



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 F

9/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT A5

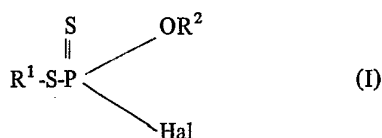
11

628 352

21	Gesuchsnummer:	4222/77	73	Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE) Mobay Chemical Corporation, Pittsburgh/PA (US)
22	Anmeldungsdatum:	04.04.1977			
30	Priorität(en):	08.04.1976 DE 2615342	72	Erfinder:	Dr. Reimer Cölln, Wuppertal 1 (DE) Dr. Hermann Arold, Wuppertal 1 (DE) Dr. Vidyanatha AV Prasad, Overland Park/KS (US)
24	Patent erteilt:	26.02.1982			
45	Patentschrift veröffentlicht:	26.02.1982	74	Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

54 Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurediesterhalogeniden.

- 57 Es werden Dithiophosphorsäurediesterhalogenide der Formel



hergestellt. In dieser Formel stehen

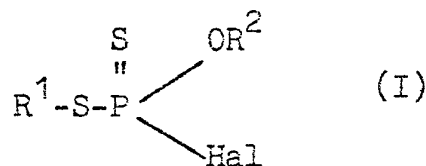
R¹ für Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkoxyalkyl bzw. Alkylthioalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Alkyl-, Alkoxy- bzw. Alkylthio- und R² für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Hal für Halogen.

Diese Verbindungen werden erhalten, indem man ein Dithiophosphorsäurediesterdihalogenid mit einem 5-300 %igen molaren Überschuss an Alkohol, der den Rest R² aufweist, unter Verwendung eines 5- bis 300 %igen molaren Überschusses an Pyridinbasen oder tertiären Aralkyl-alkyl-aminen bei Temperaturen zwischen -10 und +60°C umsetzt.

Die erhaltenen Verbindungen können als Zwischenprodukte für die Synthese von Insektiziden und Akariziden den Wirkstoffen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

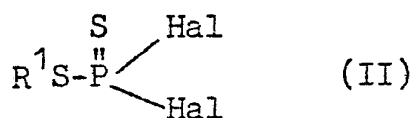
1. Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurediesterhalogeniden der allgemeinen Formel



in welcher

R¹ für Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkoxyalkyl bzw. Alkylthioalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Alkyl-, Alkoxy- bzw. Alkylthiorester und

R² für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, während Hal Halogen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man Dithiophosphorsäurediesterdihalogenide der Formel



in welcher

R¹ und Hal die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem 5- bis 300%igen molaren Überschuss an Alkoholen der Formel



in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat, unter Verwendung eines 5- bis 300%igen molaren Überschusses an Pyridinbasen oder tertiären Aralkyl-alkylaminen bei Temperaturen zwischen -10 und +60° umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Hal für Chlor steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels vorgenommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Pyridinbasen Pyridin, 2-, 3- oder 4-Methyl-, 4-Äthyl-, 5-Äthyl-2-methyl-, 2,4-bzw. 2,6-Dimethyl-, 2,4,6-Tri-methyl-pyridin, Chinolin, Isochinolin, 2-, 4- oder 6-Methyl-, 6-Chlor-2-methyl-, 2-Chlor-4-methyl- oder 8-Chlor-2-methyl-chinolin bzw. als tertiäres Aralkylamin Dimethylbenzylamin verwendet.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei 0 bis +40 °C insbesondere bei 0 bis +30 °C durchführt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man einen 10- bis 100%igen insbesondere 15- bis 30%igen molaren Überschuss an Alkohol und einen 20- bis 210%igen molaren Überschuss an tertiärer Base einsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues verbessertes Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurediesterhalogeniden, welche als Zwischenprodukte für die Synthese von insektiziden und akariziden Wirkstoffen verwendet werden können (vgl. z.B. US-Patentschrift 3 862 957, deutsche Offenlegungsschrift 2 327 377 und bekanntgemachte japanische Patentanmeldung 49-86 347).

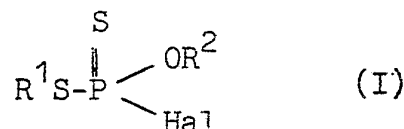
Es ist bereits bekannt, dass O,S-(Dialkyl-, Diaryl- bzw. Monoaryl-monoalkyl)-dithiophosphorsäurediesterchloride erhalten werden, wenn man S-(Alkyl bzw. Aryl)-dithiophosphorsäureesterdichloride mit Alkoholen bzw. Phenolen in Gegenwart von tertiären Aminen- nämlich Trialkylaminen - in organischen Lösungsmitteln oder ohne Säureakzeptoren und ohne Lösungsmittel umsetzt (vgl. UdSSR-Patentschrift 184 863).

