



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **255 347 A1**

4(51) **C 07 F 9/24**
C 07 F 9/165

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 298 206 8

(22) 22.12.86

(44) 30.03.88

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Schnell, Michael, Dr. rer. nat.; Teichmann, Herbert, Dr. sc. nat.; Kemter, Peter, Dr. rer. nat.; Körner, Hans-Jürgen, Dr. rer. nat., DD

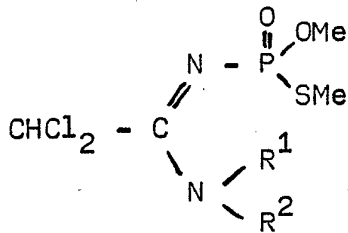
(54) Verfahren zur Herstellung von N-(1-Amino-2,2-dichlorethyliden)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimiden

(55) Herstellung, Thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimide, Akarizid, Insektizid, Pestizid, Thiophosphorsäure-O,S-dimethylesteramid, Trialkylphosphit, Triethylamin, primäres Amin, sekundäres Amin

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimiden, die akarizide und insektizide Wirkungen aufweisen. Sie finden als Pestizide Anwendung. Diese Wirkstoffe erhält man, indem erfindungsgemäß Tetrachlorethyl-thiophosphorsäureamide nacheinander mit Trialkylphosphit, Triethylamin und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin bei Temperaturen zwischen 0 und 80 °C, gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, umgesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von N-(1-Amino-2,2-dichlorethyliden)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimiden der allgemeinen Formel I,

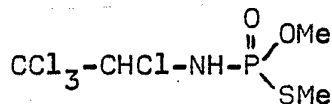


worin

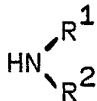
R¹ = R² Wasserstoff oder Methyl oder

R¹ Wasserstoff und R² eine C₁- bis C₃-Alkylgruppe oder

R¹ und R² Teil eines Morpholino- oder Piperidino-Rings bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man N-(1,2,2,2-Tetrachlorethyl)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesteramid der Formel II



nacheinander mit einem Trialkylphosphit, Triethylamin und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin der allgemeinen Formel III,

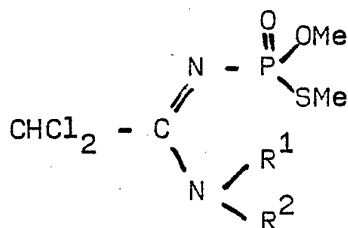


worin R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, bei einer Temperatur zwischen 0 und 80°C umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trialkylphosphit Trimethylphosphit oder Triethylphosphit verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionstemperatur zwischen 10 und 30°C beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung im organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Lösungsmittel Toluol, Benzen, Dialkylether, Tetrahydrofuran oder halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-(1-Amino-2,2-dichlorethyliden)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimiden der allgemeinen Formel I,



worin

$R^1 = R^2$ Wasserstoff oder Methyl oder

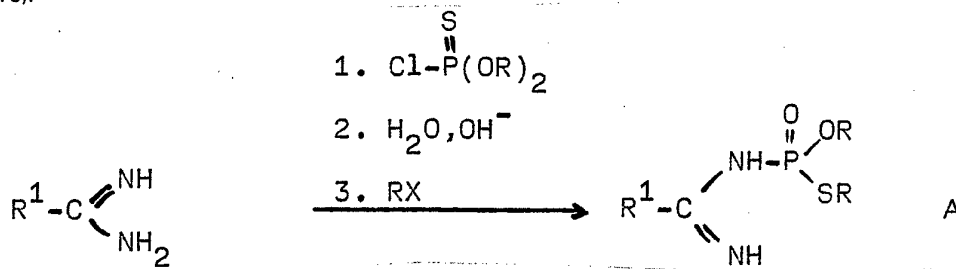
R^1 Wasserstoff und R^2 eine C_1 - bis C_3 -Alkylgruppe oder

R^1 und R^2 Teil eines Morpholino- oder Piperidino-Ringes bedeuten.

