



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 102 A1

4(51) C 07 F 9/24
C 07 F 9/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 255 947 2

(22) 25.10.83

(44) 30.01.85

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer, DD

(72) Kurze, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Thieme, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Voigt, Ulrich, Dipl.-Chem.; Jasche, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Oertel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Michel, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Metall-Phosphorsäurearylestern mit kovalenten P-N-Bindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metall-Phosphorsäurearylestern mit kovalenten PN-Bindungen und deren Anwendung zur Verbesserung der Düngewirkung von Harnstoff. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist die Verwertung bzw. Aufarbeitung von ureolytisch weniger wirksamer oder unwirksamer, verunreinigter, im Gemisch oder in Lösung vorliegender Phosphorsäurearylesterderivate. Dabei soll ein hoher Ausnutzungs- und Umwandlungsgrad der eingesetzten P-Komponente erreicht werden. Es wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von Metallverbindungen der 2. und 3. Hauptgruppe und der 1. bis 8. Nebengruppe mit definierten Phosphorsäurearylesterderivaten Metall-Phosphorsäurearylester mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom entstehen, die von der wäßrigen, vorzugsweise neutralen Lösung abfiltriert, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen, getrocknet, zerkleinert und anschließend in an sich bekannter Weise dem Harnstoff zugesetzt werden, wodurch eine relative Erhöhung der Hemmung der enzymatischen Harnstoffhydrolyse bzw. eine verbesserte Wasserlöslichkeit bzw. eine verbesserte Lagerstabilität erreicht wird.

Verfahren zur Herstellung von Metall-Phosphorsäure- arylethern mit kovalenten P-N-Bindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

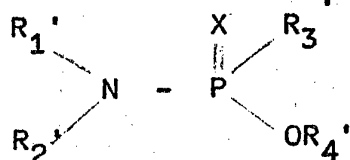
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metall-Phosphorsäurearylethern mit kovalenten PN-Bindungen und deren Anwendung zur Verbesserung der Düngewirkung von Harnstoff.

Auf sorptionsschwachen, vornehmlich sandigen und trockenen Böden wird Harnstoff relativ rasch zu Kohlendioxid und Ammoniak abgebaut, und besitzt dadurch im Vergleich zu anderen Düngemitteln einen geringeren N-Ausnutzungsgrad.

Phosphorsäurearylester sind vielseitig einsetzbare Verbindungen. Ihre Einsatzmöglichkeiten liegen auf den Gebieten der Plathilfsstoffe, Flammschutz- und Textilveredelungsmittel sowie dem Pflanzenschutz- und Düngemittelsektor.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

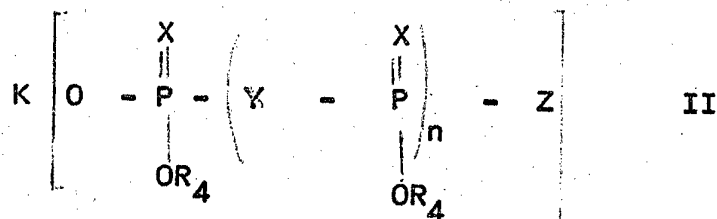
Kovalente Phosphorsäurearylesteramide des Types



I

in denen R_1' , R_2' , R_3' , R_4' gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, gegebenenfalls substituierte Alkyl-,

Aralkyl- oder Aryl- bedeuten, R_3' für $R_5'R_6'N$ oder $R_7'O$ steht und R_4' , R_7' gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl- bedeuten und X Sauerstoff oder Schwefel sein kann (WP 122 177), oder ionogene Amido- und Imidophosphorsäurearylester vom Typ



wobei $R_1 = H, \text{Alkyl}$; $R_2 = H$; $R_3 = H, \text{Alkyl}$; $R_4 = \text{Phenyl}$, in o- und/oder m- und/oder p-Stellung durch Reste, vor allem Halogen-, Alkoxy-, Aryl-, Aralkyl substituierte Phenoxy-, Naphthyl- und andere aromatische Gruppen,

$K = R_1NH_3^+$, $1/n \text{ Me}^{n+}$,

$\text{Me} = \text{Alkaliionen}$

$X = O, S$

$Y = O, NH$

$Z = NR_2R_3$, OK

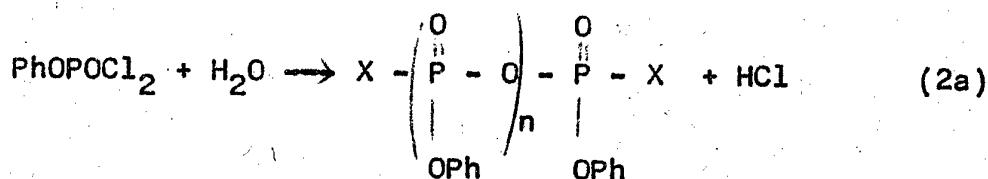
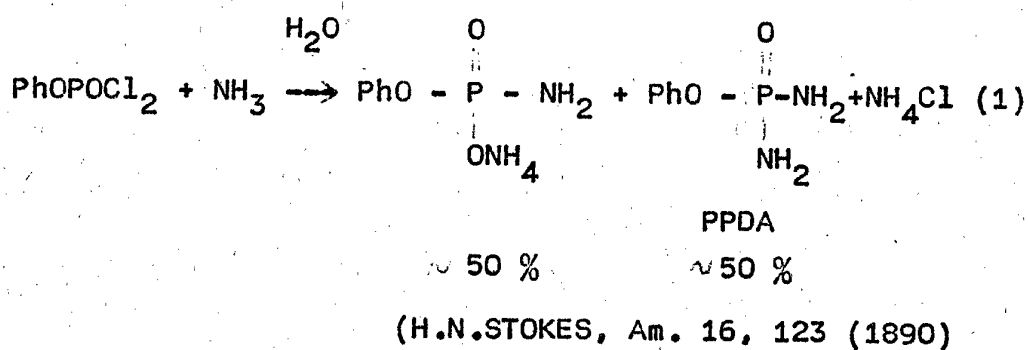
$n = 0, 1, 2, \dots$ sind (WP 146 173),