Dieses Verfahren weist jedoch den Nachteil auf, dass die betreffenden Produkte nur mit sehr schlechten Ausbeuten und stark verunreinigt erhalten werden, wobei als Verunreinigungen vor allem unumgesetztes Ausgangsprodukt und Dithiophosphorsäuretriester zu nennen sind.

Die Ausbeuten liegen daher nur zwischen 20 und 65 % der Theorie. Anhand von Beispiel 1 der oben genannten UdSSR-Patentschrift, d.h. am Umsetzungsprodukt aus S-n-Butyldithiophosphorsäureesterdichlorid und einem 10%igen molaren Überschuss von n-Butanol in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triäthylamin in Benzol, konnte gezeigt werden, dass das Dithiophosphorsäurediesterchlorid nur in 64%iger Ausbeute erhalten wird. Eine weitere Umsetzung äquimolarer Mengen von S-n-Propyldithiophosphorsäureesterdichlorid, Äthanol und Triäthylamin in Benzol unter vergleichbaren Bedingungen zeigt, dass das gewünschte Diestermonochlorid entgegen den Behauptungen in der zitierten Druckschrift sogar nur in Ausbeuten von etwa 40 % der Theorie zugänglich ist (siehe die Vergleichsversuche weiter unten). Bei den in der zitierten Patentschrift angegebenen Ausbeuten von 87 bzw. 69 % muss es sich um das technische Produkt, d.h. ein Gemisch aus Ausgangsmaterial, gewünschtem Diestermonochlorid und Triester handeln. Die Brauchbarkeit des Verfahrens in der Praxis ist deshalb stark eingeschränkt.

Es besteht daher ein grosses Interesse an einem Verfahren, das keines dieser Mängel besitzt und die gewünschten Produkte nicht nur mit guten Ausbeuten, sondern auch in hoher Reinheit liefert.

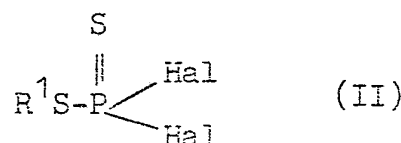
Es wurde nun gefunden, dass Dithiophosphorsäurediesterhalogenide der allgemeinen Formel



in welcher

R¹ für Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkoxyalkyl bzw. Alkylthioalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Alkyl-, Alkoxy- bzw. Alkylthiorester und

R² für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, während Hal Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeutet, mit besonders guten Ausbeuten und in hoher Reinheit erhalten werden, wenn man Dithiophosphorsäureesterdihalogenide der Formel



in welcher

R¹ und Hal die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem 5- bis 300%igen molaren Überschuss an Alkoholen der Formel



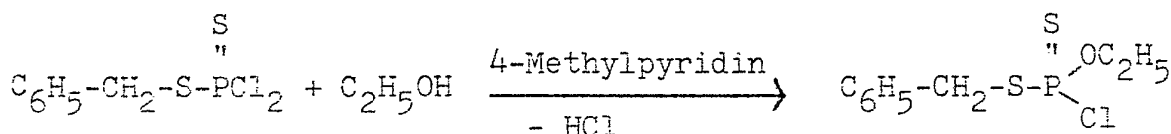
in welchen

R² die oben angegebene Bedeutung hat, unter Verwendung eines 5- bis 300%igen molaren Überschusses an Pyridinbasen oder tertiären Aralkyl-alkyl-aminen bei Temperaturen zwischen -10 und +60 °C, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel, umgesetzt.