Die Thiophosphorsäureimide der allgemeinen Formel I sind neue Verbindungen, die sich durch akarizide und insektizide Wirkungen auszeichnen. Sie finden als Pestizide in der Landwirtschaft Anwendung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß phosphorylierte Amidin-Derivate der allgemeinen Formel A durch Phosphorylierung von geeigneten Amidinen mit Thiophosphorylchloriden und nachfolgenden Hydrolyse- und Alkylierungsreaktionen herstellbar sind (DE-OS 2758173).



$R^1 = \text{H}, C_1$ - bis C_4 -Alkyl oder Cyclopropyl

Nach diesem bekannten Verfahren sind die Titelverbindungen nur schwer zugänglich, da die entsprechenden Dichloracetamide instabile Verbindungen sind (J. C. Grivas und A. Taurins, Can. J. Chem. **39**, 761 [1961]).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein technisch leicht durchführbares Verfahren zur Herstellung von N-(1-Amino-2,2-dichloethyliden)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimiden zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß man N-(1-Amino-2,2-dichloethyliden)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimide der allgemeinen Formel I erhält, wenn man das bereits bekannte in Anlehnung an DD-PS 137839 aus Thiophosphorsäureamiden, Chloral und einem anorganischen Säurechlorid leicht zugängliche N-(1,2,2,2-Tetrachloethyl)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesteramid der Formel II



nacheinander mit einem Trialkylphosphit, Triethylamin und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin der Formel III,



in der R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, bei einer Temperatur zwischen 0 und 80°C umsetzt.

Da aus DD-PS 239796 bekannt ist, daß die Umsetzung des Thiophosphorsäureesteramids der Formel II mit einem Amin und Triethylamin zu N-(Amidomethyliden)-thiophosphorsäureesterimiden führt, muß man die neu aufgefundene Reaktion als ausgesprochen überraschend und nicht vorhersehbar bezeichnen, da die Umsetzung einen völlig anderen Verlauf nimmt, wenn man die Verbindung der Formel II zuvor mit einem Trialkylphosphit reagieren läßt.

Als Coprodukte entstehen Triethylaminhydrochlorid und Dialkylphosphit, die durch Filtration, Destillation und Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel und Wasser abgetrennt werden können.

Als Trialkylphosphit können Trimethylphosphit oder Triethylphosphit verwendet werden.

Vorzugsweise sollte die Umsetzung im Temperaturbereich zwischen 10 und 30°C durchgeführt werden. Sie kann in einem organischen Lösungsmittel erfolgen. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Benzen, Toluol, Dialkylether, Tetrahydrofuran oder halogenierte Kohlenwasserstoffe in Frage.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten N-(1-Amino-2,2-dichloethyliden)-thiophosphorsäure-O,S-dimethylesterimide der allgemeinen Formel I fallen als Öle oder kristallisierende Öle an, die ohne weitere Reinigung als Pestizide in der Landwirtschaft eingesetzt werden können.



Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu einer Suspension von 3,08 g (0,01 mol) Thiophosphorsäureamid der Formel II in 5 ml Benzen und 5 ml Diethylether tropft man unter Rühren 1,49 g (0,012 mol) Trimethylphosphit oder 1,99 g (0,012 mol) Triethylphosphit. Man rührt 1,5 Stunden bei Raumtemperatur, tropft unter weiterem Rühren 1,21 g (0,012 mol) Triethylamin und nach 1 Stunde 0,47 g (0,015 mol) Methylamin, gelöst in 1 ml Diethylether, zu. Nach zwei Stunden wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 3 ml Wasser ausgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2,40 g (92%) öliges Rohprodukt.

Durch Säulenchromatographie können hieraus 2,30 g (87%) eines kristallinen Festkörpers analysenrein isoliert werden.

$\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{NHMe}$, Fp. 76 bis 78°C; $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton); $\delta = 26,7$ ppm. Auf analoge Weise wurden — wie im Beispiel 1 angegeben — folgende Verbindungen der Formel I hergestellt:

Bei- spiel	NR^1R^2	Ausbeute (%)	n_D^{20} oder Fp.	$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm)
2	NH_2	72	84–85°C	33,2
3	NHEt	88	1,5340	26,5
4	NHn-Pr	68	1,5210	26,4
5	NHi-Pr	85	68–74°C	26,5
6	NMe_2	86	1,5460	24,6
7		39	1,5554	25,2
8		72	1,5475	25,7