



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 217 A1

4(51) C 07 F 7/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

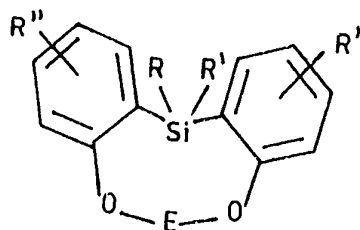
(21)	WP C 07 F / 306 678 2	(22)	04.09.87	(44)	25.01.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4010, DD
(72)	Nietzschmann, Eckhart, Dr. Dipl.-Chem.; Heinicke, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Tzschach, Alfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Böge, Olaf, Dipl.-Chem.; Göbel, Renate; Thust, Ulf, Dr. Dipl.-Chem.; Kemter, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Dibenzo-1,3-dioxa-2-phospha-6-silaoanen
------	---

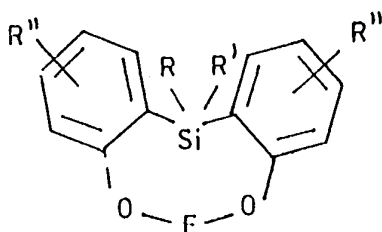
(55) Verfahren, Dibenzo-1,3-dioxa-2-phospha-6-silaoane, benzokondensierte Achtringe, Metallierung von Bis-(2-halogenaroxy)-diorganosilanen, Phenolate, Cyclisierung mit Phosphoryldihalogeniden

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dibenzo-1,3-dioxa-2-phospha-6-silaoanen, die als Zwischenprodukte für die Zubereitung von Polymerhilfsstoffen und biologisch aktiven Präparaten anwendbar sind. Die Verbindungen besitzen die allgemeine Formel, wobei R und R' Alkyl- oder Arylreste sind, R'' für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest steht und E verschiedensten Phosphorylresten entspricht. Das Verfahren zur Synthese besteht darin, daß man Bis-(2-halogenaroxy)-diorganosilane mit Natrium in inerten organischen Lösungsmitteln in die Diorganosilyldiphenolate überführt und diese anschließend mit Phosphoryldihalogeniden umsetzt. Formel

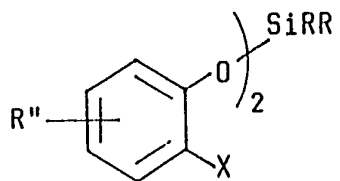


Erfindungsansprüche:

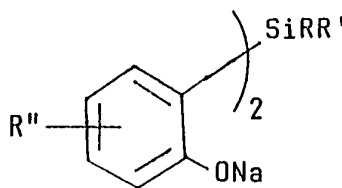
1. Verfahren zur Herstellung von Dibenzo-1,3-dioxa-2-phospha-6-silaocanen der allgemeinen Formel I, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Bis-(2-halogenaroxy)-diorganosilane der allgemeinen Formel II in inerten organischen Lösungsmitteln mit Natrium in Diorganosilyldiphenolate der allgemeinen Formel III überführt und anschließend mit Phosphoryldihalogeniden, vorzugsweise Organodichlorphosphanen, Phosphonsäuredihalogeniden, Phosphorsäureesterdihalogeniden, Phosphorsäureamiddihalogeniden sowie ihre Schwefelhomologen umsetzt, wobei in den allgemeinen Formeln I bis III R und R' für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für einen Arylrest stehen, R'' einem Wasserstoffatom, einem Alkyl- oder Arylrest entspricht, X ein Halogenatom bedeutet und E für einen Phosphorylrest, wie PR, P(O)R, P(S)R, P(O)NR₂, P(S)NR₂, PCI, P(O)Cl, P(O)(OR), P(S)(OR), steht.



