

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 244

Wirtschaftspatent

Eteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 244	(44)	25.03.81	Int. Cl. ³	
				3(51)	C 07 F 9/24
					C 07 F 9/06
					C 07 F 9/28
(21)	WP C 07 F / 216 736	(22)	07.11.79		

(71) siehe (72)

(72) Steinbach, Jörg, Dipl.-Chem.; Riesel, Lothar, Prof. Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.; Herrmann, Eckhard, Dr.sc.nat. Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

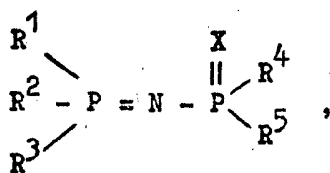
(74) Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung, BfSN, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13

(54) Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer P=N—P—Gruppierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel, wobei R^1 = Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy- oder Arylthiogruppen, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 = Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Dialkylamid-, Diarylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen, X = O, S sein können. Derartige Verbindungen finden auf dem Gebiet der Biologie, Land- und Forstwirtschaft Anwendung als Herbizide, Insektizide und Defolianten. Ziel der Erfindung ist es, die Darstellung der Titelverbindungen aus einfach zugänglichen Stoffen in hohen Ausbeuten bei großer Betriebssicherheit in einem Einstufenverfahren zu ermöglichen. Dabei ist das Operieren mit hochtoxischen Zwischenverbindungen zu vermeiden. Die Darstellung der Verbindungen gelingt durch direkte Umsetzung von Oxo- oder Thiophosphorverbindungen mit einer P-H-Bindung, $R^4(R^5)P(X)H$, dreibindigen Phosphorverbindungen, $R^1(R^2)(R^3)P$, ionischem Azid, MN_3 (M = Kation) und Polyhalogenkohlenwasserstoffen. — Formel —

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer P=N-P-Gruppierung der allgemeinen Formel



wobei R^1 = Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy- oder Arylthiogruppen,
 R^2, R^3, R^4, R^5 = Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Dialkylamid-, Diarylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen,

X = O, S sein können.

Derartige Verbindungen finden auf dem Gebiet der Biologie, Land- und Forstwirtschaft, als Herbizide, Insektizide und Defolianten Anwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verbindungen der genannten allgemeinen Formel wurden bisher

1. durch Umsetzung von phosphororganischen Aziden mit Alkyl- oder Aryl-derivaten der phosphorigen Säure, phosphonigen bzw. phosphinigen Säure bzw. der entsprechenden Thioverbindungen (R.V. Washburn, R.A. Baldwin, US 3.189.564 (Cl 260-2)),
2. durch Umsetzung von $Cl_3P=N-EXCl_2$ (X = O, S) mit Alkoholen, Alkoholaten und/oder Aminen (G. Wunsch u.a., DOS 2.134.019, C 07 F 9/24; Kireev u.a. Z. obšč. chim. 40 (1970) 2015 (russ.)) oder

3. durch Umsetzung von Imidoverbindungen mit Diazoalkanen

(M.I. Kabačnik u.a., Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk, 1961, 1022 (russ.))

hergestellt.

Von diesen Verfahren ist nur das erste zur Darstellung definierter gemischtsubstituierter Produkte geeignet. Entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist die hohe Warmblütertoxizität der Phosphorylazide und ähnlicher Verbindungen.

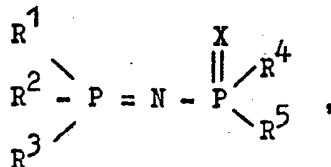
In allen drei Fällen handelt es sich um mehrstufige Verfahren, die einen hohen apparativ-technischen Aufwand erfordern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Darstellung der Titelverbindungen aus einfach zugänglichen Stoffen in hohen Ausbeuten und bei großer Betriebssicherheit in einem Einstufenverfahren zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, neben der Verbesserung der ökonomischen Parameter, das Operieren mit hochtoxischen Zwischenverbindungen, wie z.B. Dialkoxyphosphorylaziden oder Diazoalkanen, zu vermeiden. Es wurde gefunden, daß die Verbindungen mit einer P=N-P-Gruppierung der allgemeinen Formel



wobei R^1 = Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy- oder Arylthiogruppen,