haben sich als gute Ureaseinhibitoren erwiesen. Diese Verbindungen hemmen die Wirkung des Enzyms Urease, so daß ein langsamer Abbau des Harnstoffs zu CO_2 und NH_3 erfolgt und damit eine bessere Ausnutzung erreicht werden kann.

Zur Darstellung dieser Verbindungen geht man von den Phosphorsäureesterhalogeniden aus und setzt diese

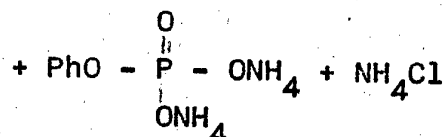
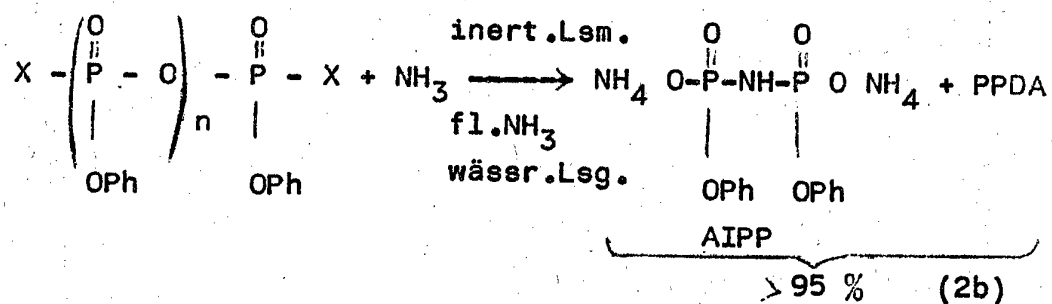
- a) direkt in einem inerten Lösungsmittel oder in der Quasigasphase,
- b) in Anwesenheit von Wasser oder
- c) nach einer partiellen Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel, NH_3 flüssig oder Wasser mit den entsprechenden Aminen, vornehmlich Ammoniak, um.

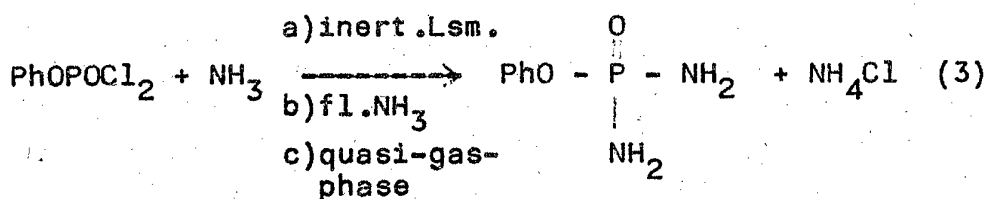
Typische bzw. bevorzugte Vertreter dieser Verbindungsklassen sind z.B. das Phosphorsäurephenylesterdiamid (PPDA), Ammoniumsalz des Phosphorsäuremonophenylestermonoamides (PPMA) und das Diammoniumsalz des Imidodiphosphorsäurediphenylesters (AIPP). Sie werden in guten bzw. sehr hohen Ausbeuten erhalten, wenn man das PhOPOCl_2 (Ph = Phenyl) gemäß Gleichung 1, 2 und 3 umsetzt.



X = OH, vorzugsweise Cl

~ 100 %





a) 60 bis 80°C, b),c) > 95 %

WP 128.315; WP 130.936; WP 142.714; M.GOEHRING und K. NIEDENZU Chem. Ber. 89,1768 (1956); W.L. SMITH und L.F. AUDRIETH J. org. Chem. 22, 265 -67 (1957); M. OERTEL, H. THIEME u.a. Chem. Techn. Umschau 10 (2), 47-55 (1978)).

Das AIPP und/oder PPDA lassen sich in Ausbeutewerten > 95 % aus dem PhOPOCl₂ erhalten. Gemäß WP 146.173 besitzen die eben genannten typischen Vertreter PPDA und AIPP alleine bzw. im Gemisch miteinander eine ähnliche ureasehemmende Wirkung.

Weiterhin wurden Mittel zur enzymatischen Harnstoffhydrolyse vorgeschlagen, die als Wirkstoff Komplexverbindungen mit PPDA als Liganden enthalten.