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, dass unter diesen Reaktionsbedingungen das erfindungsgemässe Verfahren in so glatter und einheitlicher Weise verläuft und die gewünschten Endprodukte der Konstitution (I), die bisher nur nach den oben angeführten Methoden in schlechten Ausbeuten hergestellt werden konnten, in hoher Reinheit und sehr guten Ausbeuten liefert; denn es war nicht zu erwarten, dass bei Verwendung einer Pyridinbase oder eines tertiären Aralkyl-alkylamins statt eines tertiären Trialkylamins eine Ausbeute Steigerung von ca. 20 bis 40% erzielt wird. Weiterhin konnte auf keinen Fall vorausgesehen werden, dass bei Verwendung eines Überschusses Alkohol und/oder tertiärer Base eine erhebliche Reaktionszeitverkürzung bei andererseits sehr guten Ausbeuten an gewünschtem Diesterhalogenid auftritt; denn es wäre anzunehmen gewesen, dass durch die verkürzte Reaktionszeit mehr an unumgesetztem Ausgangsprodukt erhalten wird und der Überschuss an Alkohol eine Reaktionsverschiebung zugunsten des unerwünschten Triesters bewirkt, was erstaunlicherweise nicht eintritt.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Hierbei ist in erster Linie die einfache technische Durchführbarkeit bei kurzen Reaktionszeiten zu nennen. Weiterhin wäre nochmals auf die oben bereits erwähnte hohe Reinheit und gute Ausbeute der nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Produkte zu verweisen.

Verwendet man beispielsweise S-Benzoldithiophosphorsäureesterdichlorid und Äthanol als Ausgangsmaterialien sowie 4-Methylpyridin als substituierte Pyridinbase, so kann der Verlauf der verfahrensgemässen Reaktion durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die verfahrensgemäss einzusetzenden Ausgangsstoffe sind durch die Formeln (II) und (III) allgemein eindeutig definiert.

In Formel (II) steht R¹ jedoch vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, n- und iso-Propyl, n-, sec-, iso- und tertiär-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 3-Methylbutyl und 2,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylhexyl, 2-Äthyl-hexyl, für Aralkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie Benzyl, 2-Phenyläthyl, 3-Phenyl-n-propyl oder für Alkoxyalkyl bzw. Alkylthioalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkyl-, Alkoxy- bzw. Alkylthio- rest, wie Methoxyäthyl, Äthoxyäthyl, n- und iso-Propoxyäthyl, 2-Äthoxy-1-methyl-äthyl, Äthylthiomethyl, Äthylthioäthyl, n- und iso-Propylthioäthyl, 2-Äthylthio-1-methyl-äthyl.

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Dithiophosphorsäureesterdihalogenide (II) sind bereits bekannt (vgl. z.B. die UdSSR-Patentschriften 175 962; 185 902 und 187 912).

Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

S-Methyl-, S-Äthyl-, S-n-Propyl-, S-iso-Propyl-, S-n-Butyl-, S-iso-Butyl, S-sec-Butyl-, S-tertiär-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-n-Hexyl-, S-(3-Methylbutyl)-, S-(2,3-Dimethylbutyl)-, S-(2,2-Dimethylhexyl)-, S-(2-Äthylhexyl)- S-Benzyl-, S-(2-Phenyläthyl)-, S-(3-Phenylpropyl)-S-(Methoxyäthyl)-, S-(Äthoxyäthyl)-, S-(n- und iso-Propoxyäthyl)-, S-(2-Äthoxy-1-methyl-äthyl)-, S-(Äthylthiomethyl)-, S-(Äthylthioäthyl)-, S-(n- und iso-Propylthioäthyl)- und S-(2-Äthylthio-1-methyl-äthyl)-dithiophosphorsäureesterdichlorid.

In Formel (III) steht R² vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, d.h. Methyl, Äthyl, n- und iso-Propyl, n-, sec-, iso- und tertiär-Butyl, insbesondere aber für Äthyl.

Die weiterhin als Ausgangsprodukte zu verwendenden Alkohole (III) sind literaturbekannt und auch im technischen Massstab gut herzustellen. Als Beispiele dafür seien im einzelnen genannt:

Methanol, Äthanol, Propanol-(1 bzw. 2), Butanol-(2), 2-Methyl-propanol-(1) und 2-Methyl-propanol(2).

Das erfindungsgemässe Verfahren ist ohne oder unter Mitverwendung geeigneter Lösungs- und Verdünnungsmittel durchführbar. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder

Äther, z.B. Diäthyl- und Dibutyläther, Dioxan, ferner Ketone, beispielsweise Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, ausserdem Nitrile, wie Aceto- und Propionitril.

