})\text{P}$ mit organischen Ammoniumhalo-

geniden $R^4R^5R^6NHX$, wobei R^{4-6} = Alkyl-, Arylgruppen oder Ringsysteme, X = Halogen sein können, und ionischem Azid MN_3 (M = anorganisches oder organisches Kation) in Gegenwart von Polyhalogenkohlenwasserstoff $C_mH_nX_k$ mit oder ohne Lösungsmittel, vorwiegend bei etwas erhöhter Temperatur erhalten werden können. Der Polyhalogenkohlenwasserstoff kann mit gleichem Erfolg durch eine organische oder anorganische Substanz, welche positiviertes Halogen enthält oder bilden kann, wie z. B. Halogen-Sauerstoff oder Halogen-Stickstoffverbindungen, ersetzt werden. Neben der Titelverbindung entsteht das Halogenid des im Azid enthaltenen Kations, tertiäres Amin $R^4R^5R^6N$ und Stickstoff. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:

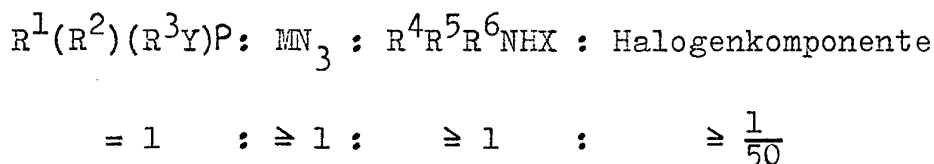


Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende entscheidende Vorzüge auf:

1. Die Umsetzung erfolgt in einem Verfahrensschritt unter milden Bedingungen mit hohen Ausbeuten.
2. Die phosphororganischen Ausgangsstoffe sind größtenteils nach LEHMANN (WP 127187 DD und WP 127188 DD) direkt aus elementarem Phosphor zugänglich.
3. Es entstehen keine die Umwelt belastenden und korrosionsfördernden Halogenwasserstoffe.
4. Das Verfahren ist auf eine große Palette von Verbindungen anwendbar.
5. Es werden in der chemischen Industrie in großen Mengen anfallende organische Ammoniumhalogenide, wie z. B. Trialkylaminhydrochloride, zu wertvollen Aminen aufgearbeitet.
6. Für die Synthese der Titelverbindung wird kein primäres Amin benötigt.

Ausführungsbeispiele

Die Darstellung der Zielverbindung erfolgt nach folgender allgemeiner Vorschrift: Ein Gemisch im Molverhältnis



wird unter Inertgasatmosphäre und ständigem Rühren umgesetzt. Kommt flüssiger Halogenkohlenwasserstoff zum Einsatz, wird dieser langsam zugetropft.

Beispiel 1

Darstellung von Phosphorsäurediethylester-N-ethylamid
 $(EtO)_2P(O)NHEt$

0,03 mol Triethylphosphit, 0,035 mol NaN_3 und 0,035 mol Trimethylammoniumchlorid werden in 20 ml trockenem Acetonitril suspendiert. Bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C werden 0,003 mol CCl_4 zugetropft. Die Reaktion läßt sich anhand der N_2 -Entwicklung verfolgen. Die Umsetzung ist nach 3 1/2 Stunden beendet.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Ermittlung gibt eine Ausbeute an $(EtO)_2P(O)NHEt$ von 80 % an.

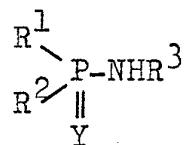
Beispiel 2

Darstellung von Phosphorsäurephenylbutylester-N-butylamid

0,06 mol Dibutylphenylphosphit, 0,065 mol NaN_3 und 0,065 mol Trimethylammoniumchlorid werden in 20 ml trockenem Acetonitril suspendiert. Bei einer Reaktionstemperatur von 85 °C werden unter ständigem Rühren 0,03 mol CCl_4 zugetropft. Die Reaktion ist nach 3 Stunden beendet. Phosphorsäurephenylbutylester-N-butylamid bildet sich zu 80 %.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Darstellung von Säureamiden des tetra-koordinierten Phosphors der allgemeinen Formel



wobei R^1 , R^2 = beliebige organische Reste, z. B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Aroxygruppen, Ringsysteme, Dialkylamid-, Diarylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen

R^3 = Alkylgruppen

Y = O, S

sein können, gekennzeichnet dadurch, daß in einem einzigen Verfahrensschritt eine dreibindige Phosphorverbindung $\text{R}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3\text{Y})\text{P}$ mit einem organischen Ammoniumhalogenid $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{NHX}$, wobei R^{4-6} = Alkyl-, Arylgruppen oder Ringsysteme, X = Halogen sein können, und ionischem Azid MN_3 (M = anorganisches oder organisches Kation) in Gegenwart von Polyhalogenkohlenwasserstoff $\text{C}_m\text{H}_n\text{X}_k$ oder einer Substanz, welche positiviertes Halogen enthält oder bilden kann, mit oder ohne Lösungsmittel vorwiegend bei etwas erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Pkt. 1., gekennzeichnet dadurch, daß als organisches Ammoniumhalogenid vorwiegend Trialkylammoniumchlorid eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Pkt. 1., gekennzeichnet dadurch, daß als ionisches Azid vorwiegend Alkaliazid eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß Pkt. 1., gekennzeichnet dadurch, daß als Polyhalogenkohlenstoffverbindung vorwiegend CCl_4 eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäß Pkt. 1., gekennzeichnet dadurch, daß anstelle des Polyhalogenkohlenwasserstoffs vorwiegend anorganische oder organische Halogen-Sauerstoff- oder Halogen-Stickstoffverbindungen, wie z. B. Hypohalogenite, N-Chloramine, N-Chloramide oder N-Chlorimide, eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß Pkt. 1., gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion vorwiegend in einem aprotisch dipolaren Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß Pkt. 1., gekennzeichnet dadurch, daß vorwiegend bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 90 °C gearbeitet wird.