



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 251 136 A1

4(51) C 07 F 9/40
C 07 F 7/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 292 300 0

(22) 09.07.86

(44) 04.11.87

(71) Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4020, DD

(72) Tzschach, Alfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Uhlig, Wolfram, Dr. Dipl.-Chem.; Weichmann, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Wagner, Heike; Thust, Ulf, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Organosilylmethanphosphonsäureestern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organosilylmethanphosphonsäureestern, die als Zwischenprodukte zur Synthese biocid wirksamer Verbindungen von Interesse sind. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung dieser Substanzen zu entwickeln, das keine aufwendigen Technologien enthält und durch hohe Ausbeuten charakterisiert ist. Das Verfahren zur Herstellung von Organosilylmethanphosphonsäureestern der allgemeinen Formel $R_4^{1-n}Si(-CR_2^2-P(O)(OR^3)_2)_n$, in der $R^1 = \text{Alkyl}$, $R^2 = \text{Alkyl}$, Halogen, H und $R^3 = \text{Alkyl}$, Aryl sein kann und $n = 1, 2$ bedeutet, ist gekennzeichnet dadurch, daß Methanphosphonsäureester mit Trifluormethansulfonsäuresilylestern unter Zusatz eines tertiärenamins in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Organosilylmethanphosphonsäureestern der allgemeinen Formel $R_{4-n}^1Si(-CR_2^2-P(O)(OR^3)_2)_n$, in der $R^1 = \text{Alkyl}$, $R^2 = \text{Alkyl, Halogen, H}$ und $R^3 = \text{Alkyl, Aryl}$ sein kann und $n = 1, 2$ bedeutet, **gekennzeichnet dadurch**, daß Methanphosphonsäureester mit Trifluormethansulfonsäuresilylestern unter Zusatz eines tertiären Amins in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise Ether, bei niedrigen Temperaturen umgesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organosilylmethanphosphonsäureestern, die als Zwischenprodukte zur Synthese biocid wirksamer Verbindungen von Interesse sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

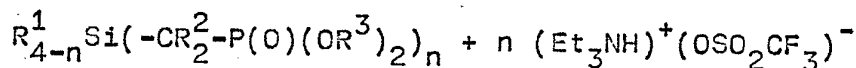
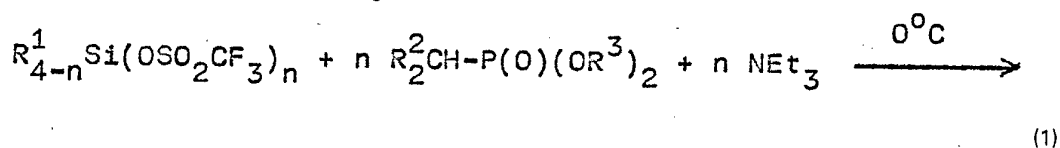
Silylmethanphosphonsäureester sind seit längerer Zeit bekannt. Sie wurden durch Reaktion von Chlormethyltriorganosilanen mit Trialkylphosphiten erhalten (A. R. Gilbert — US-Patent 2,768,193 [1956]). Als weitere Zugangsmöglichkeit wurde die Umsetzung von Chlormethyltriorganosilanen mit den Natriumsalzen der Dialkylphosphite beschrieben (W. H. Keeber und H. W. Post, J. Org. Chem. **21**, 509 [1956]; A. E. Canavan und C. Eaborn, J. Chem. Soc. **1959**, 3751). Alle beschriebenen Reaktionen beinhalten lange Reaktionszeiten, hohe Reaktionstemperaturen und maximale Ausbeuten von 30–40%. Diorganosilylbis(methanphosphonsäureester) wurden bisher nicht beschrieben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Triorganosilylmethanphosphonsäureestern und Diorganosilylbis(methanphosphonsäureestern) zu entwickeln, das keine aufwendigen Technologien und umständliche Reaktionsführungen voraussetzt und sich durch kürzere Reaktionszeiten, niedrige Reaktionstemperaturen sowie durch höhere Ausbeuten auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, ausgehend von einfach zugänglichen Verbindungen die Organosilylmethanphosphonsäureester in glatter Reaktion zu gewinnen. Erfindungsgemäß wurden Methanphosphonsäureester mit Trifluormethansulfonsäuretriorganosilylestern beziehungsweise mit Bis(trifluormethansulfonsäure)diorganosilylestern unter Zusatz eines tertiären Amins gemäß Gl. (1) zu den entsprechenden Organosilylmethanphosphonsäureestern umgesetzt.



$R^1 = \text{Alkyl}$
 $R^2 = \text{Alkyl, Halogen, H}$
 $R^3 = \text{Alkyl, Aryl}$
 $n = 1, 2$

Alle Reaktionen werden in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise Ether, bei 0°C durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen zwischen 30 Minuten und drei Stunden. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 80%. Die kürzesten Reaktionszeiten und besten Ausbeuten werden beobachtet, wenn der Substituent R^2 einen -I-Effekt besitzt. Die Organosilylmethanphosphonsäureester werden als destillierbare hellgelbe Öle erhalten.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Trimethylsilylmethanphosphonsäurediethylester:

9,9 g (0,065 mol) Methanphosphonsäurediethylester werden in 150 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C tropft man ein Gemisch aus 15,5 g (0,07 mol) $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$, 7,1 g (0,07 mol) NEt_3 und 50 ml Ether zu. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt zwei Stunden. Das als braunes Öl anfallende Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure wird abgetrennt. Man engt die etherische Lösung ein und destilliert den Rückstand im Vakuum.

Kp: 78°C/4 Torr Ausbeute: 67%

Beispiel 2

Trimethylsilylmethanphosphonsäurediphenylester:

10 g (0,04 mol) MeP(O)(OPh)_2 werden in 100 ml Ether gelöst. Bei 0°C tropft man ein Gemisch aus 10 g (0,045 mol) $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$, 4,6 g (0,045 mol) NEt_3 und 50 ml Ether zu. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, trennt das Ammoniumsalz ab, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert im Vakuum.

Kp: 164°C/0,01 Torr Ausbeute: 51%

Beispiel 3

Trimethylsilylchlormethanphosphonsäurediethylester:

8 g (0,042 mol) $\text{ClCH}_2\text{P(O)(OEt)}_2$ werden in 150 ml Ether gelöst. Bei 0°C tropft man ein Gemisch aus 10,2 g (0,046 mol) $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$, 4,7 g (0,046 mol) NEt_3 und 50 ml Ether zu. Man erwärmt auf Raumtemperatur und läßt 30 Minuten nachrühren. Das Ammoniumsalz wird abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Kp: 115°C/1 Torr Ausbeute: 74%

Beispiel 4

Dimethylsilylbis(methanphosphonsäurediethylester):

9,9 g (0,065 mol) MeP(O)(OEt)_2 und 7,1 g (0,07 mol) NEt_3 werden in 200 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C tropft man 12,4 g (0,035 mol) $\text{Me}_2\text{Si(OSO}_2\text{CF}_3)_2$ in 50 ml Ether zu. Man erwärmt auf Raumtemperatur und läßt 3 Stunden nachrühren. Man trennt das Ammoniumsalz ab, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert im Vakuum.

Kp: 168°C/0,005 Torr Ausbeute: 48%