Für einen vorteilhaften ökonomischen Einsatz von Ureasehemmern bei der Harnstoffdüngung ist es günstig bzw. notwendig, das Verhältnis aus agrochemischer Wirksamkeit und Aufwandmengen bzw. Herstellungskosten zu verbessern, wobei z.B. auch Verluste, die auf Grund von schlechten Lagerstabilitäten bei PPDA entstehen können, mit in die ökonomische Kalkulation einbezogen werden müssen. Ein weiterer Nachteil bei der Synthese von Ureasehemmern entsprechend Gleichung 3 besteht in den beim Waschprozeß zur Abtrennung z.B. des Ammoniumchlorides entstehenden Verlusten an Phosphorsäurearylesterderivaten. Diese Verluste sind besonders hoch, wenn bei der Umsetzung des PhOPOCl₂ mit der Amin- bzw. NH₃-Komponente letztere in der Reaktionszone nur in einem geringen Überschuß bzw. Unterschluß vorliegt, so daß bei der

Hydrolyse der dabei teilweise entstehenden Chloro-phosphorsäurephenylesteramide (imide) wasserlösliche Verbindungen z.B. PPMA entstehen.

Ziel der Erfindung

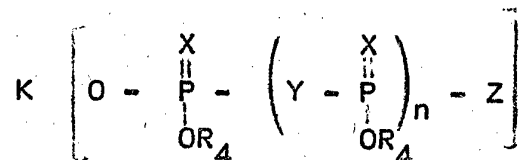
Ziel der Erfindung ist die Verwertung bzw. die Aufarbeitung von ureolytisch weniger wirksamer oder unwirksamer, verunreinigter, im Gemisch oder in Lösung vorliegender Phosphorsäurearylesterderivate. Dabei soll ein hoher Ausnutzungs- und Umwandlungsgrad der eingesetzten P-Komponente als Ureasehemmer erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein ökonomisch günstiges und technologisch einfaches Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäurearylesterderivaten mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom zu schaffen, ausgehend von ureolytisch weniger wirksamen oder unwirksamen, verunreinigten, im Gemisch oder in Lösung vorliegenden Substanzen. Dabei soll ein hoher Ausnutzungs- und Umwandlungsgrad der eingesetzten P-Komponente als Ureasehemmer erreicht werden.

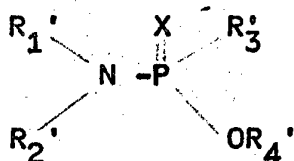
Es wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von Metallverbindungen, vorzugsweise von Metallverbindungen der 2. und 3. Hauptgruppe, der 1. bis 8. Nebengruppe

a) mit Verbindungen vom Typ



wobei R_1 , R_2 , R_3 , K , Me , X , Y , Z und n die zu Formel II aufgeführte Bedeutung haben, in wässriger, vorzugsweise neutraler Lösung.

b) mit wasserschwerlöslichen Verbindungen vom Typ



in denen R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' , und X die nach Formel I aufgeführte Bedeutung besitzen, in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise kurzkettigen wasserhaltigen Alkoholen unter Einleiten von Ammoniak bei gleichzeitigem Erwärmen und

c) mit Phosphorsäurearylesterdihalogeniden und/oder Polyphosphorsäurearylesterhalogeniden in wässrig-ammoniakalischer Lösung

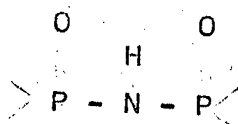
Metall-Phosphorsäurearylester mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom entstehen, die von der wässrigen, vorzugsweise neutralen Lösung abfiltriert, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen, getrocknet, zerkleinert und anschließend in an sich bekannter Art und Weise dem Harnstoff zugesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß diese Metall-Phosphorsäurearylester mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom die enzymatische Harnstoffhydrolyse hemmen, wobei die Verbindungen alleine oder im Gemisch mit anderen Agrochemikalien, PSM, organischen Düngerkomponenten, Formulierungs-, Suspendier-, Konditionierungs- und Pudermitteln wie auch gemeinsam mit anderen Ureasehemmern, vornehmlich mit PPDA und AIPP, eingesetzt werden können. Syntheseseitig bedingte Verunreinigungen wie z.B. das Ammoniumsalz des Phosphorsäurephenylesters oder daraus resultierende Metallsalze stören nicht.

Zur Synthese von Metall-Phosphorsäurearyleestern setzt man als Metallverbindungen zweckmäßigerweise in Wasser leicht lösliche Verbindungen wie z.B. CaCl_2 , AlCl_3 , CuSO_4 , NiSO_4 , CoCl_2 usw. und Salze, die in der wässrig-

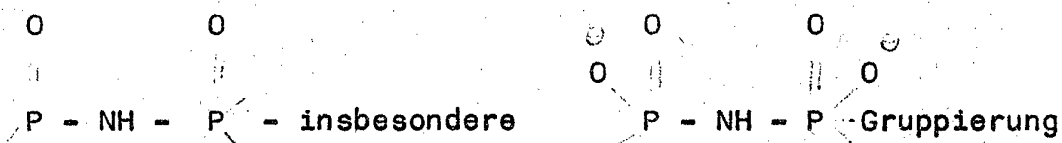
organischen, vorzugsweise wässrig-alkoholischen Phase z. B. auch über die Bildung von Aminkomplexen über eine ausreichende Löslichkeit verfügen, ein.