Als Säurebindemittel werden wie oben angegeben Pyridinbasen verwendet, z.B. Pyridin, 2-, 3- oder 4-Methyl-, 4-Äthyl-, 5-Äthyl-2-methyl-, 2,4- bzw. 2,6-Dimethyl-, 2,4,6-Trimethyl-pyridin, Chinolin, Isochinolin, 2-, 4- oder 6-Methyl-, 6-Chlor-2-methyl-, 2-Chlor-4-methyl- oder 8-Chlor-2-methylchinolin, tertiäre Aralkyl-alkyl-amine, z.B. Dimethylbenzylamin.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines grösseren Bereichs variiert werden. Erfindungsgemäss arbeitet man zwischen -10 und +60 °C, vorzugsweise bei 0 bis 40 °C, insbesondere zwischen 0 und +30 °C.

Die Umsetzung lässt man im allgemeinen bei Normaldruck ablaufen.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden die Alkohole und die tertiären Basen wie angegeben stets im Überschuss eingesetzt. Zweckmässigerweise wird das betreffende Dithiophosphorsäureesterdihalogenid gegebenenfalls in einem der oben angegebenen Lösungsmittel vorgelegt und unter Verwendung vorzugsweise von einem 10 bis 100%igen, insbesondere 15–30%igen molaren Überschuss an Alkohol und einem 20 bis 210%igen molaren Überschuss an tertiärer Base zur Reaktion gebracht. Der Ansatz wird gewöhnlich zur Vervollständigung der Umsetzung noch einige Zeit (eine halbe Stunde bis fünfzehn Stunden) bei den oben angegebenen Temperaturen (vorzugsweise 0 bis 40 °C) nachgerührt. Anschliessend kann man ihn mit wässriger Salzsäure versetzen trennt die Schichten. Die organische Phase kann wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels aufgearbeitet werden.

Die Verfahrensprodukte stellen meist farblose bis schwach gelb gefärbte Flüssigkeiten dar, die durch ihren Brechungsindex oder gaschromatographisch identifiziert und charakterisiert werden können.

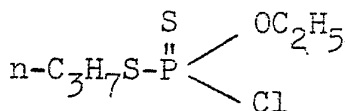
Wie oben bereits erwähnt, können die verfahrensgemäss herstellbaren Dithiophosphorsäurediesterhalogenide als Zwischenprodukte für Synthesen von insektiziden und akariziden Wirkstoffen verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemässe Verfahren näher. Darin bedeutet die Bezeichnung «Nettoaus-

beute» die Ausbeute an wirklich vorhandenem, analytisch bestimmtem Endprodukt (I) bezogen auf die Einsatzmenge (II) ohne dass Fremdstoffe in die Ausbeuteberechnung mit eingehen.

A) Beispiele für das erfindungsgemässe Verfahren

Beispiel 1



Zu einer bei Temperaturen unterhalb 15 °C hergestellten Mischung aus 418 g (2,0 Mol) S-n-Propyl-dithiophosphorsäureester-dichlorid, 600 ml Waschbenzin vom Siedebereich 100 bis 140 °C und 120 g (2,6 Mol) Äthanol fügt man unter Rühren und Aussenkühlung bei einer Innentemperatur von 15 °C innerhalb von 30 Minuten 484 g (4 Mol) 2,4,6-Trimethylpyridin und rührt den Ansatz 6,5 Stunden bei 15 bis 20 °C. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches versetzt man es unter Aussenkühlung und Rühren bei Temperaturen unterhalb 10 °C mit so viel 10%iger Salzsäure, bis die wässrige Phase einen pH-Wert von 1 besitzt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Schicht wird die organische Phase mit 100 ml 1%iger Salzsäure nachgewaschen und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei maximal 60 °C abgezogen. Der schwach gelbliche, flüssige Rückstand (422 g) enthält nach dem Gaschromatogramm 96,0% S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäure-diesterchlorid und 3,0% S-n-Propyl-O,O-diäthyl-dithiophosphorsäuretriester. Die Nettoausbeute beträgt damit 92,6% der Theorie.

Weitere Beispiele enthält die nachfolgende Tabelle 1 unter Angabe der wesentlichen Reaktionsbedingungen.