I



II



III

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Umsetzung mit Natrium oberhalb 100°C in einem gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem gegen Natriumaryl beständigen Ether mit einem Siedepunkt über 100°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die mit Natrium erhaltene Diorganosilyldiphenolatsuspension ohne Zwischenisolierung im Sinne einer Eintopfreaktion mit Phosphoryldihalogeniden umgesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dibenzo-1,3-dioxa-2-phospha-6-silaocanen, die als Zwischenprodukte für Polymerhilfsmittel und biologisch aktive Präparate anwendbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Eine Komponente zur Synthese von Dibenzo-1,3-dioxa-2-phospha-6-silaocanen sind Diorganosilyldiphenole. O-silylierte Diorganosilyldiphenole wurden von J. L. Speier (DE-PS 862 608, DE-PS 869 955 [1955]; J. Amer. Chem. Soc. **74** [1952] 1003) durch Reaktion von Dihalogenaroxydiorganosilanen mit Chlorsilanen und Natrium nach der Verfahrensweise der Wurtz-Fittig-Reaktion hergestellt. Durch Hydrolyse sind daraus die Diorganosilyldiphenole zugänglich. Nach dieser Verfahrensweise sind andere Elementhalogenide oder Säurechloride als Kupplungspartner ungeeignet, da unübersichtliche Redoxreaktionen auftreten können.

Die Synthese von cyclischen Organoelementverbindungen erfordert in der Regel große Lösungsmittelmengen, reine Ausgangsverbindungen und in zahlreichen Fällen muß nach dem Ziegler-Verdünnungsprinzip gearbeitet werden, um die Bildung von Polymeren zu verhindern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen günstigen Zugang zu Dibenzo-1,3-dioxa-2-phospha-6-silaocanen zu entwickeln, um diese als Zwischenprodukte für Polymerhilfsmittel und biologisch aktive Präparate bereitzustellen zu können.

Beispiel 2: 6,6-Dimethyl-2-ethoxy-2-oxo-dibenzo d,g-2-phospho-o-shaocan
Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden 4,9g Natrium mit 15,9g Bis-(2-chlorphenoxy)-dimethylsilan in 150ml Toluol umgesetzt. Bei etwa 10°C tropft man 8,3g (0,051 mol) Phosphorsäureethylesterdichlorid zu, rührt nach und erhitzt 1 h am Rückfluß. Nach der Filtration und dem Waschen des Niederschlags wird eingeeengt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert langsam und der erhaltene

Feststoff wird aus Benzen umkristallisiert. Es resultieren 7,8 g (52 % d. Th.) 6,6-Dimethyl-2-ethoxy-2-oxo-dibenzo d,g-2-phospho-6-silaocan als kristalliner Feststoff vom Fp. 123–124°C.

[²⁹Si-NMR (CDCl₃): –10,13 ppm; ³¹P-NMR (CDCl₃): –10,75 ppm]

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden analog den Beispielen 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1.

Nr.	R	R'	R''	E	Ausb. (%)	Fp. [°C] (Kp. [°C])	³¹ P-NMR [ppm]	²⁹ Si-NMR [ppm]	[J(PSi)] [Hz]
3	Me	Me	H	P-Me	54	(125/1,3 Pa)	184,19		
4	Me	Me	H	P(S)Me	55	125 (140–152/1,3 Pa)	89,74	–10,6	2,4
5	Me	Ph	H	P(S)Me	46	135–145*	33,74/31,88		
6	Me	Me	H	P(O)Me	35	145–146 (Dest. Zers.)	24,24		
7	Me	Me	H	P-t-Bu	52	158–160	185,77	–11,41	
8	Me	Me	H	P(S)-t-Bu	54	219–220	104,59	–10,79	
9	Me	Me	H	P(O)Ph	26	129–130	11,77		
10	Me	Ph	H	P(O)(OEt)	56	125–142*	–10,65/–11,1	–10,1	1,96
11	Me	Me	H	P(O)NMe ₂	42	163	1,46		
12	Me	Me	Me	P(O)(OMe)	59	153–154	–9,15		
13	Me	Me	Me	P(O)NMe ₂	35	211–212	1,81		
14	Me	Me	H	PPh	31	(180–195/10 Pa)	161,18		

* Diastereomergemisch