Bei der Umsetzung oben erwähnter mehrwertiger Metall-, Nebengruppen-, Übergangsmetallverbindungen mit den Verbindungen vom Typ II, z.B. dem AIPP bei $Z = OK$, $K = R_1NH_3^+$, $R_1 = H$, $Y = NH$, $X = O$, $n = 1$, $R_4 = \text{Phenyl}$, dem PPMA bei $Z = NR_2R_3$, $R_2, R_3 = H$, $n = 0$, $K = R_1NH_3^+$, $R_1 = H$, $R_4 = \text{Phenyl}$ und dem $NH_4[OPO(OPh-Cl)NHPO-(OPh-Cl)O]NH_4$ bei $Z = OK$, $K = R_1NH_3^+$, $R_1 = H$, $Y = NH$, $X = O$, $n = 1$, $R_4 = ClC_6H_4$, entstehen Komplexverbindungen, die außer dem Metallion, dem phosphorsäurearylesterhaltigen Liganden mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom, vorzugsweise mit einer



Gruppierung auch noch Anionen, die in den eingesetzten Lösungen bzw. Metallverbindungen vorhanden sind, z.B. Chlorid-, Sulfat-, Hydroxy-Gruppen und gegebenenfalls Lösungsmittelmoleküle wie Wasser, enthalten. Die Anionen werden teilweise als Brückenliganden zwischen den Metallionen fungieren und bewirken so einen höhermolekularen Aufbau (Mehrkernkomplexe), was mit der Schwerlöslichkeit bzw. Unlöslichkeit dieser Komplexverbindungen in Wasser und in organischen Lösungsmitteln gut in Übereinstimmung zu bringen ist. Um eine möglichst vollständige Umwandlung der eingesetzten phosphororganischen Liganden mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom in die gewünschten Verbindungen zu erreichen, ist es notwendig, in den meisten Fällen, insbesondere in dem Falle a) wenigstens ein Verhältnis Metallion : eingesetzter Ligand = 1 zu gewährleisten.

Beim Einsatz der phosphororganischen Liganden mit einer



bilden sich die in der wässrigen Lösung schwerlöslichen Verbindungen in der Regel sofort, beim Einsatz einer phosphororganischen Verbindung wie z.B. PPMA ist erst nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur eine Ausfällung erfolgt. Speziell im letzteren Falle bewirkt ein Metallsalzüberschuß und Erhöhung der Temperatur bis max. 50 °C eine Reaktionsbeschleunigung. Auf diese Art und Weise können Waschwasserfraktionen, die noch größere Mengen an ionogenen Phosphorsäurearylesterderivaten mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom in Lösung enthalten, zu einem gut wirkenden Ureasehemmer aufgearbeitet werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Komplexierung ist es möglich, die zur Synthese der Ureasehemmer eingesetzten Phosphorsäurearylesterhalogenide praktisch vollständig in Wirkstoffsubstanzen mit hoher Hemmwirkung umzuwandeln.

Die Reaktionsvariante b), d.h. die Umsetzung von Metallverbindungen in ammoniakalischer Lösung, z.B. in einem wasserhaltigen kurzkettigen Alkohol, und den schwerlöslichen Verbindungen vom Typ I ist geeignet, überlagerte PPDA-Chargen wieder in lagerstabile Reaktionsprodukte umzuwandeln. Man erwärmt z.B. ein Gemisch aus einem Kupfersalz, PPDA und gegebenenfalls NH₄Cl in einer Mischung aus wasserhaltigem Methanol unter NH₃-Einleitung, filtriert in der Wärme und beim Abkühlen scheidet sich eine chlorhaltige hellblaue Komplexverbindung aus. Das PPDA wird unter diesen Reaktionsbedingungen unter NH₃-Abspaltung in die bereits oben erwähnte

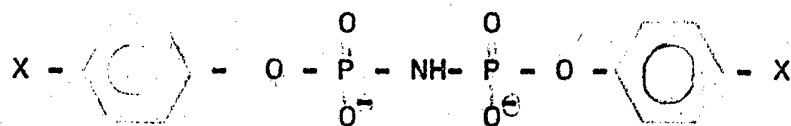


Gruppierung umgewandelt.

Eben erwähnte Komplexverbindung entsteht teilweise auch, wenn man Phosphorsäurephenylesterdichlorid (PPDC) in wässrig-ammoniakalischer Lösung bei Temperaturen vorzugsweise 0°C in Gegenwart eines Kupfersalzes, z.B. CuSO_4 , mit NH_3 umsetzt und aus der ammoniakalischen Lösung abfiltriert.

Erwärmt man diesen Kupferkomplex in schwach ammoniakalischer wässriger Lösung, wozu noch anhaftende NH_3 -Mengen ausreichen, bis auf Temperaturen von 100 °C, so flocken basische Kupfersalze aus. In dem wasserfreien Rückstand des Filtrates ließ sich das AIPP mittels Röntgenbeugungsaufnahmen als Hauptprodukt identifizieren. Mittels des eben skizzierten Weges ist es somit möglich, kovalente wasserschwer- und wasserunlösliche Verbindungen vom Typ I in gut wasserlösliche Phosphorsäurearylesterderivate mit Ureasehemmerwirkung umzuwandeln.