Beispiel 17

Eine Lösung von 215,5 g (1,0 Mol) 97%iges S-n-Propyl-dithiophosphorsäureester-dichlorid in 350 ml Toluol wird auf -10 °C abgekühlt und bei einer Temperatur von maximal 0 °C unter Rühren schnell mit 214,0 g (2,0 Mol) 2,4-Dimethylpyridin versetzt. Zu dieser Mischung fügt man im Verlaufe von 2,5 Stunden tropfenweise 55,2 g (1,2 Mol) Äthanol, wobei eine Reaktionstemperatur von -5 bis 0 °C aufrecht erhalten wird. Anschliessend rührt man die Mischung weitere 2,5 Stunden bei 0 °C. Danach werden 110 g konzentrierte Salzsäure mit 750 ml Wasser versetzt und zum Reaktionsgemisch gefügt. Letzteres rührt man dann noch 15 Minuten bei 0 °C. Um eine klare Phasentrennung zu erreichen, werden nochmals 100 ml Toluol zu der Mischung gefügt. Die organische Schicht wird abgetrennt und mit 500 ml Wasser gewaschen. Die beiden wässrigen Schichten werden vereinigt, mit 150 ml Toluol extrahiert und die Schichten abgetrennt sowie die organischen Phasen vereinigt. (Die wässrige Schicht wird zwecks Wiedergewinnung von 2,4-Dimethylpyridin mit NaOH behandelt). Die Hauptmenge des Toluols wird danach durch Destillation unter vermindertem Druck aus der organischen Schicht entfernt. Das restliche Toluol entfernt man durch Wasserdampfdestillation, wobei auch die niedrig siedenden Verunreinigungen, wie z.B. Disulfide, mit entfernt werden. Das Reaktionsprodukt wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an rohem S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäure-diesterchlorid beträgt 202,8 g (92,8% der Theorie). Das Produkt besitzt eine Reinheit von 96,9%, was einer Nettoausbeute von 89,9% entspricht.

Beispiel 18

13,6 g 100%iges 2,4-Dimethylpyridin werden mit 489,4 g wiedergewonnener 2,4-Dimethylpyridin/Toluollösung (entsprechend einem Gehalt von 146,9 g 2,4-Dimethylpyridin)

vereinigt, was eine Gesamtmenge von 160,5 g (1,5 Mol) 2,4-Dimethylpyridin ergibt. Man legt 570 ml Toluol, die oben angegebene Menge 2,4-Dimethylpyridin und 217,7 g (1,0 Mol) S-n-Propyl-dithiophosphorsäureester-dichlorid vor. Beginnend bei einer Reaktionstemperatur von 10 °C fügt man im Verlaufe von zweieinhalb Stunden 56,6 g (1,23 Mol) Äthanol tropfenweise zum Reaktionsgemisch, wobei die Temperatur sich zwischen 17 und 22 °C bewegt. Anschliessend wird die Mischung dreieinhalb Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. 51,0 g konzentrierte Schwefelsäure werden mit 225 ml Wasser verdünnt und zum Reaktionsgemisch gefügt, welches danach 20 Minuten lang bei 5 °C gerührt wird. Man spült das Reaktionsgefäss mit weiteren 275 ml Wasser und 70 ml Toluol aus und vereinigt die Waschlösung mit dem Reaktionsgemisch. Die wässrigen und organischen Phasen werden extrahiert, die organische Schicht wird mit 275 ml wiedergewonnenem Wasser gewaschen, die wässrige und die organische Phase nochmals extrahiert. Danach vereinigt man die organischen Schichten (die erste wässrige Phase wird gegebenenfalls zwecks Wiedergewinnung von 2,4-Dimethylpyridin mit NaOH behandelt, die zweite wässrige Phase wieder in den Kreislauf eingebracht). Die vereinigten organischen Phasen unterwirft man einer Wasserdampfdestillation, um die Hauptmenge des Toluols sowie die niedrig siedenden Verunreinigungen (z.B. Di-propyldisulfid) zu entfernen. Das Reaktionsprodukt wird von dem aus der Wasserdampfdestillation stammenden Wasser abgetrennt, im Vakuum getrocknet und durch einen Büchner-Trichter filtriert. Die Ausbeute an rohem S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäure-diesterchlorid beträgt 208,0 g (92,4%) eines 94,1%igen Produkts, was einer Nettoausbeute von 87,0% entspricht.