R^2, R^3, R^4, R^5 = Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Dialkylamid-, Diarylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen,

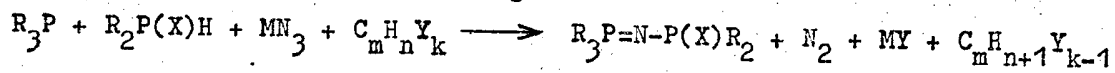
$X = O, S$ sein können,

durch direkte Umsetzung von Oxo- oder Thiophosphorverbindungen mit einer P-H-Bindung, $R^4(R^5)P(X)H$, dreibindigen Phosphorverbindungen, $R^1(R^2)(R^3)P$, ionischem Azid, MN_3 (M = anorganisches oder organisches Kation), und Polyhalogenkohlenwasserstoffen in hohen Ausbeuten erhalten werden, wobei sowohl ohne als auch meist mit Lösungsmittel gearbeitet werden kann.

In einigen Fällen wirkt der Zusatz einer Base, wie z.B. eines tertiärenamins, reaktionsbeschleunigend. Neben den Titelverbindungen entstehen

dabei elementarer Stickstoff, das Halogenid des im Azid enthaltenen Kations, MY (Y = Halogen), und Halogenkohlenwasserstoffe.

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende entscheidenden Vorzüge auf:

Die zur Synthese der Zielverbindungen notwendigen Verfahrensstufen werden gegenüber den bekannten Verfahren stark reduziert.

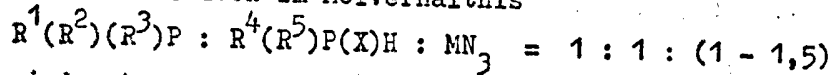
Durch Verwendung halogenfreier Phosphorverbindungen als Ausgangsprodukte entstehen keine die Umwelt belastenden und korrosionsfördernden halogenhaltigen Abprodukte.

Ein Isolieren von und Operieren mit hochtoxischen Zwischenprodukten, wie z.B. Phosphorylaziden, entfällt. Bei ausreichend hoher Reaktionstemperatur und genügend langsamer Zugabe des Polyhalogenkohlenwasserstoffes treten derartige Produkte nur zwischenzeitlich in geringer Konzentration im Reaktionsgemisch auf und setzen sich im Moment ihrer Entstehung zur Titelverbindung um.

Ausführungsbeispiele

Die Darstellung der Zielprodukte erfolgt nach folgender allgemeiner Vorschrift:

In einem Gemisch im Molverhältnis



wird unter ständigem Rühren eine der Phosphor-Wasserstoff-Verbindung äquimolare Menge eines Polyhalogenkohlenwasserstoffes, meist Tetrachlormethan, langsam zugetropft. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel, besser jedoch in einem Lösungsmittel, in dem das ionische Azid etwas löslich ist, durchgeführt werden. In einigen Fällen empfiehlt es sich, zur Reaktionsbeschleunigung dem Reaktionsgemisch eine geringe Menge (maximal das 0,1-fache der molaren Menge des Polyhalogenkohlenwasserstoffes) einer Base, z.B. tertiäres Amin, zuzusetzen. Die Temperatur ist so zu wählen, daß sich das zwischenzeitlich entstehende Phosphorylazid ausreichend schnell mit der dreibindigen Phosphorverbindung unter Stickstoffentwicklung zur Zielverbindung umsetzt. Um die arbeitsschutztechnische Sicherheit des Verfahrens zu erhöhen und die als Zwischenprodukte in der Reaktion auftretenden hochtoxischen Phosphorylazide vollständig umzusetzen, empfiehlt es sich, nach Beendigung der Stickstoffentwicklung noch eine kleine Portion der entsprechenden dreibindigen Phosphorverbindung dem Reaktionsge-

misch zuzusetzen. Wird keine weitere Stickstoffentwicklung beobachtet, ist die Reaktion beendet. Die suspendierten Salze (nicht umgesetztes Azid und gebildetes ionisches Halogenid) lassen sich in Abhängigkeit von der Art der Zielverbindung durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Waschen mit Wasser vom Reaktionsgemisch abtrennen. Die Reaktionsprodukte werden gegebenenfalls nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einer geeigneten Reinigungsoperation unterworfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll zusätzlich an den nachfolgenden Beispielen erläutert werden:

Beispiel 1:

Darstellung von Triethoxyphosphazenen-N-phosphoryldiethylester:

0,5 mol Natriumazid, NaN_3 , werden in einer Lösung von 0,36 mol Diethylphosphit, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PHO}$, und 0,36 mol Triethylphosphit, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, in 140 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Bei einer Temperatur von 80°C tropft man unter ständigem Rühren im Verlaufe von etwa 30 min 0,36 mol Tetrachlormethan zu diesem Gemisch hinzu. Die Reaktion der Komponenten läßt sich anhand der Stickstoffentwicklung verfolgen. Ist keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten, gibt man zur sicheren Beseitigung des zwischenzeitlich gebildeten Diethylphosphorylazids noch etwa 0,05 mol Triethylphosphit hinzu. Unter diesen Bedingungen ist im IR-Spektrum die Bande bei 2160 cm^{-1} , die dem zwischenzeitlich gebildeten Diethylphosphorylazid zuzuordnen ist, nicht mehr zu beobachten. Das überschüssige Natriumazid und das gebildete Natriumchlorid werden durch Filtration entfernt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des gebildeten Chloroforms im Vakuum wird das Reaktionsgemisch einer Vakuumdestillation bei 10^{-2} Torr (1 Pa) unterworfen.

Erhalten wurden 90 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei 110°C überging. Wie ^{31}P -NMR-Messungen ergaben, handelte es sich hierbei um reinen Triethoxyphosphazenen-N-phosphoryldiethylester.

Beispiel 2:

Darstellung von Triethoxyphosphazenen-N-phosphoryldiphenylester:

0,09 mol Natriumazid werden in einer Lösung von 0,06 mol Diphenylphosphit, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PHO}$, und 0,06 mol Triethylphosphit in 25 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Unter ständigem Rühren tropft man bei einer Temperatur von 80°C im Verlaufe von etwa 15 min 0,06 mol Tetrachlormethan in dieses Gemisch ein. Nach beendeter Stickstoffentwicklung fügt man weitere 0,01 mol Triethylphosphit hinzu. Aus den IR- und ^{31}P -NMR-Spektren folgt, daß das erhaltene Reaktionsgemisch kein Diphenylphosphorylazid

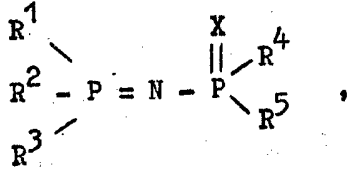
216736

5

enthält und sich das Diphenylphosphit zu über 90 % zu Triethoxyphospha-
zen-N-phosphoryldiphenylester umgesetzt hat.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer P=N-P-Gruppierung der allgemeinen Formel



wobei R^1 = Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy oder Arylthiogruppen,

R^2, R^3, R^4, R^5 = Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-,

Arylthio-, Dialkylamid-, Diarylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen,

$X = O, S$ sein können,

gekennzeichnet dadurch, daß in einem einzigen Verfahrensschritt Oxo- oder Thiophosphorverbindungen mit einer P-H-Bindung, $R^4(R^5)P(X)H$, und Verbindungen des dreibindigen Phosphors, $R^1(R^2)(R^3)P$, mit einem Polyhalogenkohlenwasserstoff und einem ionischen Azid, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, sowie mit oder ohne Zusatz einer Base als Katalysator miteinander umgesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Polyhalogenkohlenwasserstoff vorwiegend Tetrachlormethan eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel bevorzugt Acetonitril oder Nitromethan verwendet wird.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß für die Herstellung von Trialkoxy(aroxy)phosphazenen-N-phosphoryldialkyl(aryl)estern als P-H-Verbindung ein Diester der phosphorigen Säure und als dreibindige Phosphorverbindung ein Triester der phosphorigen Säure eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das ionische Azid ein anorganisches oder organisches Kation enthalten kann.