Über Substituenteneffekte am Arylrest lassen sich mit ein und demselben Kation Komplexe mit unterschiedlicher Koordinationszahl synthetisieren. Bei der Einführung z.B. eines Chloratoms in p-Stellung am Phenylrest - Übergang von $\text{X} = \text{H}$ in $\text{X} = \text{Cl}$ im Imidodiphosphorsäurearylesteranion



- verändert sich bei den Kupferkomplexen die Koordinationszahl von 6

(blaue Farbe: oktaedrischer Aufbau) auf 4 (gelb-grüne Farbe : quadratisch-planarer Aufbau)

Ni IPP	Ni IPP-Cl	Ni PPMA
hellgrün	sehr schwach hellgrün	hellgrau

von der Temperatur und den Bodenverhältnissen abhängige gesteuerte Abgabe der in Wasser als NH_4^- oder Alkalisalze sehr leicht löslichen Anionen, was insbesondere durch die oben bereits erwähnte starke pH-Abhängigkeit der Löslichkeit dieser Verbindungen erreicht werden kann.

Tabelle 1

Hemmung der NH_3 -Freisetzung bis zu den Tagen in %

Beispiel Komplex

	Kation	Ligand/eingesetzte Verbindung	6(7)	9	11(12)	14(15)	16
1	Cu	IPP	98	90	82	68	47
2	Co	IPP	94	74	61	39	17
3	Ni	IPP	98	86	75	55	44
4	Cu	APP	100	99,5	98,6	93,4	70
5	Ni	APP	96	56	36	27	8,8
6	Al	IPP	80	30	(16)	7,7	6,9
7	Fe	IPP	74	22	(16)	4,6	1,9
8	Mn	IPP	98	81	(50)	29	17
9	Zn	IPP	83	36	(9,9)	6,9	4,6
10	Hg	IPP	100	99,7	(99,2)	97,4	96,4
11	Cu	IPP-Cl	(80,5)	45,8	(44,4)	(10,3)	
12	Ni	IPP-Cl	(99,2)	92,7	(61,7)	(40)	
13	Co	IPP-Cl	(88,5)	56,5	(15)	(9,1)	
14	Cu	PPDA	(99,8)	98,6	(63)	(54,1)	
15	Hydrolyseprod.v.14		(97,3)	97,1	(58,1)	(35,3)	
16	Cu	PPDC	(83)	70,9	(44)	(17,5)	
17	Cu	PPDA-Filtrat	(98,3)	87,4	(73)	(61,5)	
18	NH_4	IPP	72	10,4	(9,2)	5,4	2,4
19	NH_4	APP	98	88	51	32	10,8
20	NH_4	IPP-Cl	(99,2)	96,5	(70,3)	(66)	

IPP Imidodiphosphorsäurediphenylester-Anion

APP Amidophosphorsäuremonophenylester-Anion

Co IPP	Co IPP-Cl	
hellviolett	rosa	
Cu IPP	Cu IPP-Cl	Cu PPMA
hellblau	gelbgrün	hellblau

Die erhaltenen Komplexverbindungen sind lagerstabiler als z.B. PPDA-Rohprodukte. Die erfindungsgemäß entsprechend den Beispielen 1 - 7, 9, 10, 11 - 14, 16, 17 dargestellten Verbindungen und Rohprodukte wiesen auch im ungereinigten Zustand nach einer mehr als vierjährigen Lagerzeit keine sichtbaren Zersetzungserscheinungen auf.

In Tabelle 1 sind Testergebnisse von Bodenmodelluntersuchungen im Vergleich zu dem AIPP und PPMA (vergleiche WP 146 173) dargelegt. Die meisten, insbesondere die aus der Umsetzung der Metallsalze mit den phosphor-organischen Verbindungen vom Typ II entstehenden Metall-Phosphorsäure-arylester mit wenigstens einer kovalenten PN-Bindung pro P-Atom, weisen eine im Vergleich zum AIPP ähnliche bzw. bessere Hemmwirkung auf und besitzen darüberhinaus noch einen um ca. 1/5 bis 1/4 niedrigeren P-Wert, was einer wesentlichen Absenkung der erforderlichen Aufwandmengen an P entspricht. Durch die geeignete Wahl des Kations, z.B. Mg, Cu, Mn, ... kann man gleichzeitig erforderliche Zuführungen weiterer Düngemittelkomponenten, insbesondere Spurenelemente, mit gewährleisten, damit kombinierte agrochemische Wirkungen erzielen und so ökonomische Verbesserungen erreichen. Die Verbindungen und Reaktionsprodukte lassen sich gut zusammen mit Öl-Bitumen-Mischungen oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzen auf Harnstoffprills auftragen. Sie besitzen trotz ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser eine sehr gute Hemmwirkung. Von wasserschwerlöslichen Verbindungen vom Typ I unterscheiden sich die erhaltenen Verbindungen und Reaktionsprodukte dadurch, daß eine

IPP-Cl Imidodiphosphorsäuredi(p-Chlorphenylester)-Anion
PPDC Phosphorsäurephenylesterdichlorid

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 - 3

Zu 800 Gew.-Teilen einer wässrigen Lösung von AIPP wurden 350 Gew.-Teile CuSO_4 in Wasser gelöst, unter Rühren zugesetzt. Es fiel sofort ein hellblauer Niederschlag aus, der abfiltriert und durch Überleiten von Luft von den größten Mengen anhaftenden Wassers befreit wurde. Der Cu-Komplex besitzt einen Zersetzungspunkt von ca. 150°C , das P : N : Cu-Verhältnis beträgt 2 : 1 : 1, wobei $N_{\text{gef}} = 3,4 \%$, $P_{\text{gef}} = 14,8 \%$ und $\text{Cu}_{\text{gef}} = 12,5 \%$ sind. Bei Einsatz von 530 Gew.-Teilen $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entsprechend der eben dargelegten Verfahrensweise fiel aus der wässrigen Lösung ein hellvioletter Komplex mit den Analysenwerten $N_{\text{gef}} = 3,1 \%$, $P_{\text{gef}} = 14,7 \%$ und $\text{Co}_{\text{gef}} = 12,7 \%$ aus. Bei Einsatz von Nickelacetat wurde ein hellgrüner Komplex erhalten, dessen Abscheidung aus der wässrigen Lösung erst nach mehreren Stunden (Stehen über Nacht) vollständig war; $N_{\text{gef}} = 3,5 \%$, $P_{\text{gef}} = 13,4 \%$, $\text{Ni}_{\text{gef}} = 12,9 \%$, Zersetzungspunkt ca. 150°C .