Beispiel 19

350 ml Toluol, 210,9 g (1,0 Mol) S-n-Propyl-dithiophosphorsäureester-dichlorid und 133,8 g (1,25 Mol) 2,4-Dimethylpyridin werden nacheinander vereinigt. Bei einer Temperatur von 35 °C beginnend fügt man zu dieser Mischung 57,5 g (1,25 Mol) Äthanol tropfenweise im Verlaufe einer Stunde und erhält dabei eine Reaktionstemperatur von 35 bis 40 °C aufrecht. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden lang bei 35 bis 40 °C gerührt. Dann werden 25,5 g konzentrierter Schwefelsäure mit 150 ml Wasser vermischt. Man fügt diese Mischung zum Reaktionsgemisch und rührt letzteres 20 Minuten lang bei 20 °C. Das Reaktionsgefäss wird mit weiteren 175 ml Wasser und 50 ml Toluol ausgespült und die Lösung mit der Reaktionsmischung vereinigt. Die wässrige und die organische Phase werden extrahiert. Danach wird die wässrige Schicht mit 60 ml Toluol gewaschen. Die Schichten werden getrennt und die organischen Phasen vereinigt (der wässrige Anteil wird gegebenenfalls zwecks Wiedergewinnung des 2,4-Dimethylpyridins mit NaOH behandelt). Man destilliert die organische Phase mit Wasserdampf, um die Hauptmenge des Toluols sowie niedrig siedende Verunreinigungen (wie Di-propyldisulfid) zu entfernen. Schliesslich wird das Reaktionsprodukt von dem aus der Wasserdampfdestillation stammenden Wasser abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 208 g rohes S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäure-diesterchlorid, was einer Rohausbeute von 94,6% entspricht. Das Produkt ist 88,2%ig entsprechend einer Nettoausbeute von 84,0%.

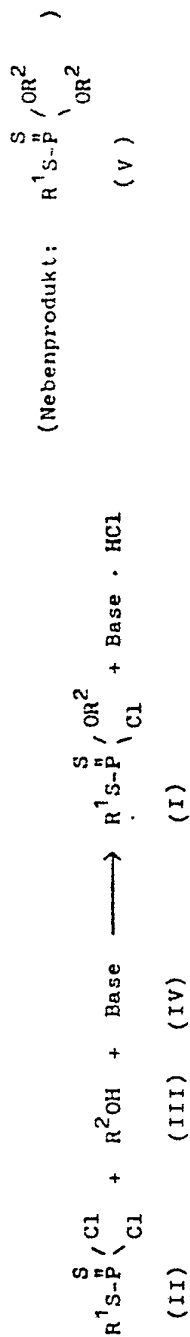
B) Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

(Verwendung von Triäthylamin als Base gemäss UdSSR-Patentschrift Nr. 184 863).

Zu einer Mischung aus 11,2 g (0,05 Mol) S-n-Butyl-dithiophosphorsäure-esterdichlorid, 60 ml Benzol und 4,1 g (0,055 Mol) n-Butanol fügt man unter Rühren innerhalb von 15 Minuten 5,1 g (0,05 Mol) Triäthylamin, lässt den Ansatz 5 Stunden bei 35 bis 40 °C nachreagieren, wäscht das Reaktionsge-

Tabelle 1
Beispiele zur Umsetzung gemäß dem Formelschema



Bei- spiel Nr.	Ausgangsprodukte und Einsatzmengen in Mol	(III) R ²	Mol	(IV) Base	Mol	Lösungsmittel	Reak- tions- tempe- ratur (°C)	Reak- tions- dauer (h)	Roh- aus- baute (g)	Gehalt nach Gas- chromatogramm (I) (%)	(V)	Nettoausbeute an (I) (% der Theorie)
2	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	0,2	4-Methyl-pyridin	0,26	100 ml Toluol	15	3	42,9	95,0		93,2
3	n-C ₄ H ₉ -	C ₂ H ₅ -	0,1	2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,13	30 ml Toluol	15	3	22,6	96,6		93,8
4	iso-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	0,05	2,4,6-Trimethyl-oyridin	0,065	15 ml Toluol	15	3	10,4	91,7		87,2
5	n-C ₈ H ₁₇ -	C ₂ H ₅ -	0,05	2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,065	15 ml Toluol	15	3	13,9	95,8		92,2
6	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	C ₂ H ₅ -	0,025	2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,033	10 ml Toluol	15	2	6,2	90,3		80,4
7	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	C ₂ H ₅ -	0,05	2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,065	15 ml Toluol	15	2	11,6	93,2		86,9
8	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	2,0	2,4,6-Trimethyl-pyridin	2,15	-	15	0,5	430	86,0		84,5
9	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	1,0	N,N-Dimethyl-benzylamin	2,0	600 ml Toluol	0 bis 5	15	209	94,5		90,3
10	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	0,5	2,4,6-Trimethyl-pyridin	1,0	300 ml Toluol	0 bis 5	7,5	98,7	94,6		85,4
11	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	0,5	2,4,6-Trimethyl-pyridin	1,0	300 ml Toluol	20	3,0	99,6	92,9		84,6
12	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	0,1	2-Methyl-5-äthyl-pyridin	0,2	60 ml Toluol	0 bis 5	15	19,5	91,4		81,5
13	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	0,1	Chinolin	0,2	60 ml Toluol	20	15	19,9	92,3		84,0
14	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	0,5	2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,65	300 ml Ligroin	0 bis 5	6,5	87,9	91,6		84,5
15	CH ₃ -	n-C ₃ H ₇ -	0,25	2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,5	150 ml Ligroin	0 bis 5	15	47,8	90,5		84,5
16	n-C ₃ H ₇ -	CH ₃ -	0,25	2,4,6-Trimethyl-pyridin	0,275	150 ml Ligroin	0 bis 5	5	42,8	93,6		78,3