Beispiel 4 und 5

100 Gew.-Teile PPDC wurden unter Rühren in eine konzentrierte wässrige NH_3 -Lösung bei Temperaturen -5°C und guter Kühlung zugetropft und das gebildete PPDA abfiltriert. Die erhaltene Lösung wurde zur Entfernung der größten Menge an dem überschüssigen eingesetzten Ammoniak durch Erwärmen bei Druckwerten von ca. 100 Torr entfernt, wobei das Volumen sich auf ca. die Hälfte eingengte. Die abgekühlte Lösung wurde durch Zugabe geringer Mengen an Schwefelsäure neutralisiert, geteilt und jeweils überschüssige CuSO_4 - bzw. Nickelacetat-Lösungen unter Rühren zugegeben. Nach einer mehrstündigen Reak-

tionszeit (Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur) war die P-Komponente nahezu vollständig ausgefällt. Der hellblaue Cu-Komplex wies die Analysenwerte $N_{\text{gef}} = 5,1 \%$, $P_{\text{gef}} = 11,4 \%$ und $\text{Cu}_{\text{gef}} = 11 \%$ auf. Der hellgraue Ni-Komplex zersetzte sich bei ca. 148°C ; $N_{\text{gef}} = 6,5 \%$, $P_{\text{gef}} = 13,1 \%$ und $\text{Ni}_{\text{gef}} = 14,5 \%$.

Beispiel 6 - 10

Ein AIPP-Rohprodukt wurde wie folgt hergestellt. Zu 211 Gew.-Teilen PPDC wurden 36 Gew.-Teile Wasser gegeben und unter Rühren 2 h bis auf eine Temperatur von 150°C bei Normaldruck und danach 2 h bei Wasserstrahl-pumpenvakuum erwärmt. Zu diesem Polyphosphorsäurephenyl-esterzwischenprodukt wurden unter Eiskühlung und Rühren 400 ml einer mit NH_3 gesättigten wässrig-alkoholischen Lösung zugegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde anschließend bei 100 Torr auf ca. die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeeengt und durch Zugabe von verdünnter HNO_3 neutralisiert. In einer bis zur Trockene eingeeengten Probe ergab die Gehaltsabschätzung an AIPP an Hand von Röntgenbeugungsaufnahmen einen Wert von ca. 85 %. Die mit HNO_3 neutralisierte Lösung wurde in 6 Teile geteilt und jeweils mit überschüssiger wässriger AlCl_3 -, FeCl_3 -, MnCl_2 -, ZnCl_2 - und HgCl_2 -Lösung versetzt. Bei der Zugabe der Al-, Fe-, Mn- und Zn-Salze fielen sofort chlorhaltige farblose bis hellfarbige Niederschläge aus. Bei der Hg-Salz-AIPP-Lösung war erst nach ca. 1 1/2 Tagen die Niederschlagsbildung beendet. Das farblose Al- NH_4 -IPP-Reaktionsprodukt ergab für den N-, P- und Cl-Gehalt die Werte $N_{\text{gef}} = 5,5 \%$, $P_{\text{gef}} = 10,3 \%$ und $\text{Cl}_{\text{gef}} = 26,9 \%$, das gelbliche Fe-IPP-Reaktionsprodukt $N_{\text{gef}} = 2,9 \%$ und $P_{\text{gef}} = 14,4 \%$, das nahezu farblose, leicht hellbraune Mn-Reaktionsprodukt $N_{\text{gef}} = 5,6 \%$, $P_{\text{gef}} = 13,0 \%$, $\text{Cl}_{\text{gef}} = 6,3 \%$, das farblose Zn-Reaktionsprodukt $N_{\text{gef}} = 5,5 \%$, $P_{\text{gef}} = 13,4 \%$, $\text{Cl}_{\text{gef}} = 11,7 \%$, der nahezu farblose Hg-Komplex $N_{\text{gef}} = 6,2 \%$, $P_{\text{gef}} = 13,3 \%$.

Beispiel 11 - 13

26,5 Gew.-Teile Phosphorsäure-p-Chlorphenylesterdichlorid wurden in einem Rührwerksbehälter vorgelegt und bei 70-90°C langsam 18 Gew.-Teile Wasser zuge- tropft und anschließend noch 30 min erwärmt. Der vis- kose Polyphosphorsäureester des p-Chlorphenols wurde mit 100 Vol.-Einheiten Chloroform aufgenommen und NH_3 mit einer Geschwindigkeit eingeleitet, daß die Tempe- ratur von 0°C nicht überschritten wurde. Das in der Hauptsache aus dem Diammoniumsalz des Imidodiphosphor- säuredi-p-Chlorphenylesters bestehende Reaktionspro- dukt wurde abfiltriert, getrocknet, mit warmen Wasser aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abfil- triert. Die Lösung wurde in drei Teile geteilt und mit überschüssiger CuSO_4 -, bzw. NiSO_4 -, bzw. CoCl_2 -Lösung versetzt. Es fielen die in Wasser sehr schwerlöslichen gelbgrünen Kupfer-, rosafarbenen Kobalt- und sehr hell- grünen Nickelkomplexverbindungen aus. Sie wurden ab- filtriert und an der Luft getrocknet.

Die Reaktionsprodukte wiesen folgende Analysenwerte auf:

Cu-Komplex	$\text{N}_{\text{gef}} = 6,9 \%$	$\text{P}_{\text{gef}} = 13,8 \%$	$\text{Cu}_{\text{gef}} = 12,9 \%$
Ni-Komplex	$\text{N}_{\text{gef}} = 3,7 \%$	$\text{P}_{\text{gef}} = 11,7 \%$	$\text{Ni}_{\text{gef}} = 12,0 \%$
Co-Komplex	$\text{N}_{\text{gef}} = 4,6 \%$	$\text{P}_{\text{gef}} = 11,3 \%$	$\text{Co}_{\text{gef}} = 12,0 \%$

Beispiel 14 - 15

100 Gew.-Teile eines aus PPDC und NH_3 hergestellten Rohproduktes aus PPDA und NH_4Cl , welches nach einer ca. zweijährigen Lagerung starke Zersetzungserscheinungen zeigte (Schwarzfärbung der Probe, starker Phenolgeruch) wurden mit 50 Gew.-Teilen CuSO_4 vermischt und mehrmals mit 1000 Gew.-Teilen einer wasserhaltigen alkoholischen Lösung unter gleichzeitigem NH_3 -Einleiten auf Tempera- turen von ca. 60 bis 70°C erwärmt. Aus dem warmen Fil- trat kristallisierte ein hellblauer Kupferkomplex aus. Das Filtrat wurde in den Prozeß zurückgeführt. Ca. 10 %

des eingesetzten Phosphors wurden in Form der hellblauen Komplexverbindung isoliert. Die Verbindung zeigte folgende Analysenwerte:

$N_{\text{gef}} = 6,5 \%$, $P_{\text{gef}} = 9,6 \%$, $Cu_{\text{gef}} = 17,0 \%$.

Zur teilweisen Aufklärung der erhaltenen Komplexverbindung wurde ein Teil in wässriger Lösung bis auf Temperaturen von 100°C erwärmt, wobei basische Kupfersalze ausflockten. Das Filtrat wurde eingedampft. An Hand von Röntgenbeugungsaufnahmen erwies sich der größte Anteil als AIPP, was durch das Testergebnis (Beispiel 15) gleichfalls bestätigt wurde. An Hand der im isolierten Cu-Komplex nach höheren Wellenzahlen verschobenen $P=O$ -Bindungsfrequenzen (im Vergleich zum Cu-IPP-Komplex) hat sich aus dem PPDA unter den gewählten Reaktionsbedingungen Imidodiphosphorsäurediphenylesterdiamid in Form eines Kupferkomplexes gebildet. Beim Kochen in wässriger Lösung hydrolysiert dann der Imidodiphosphorsäurediphenylesterdiamid-Ligand zu AIPP.

Beispiel 16

52 Gew.-Teile PPDC wurden unter Rühren bei Temperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$ in eine Lösung von 40 Gew.-Teile CuSO_4 in 100 Gew.-Teilen konzentrierter wässriger Ammoniaklösung eingetragen. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und der P-Gehalt bestimmt. Die Analyse ergab, daß 34 % des als PPDC eingesetzten Phosphors in der wasserlöslichen Phase noch enthalten waren. Die Aufarbeitung wurde gemäß Beispiel 1 vorgenommen.

66 % des eingesetzten Phosphors lagen als abfiltrierter Feststoff vor; Analysenwerte: $N_{\text{gef}} = 14,7 \%$, $P_{\text{gef}} = 19,8 \%$, $Cu_{\text{gef}} = 17,0 \%$ und $Cl_{\text{gef}} = 12 \%$. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß neben Anteilen an PPDA und des Kupferkomplexes entsprechend Beispiel 1 in dem Reaktionsgemisch auch Anteile des Komplexes gemäß Beispiel 14 nachweisbar waren.

Beispiel 17

In einem Rührwerksbehälter mit Kühlschlange wurden 21 Masseeinheiten Chloroform vorgelegt und 3 h Ammoniak bei Temperaturen von -5°C bis zur Sättigung eingeleitet. Es wurden 4,5 Masseeinheiten destilliertes PPDC so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur nicht 0°C überschritt (stündlich ca. 0,4 bis 0,6 Masseeinheiten). Anschließend wurde das entstandene Feststoffgemisch abfiltriert und der noch stark chloroform- NH_3 -haltige Feststoff unter Anlegen von Vakuum bei Temperaturen von $50 - 100^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Anschließend wurde das hauptsächlich aus PPDA und NH_4Cl bestehende Feststoffgemisch in einem Rührwerksgefäß und 7 Masseeinheiten Wasser (Temperatur 25°C) versetzt, 1 h gerührt und dann filtriert. In dem Filtrat befanden sich 24,5 % des eingesetzten Phosphors. Die nahezu neutrale wässrige Lösung wurde mit einer gesättigten Kupfersulfatlösung (1,1 Mol bezogen auf die in Wasser gelöste P-Menge) versetzt. Nach 20 h war eine hellblaue Komplexverbindung ausgefallen, welche abfiltriert und an der Luft getrocknet wurde. Nach 20 h waren bereits über 90 % der im Waschwasser enthaltenen P-Menge als Cu-Komplex ausgefallen.