misch anschliessend bei Temperaturen unterhalb 10 °C zweimal mit je 80 ml Wasser und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Man erhält 12,1 g einer Flüssigkeit als Rückstand, was einer Rohausbeute von 92,8% der Theorie entspricht. Jedoch enthält der Rückstand nach dem Gaschromatogramm nur 69,9% O,S-Di-n-butyl-dithiophosphorsäure-diesterchlorid, so dass die Nettoausbeute nur 64,9% der Theorie beträgt. Der Rückstand enthält weiterhin 4,1% nicht umgesetztes S-n-Butyl-dithiophosphorsäureesterdichlorid und 21,6% O,O,S-Tri-n-butyl-dithiophosphorsäuretriester als unerwünschtes Nebenprodukt.

Vergleichsbeispiel 2

(Verwendung äquimolarer Mengen Äthanol und Triäthylamin)

a) 1stündige Reaktionszeit.

Zu einer Mischung von 20,9 g (0,1 Mol) S-n-Propyl-dithiophosphorsäureesterdichlorid und 150 ml Benzol fügt man bei 0 bis 5 °C unter Rühren und Aussenkühlung ein Gemisch aus 4,6 g (0,1 Mol) Äthanol, 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin und 10 ml Benzol und rührt die Mischung während einer Stunde bei 20 bis 25 °C nach. Dann wird der gebildete salzartige Niederschlag abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 17,2 g einer farblosen Flüssigkeit vom Brechungsindex n_D^{22} : 1,5600 und einem Siedebereich von 75 bis 84 °C bei 2 Torr. Nach dem Gaschromatogramm enthält die Flüssigkeit 67,5% Ausgangsprodukt, 23% S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäurediesterchlorid und 3% S-n-Propyl-O,O-diäthyl-dithiophosphorsäuretriester. Die Nettoausbeute an gewünschtem Diesterchlorid beträgt somit nur 18,1% der Theorie.

b) 15stündige Reaktionszeit.

Bei sonst gleicher Arbeitsweise wie unter a) beschrieben aber 15stündiger Nachreaktionszeit erhält man 15,6 g Rohprodukt, das nach dem Gaschromatogramm 7,2% Ausgangsmaterial, 56,8% S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäurediesterchlorid und 29,7% S-n-Propyl-O,O-diäthyl-dithiophosphorsäuretriester enthält. Die Nettoausbeute beträgt hier 40,5% der Theorie.

Vergleichsbeispiel 3

(Anwendung von 2,4,6-Trimethylpyridin statt Triäthylamin als Base).

Verwendet man 0,1 Mol 2,4,6-Trimethylpyridin anstelle von 0,1 Mol Triäthylamin und verfährt ansonsten genauso wie im Vergleichsbeispiel 2b), dann erhält man 19,7 Rohprodukt, das nach dem Gaschromatogramm 7,5% nicht umgesetztes Ausgangsprodukt, 90% S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäurediesterchlorid und 2,2% S-n-Propyl-O,O-diäthyl-dithiophosphorsäuretriester enthält. Die Nettoausbeute beträgt somit 81,1% der Theorie.