Beispiel 18 - 20

Die Verbindungen Nr. 18 - 20 wurden gemäß WP 146.294 und den Angaben von STOKES (Am. 16, 123 (1890) hergestellt.

Beispiel 21

Die Prüfung der ureaseinhibierenden Wirkung erfolgte in Versuchsgefäßen, die die erfindungsgemäßen Mittel der Tabelle 1 innig verrieben mit 30 g ureaseaktiven sorptionsschwachen Boden und 214,1 mg Harnstoff enthielten. Zum Auffangen des freigesetzten Ammoniak diente ein mit 4 ml bidestilliertes Wasser gefülltes Vorlagegefäß. Das

verschlossene Gefäß wurde bei 20°C inkubiert und in Abständen von mehreren Tagen das freigesetzte Ammoniak durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Die Berechnung der ureaseinhibierenden Wirkung erfolgte nach

$$\frac{(b - c) \cdot 100}{b} = a (\%)$$

a = % Hemmung

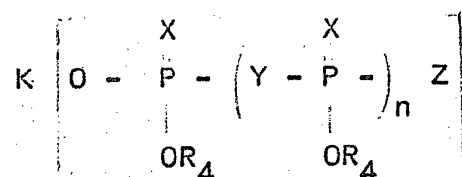
b = Milligramm N aus Boden + Harnstoff

c = Milligramm N aus Boden + Harnstoff + Hemmstoff entsprechend Tabelle 1

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Metall-Phosphorsäure-arylethern mit kovalenten PN-Bindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallverbindungen der 2. und 3. Hauptgruppe und der 1. bis 8. Nebengruppe

a) mit Verbindungen vom Typ



wobei

$K = R_1 - \text{NH}_3^+$, $1/n \text{ Me}^{n+}$ (Me = Alkaliionen)

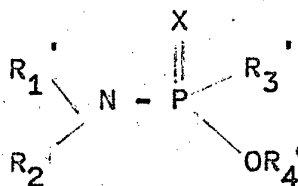
$X = \text{O}, \text{S}$; $Y = \text{O}, \text{NH}$; $Z = \text{NR}_2\text{R}_3$, OK

$n = 0, 1, 2$

$R_1 = \text{H}$, Alkyl; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$, Alkyl; $R_4 = \text{Phenyl}$ in o- und/der m- und/oder p-Stellung substituiert durch Halogen-, Alkoxy-, Aryl-, Alkyl-, Aralkyl-, Phenoxy-, Naphthyl sein kann,

in wäßriger Lösung.

b) mit Verbindungen vom Typ



in denen R_1' , R_2' , R_5' , R_6' gleich oder verschieden sind und H, gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl-, oder Arylester bedeuten; R_3' für R_5' , R_6' N oder R_7' O steht und R_4' , R_7' gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl- bedeuten und X Sauerstoff oder Schwefel

fel sein kann, in wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise kurzkettigen Alkoholen, unter Einleiten von Ammoniak bei gleichzeitigem Erwärmen und

c) mit Phosphorsäurearylesterdihalogeniden und/oder Polyphosphorsäurearylesterhalogeniden in wäßrig-ammoniakalischer Lösung umgesetzt, aus der Lösung vorzugsweise wäßrig-neutraler Lösung abfiltriert, erforderlichenfalls mit Wasser wäscht und trocknet und anschließend als reine Verbindung, als Mischung untereinander wie auch als Mischung mit synthesebedingten Verunreinigungen und/oder in Kombination mit anderen Ureaseinhibitoren, vorzugsweise dem PPDA und AIPP und Agrochemikalien dem Harnstoff zugesetzt werden.

2. Verfahren zur Herstellung von Metallphosphorsäurearylethern nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der eingesetzten Metallverbindungen und phosphororganischen Liganden 0,5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 0,6 bis 3 : 1 beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung von Metall-Phosphorsäurearylethern nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Variante a) in wäßriger Lösung mit einem pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise in neutralem ammoniakalischem Medium bei Temperaturen $\leq 50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise Zimmertemperatur erfolgt.
4. Verfahren zur Herstellung von Metallphosphorsäurearylethern nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Variante b) in einem Lösungsmittel-Wasser-Gemisch mit einem Molverhältnis organisches Lösungsmittel : Wasser = 3 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 10 - 19 : 1 bei Temperaturen von 30°C bis Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches, vorzugsweise 50° bis 80°C , durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Metallphosphorsäure-arylethern nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Variante c) durch Zutropfen des Phosphorsäurearylesterdihalogenides und/oder Polyphosphorsäurearylesterhalogenides zu einer wäßrig-ammoniakalischen Lösung von Metallsalzen, die unter diesen Bedingungen wasserlösliche Aminkomplexe bilden, bei Temperaturen $\leq$ Zimmertemperatur, vorzugsweise $\leq 0^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird, wobei gegebenenfalls zusätzlich NH_3 gasförmig eingeleitet wird.