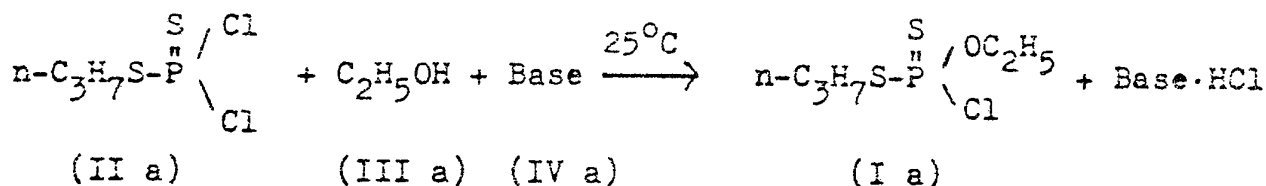
Vergleichsbeispiel 4

Die folgende Versuchsreihe zeigt, dass Überschüsse an Pyridinbase und Alkohol die Umsetzung von S-n-Propyl-dithiophosphorsäureesterdichlorid beschleunigen, ohne dass es zu einer nennenswert vermehrten Triesterbildung, verglichen mit entsprechenden Versuchen unter Anwendung von Triäthylamin als Base kommt.

In 500 ml-Rührkolben vermischt man bei einer Temperatur von -15 bis -10 °C die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Mengen S-n-Propyldithiophosphorsäureesterdichlorid (IIa), Äthanol (IIIa) und 2,4,6-Trimethylpyridin (IVa) oder anstelle des letzteren Triäthylamin mit 100 ml Toluol, erwärmt dann die Reaktionsmischung genau auf 25 °C und rührt sie bei dieser Temperatur so lange, bis sich jeweils 99% des Ausgangsproduktes (IIa) umgesetzt haben. Der Zeitpunkt des Versuchsabbruches wird bestimmt durch dünnschichtchromatographische Fleckgrössen-Vergleiche zwischen den Reaktionslösungen einerseits und einer geeichten Vergleichslösung des Ausgangsproduktes (IIa) andererseits, welche einem Restanteil von 1% (IIa) entspricht. Diese Methode gewährleistet eine für Vergleichszwecke hinreichend genaue Reaktionszeitbestimmung, wenn sie in Zeitabständen von jeweils 30 Minuten durchgeführt wird. (Dünnschichtchromatographie im System Kieselgel/Petroläther-Toluol 8:2, Auftragsmenge 2 mm³). Nach Erreichen der so definierten 99%igen Umsetzung wird die betreffende Reaktionsmischung sofort auf -10 °C gekühlt, mit 100 g Eiswasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure verrührt und getrennt. Die organische Phase wird noch zweimal mit je 100 ml eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Im Rückstand werden die Gehalte an S-n-Propyl-O-äthyl-dithiophosphorsäurediesterchlorid (Ia) und S-n-Propyl-O,O-diäthyl-dithiophosphorsäuretriester (Va) durch Gaschromatographie bestimmt.

Tabelle 2

Vergleichsbeispiele zur Umsetzung gemäss dem Formelschema:



Vergleichs- beispiel Nr.	Ausgangsprodukte und Einsatzmengen in Mol			Reaktions- dauer bis zum «99%igen Umsatz»	Roh- ausbeute (g)	Gehalt nach Gaschromatogramm		Nettoausbeute (Ia) (% der Theorie)
	(IIa)	(IIIa)	(IVa)			(Ia) (%)	(Va) (%)	
4a	0,1	0,15	0,15	420 Min.	20,1	88,9	2,8	81,7
4b	0,1	0,15	0,2	270 Min.	19,9	89,4	2,8	81,4
4c	0,1	0,2	0,2	180 Min.	19,7	89,5	3,1	80,6
4d	0,1	0,2	0,15	330 Min.	19,9	89,7	3,3	81,6

Tri-
äthyl-
amin:

Tabelle II (Fortsetzung)

Vergleichs- beispiel Nr.	Ausgangsprodukte und Einsatzmengen in Mol			Reaktions- dauer bis zum «99%igen Umsatz»	Roh- ausbeute (g)	Gehalt nach Gaschromatogramm		Nettoausbeute (Ia) (% der Theorie)
	(IIa)	(IIIa)	(IVa)			(Ia) (%)	(Va) (%)	
4e	0,1	0,15	0,15	450 Min.	20,6	64,7	30,9	60,9
4f	0,1	0,2	0,2	210 Min.	20,8	62,5	33,1	59,4

Erläuterungen:

Die Base (IVa) ist 2,4,6-Trimethylpyridin bei 4a bis 4d und Triäthylamin bei 4e und 4f.

Das Nebenprodukt (Va) ist S-n-Propyl-O,O-diäthaldithiophosphorsäuretriester.