



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

(11) DD 300 936 A7

5(51) C 07 F 9/40
C 07 F 9/32
C 07 F 9/36
C 07 F 9/44
C 07 F 9/53

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 07 F / 244 938 7	(22)	17. 11. 82	Datum des Erteilungsbeschlusses: 08. 11. 83
				(45) 10. 09. 92

(72) Herrmann, Eckhard, Doz. Dr. sc. nat., Annenstraße 31, O - 8010 Dresden; Steinbach, Jörg, Dipl.-Chem.;
Riesel, Lothar, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE
(73) siehe (72)

(54) Verfahren zur Darstellung von Cyanophosphorverbindungen

(57) Verfahren zur Herstellung von Cyanophosphorverbindungen der allgemeinen Formel $R^1(R^2)P(Y)CN$. Derartige Verbindungen sind als Synthesebausteine verschiedenartigster Organophosphorverbindungen anzusehen, die als potentielle biologische Wirksubstanzen einzustufen sind. Ziel der Erfindung ist es, eine neue, ökonomisch günstige Synthese oben genannter Titelverbindungen in hohen Ausbeuten aus einfachen Ausgangsprodukten zu ermöglichen. Die Darstellung der Verbindungen erfolgt in einem Schritt durch direkte Umsetzung dreibindiger Phosphorverbindungen $R^1(R^2)(R^3Y)P$, Polyhalogenkohlenwasserstoffen und Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base.

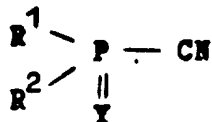
Erfindungsanspruch:**1. Verfahren zur Herstellung von Cyanophosphorverbindungen der allgemeinen Formel**

wobei R^1, R^2 = beliebige organische Reste, wie z. B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Diarylamid-, Alkylarylamid-, Dialkylamidgruppen und/oder Ringsysteme, $Y = O, S$ sein können, gekennzeichnet dadurch, daß dreifach koordinierte Phosphorverbindungen, $R^1(R^2)(R^3Y)P$, wobei R^1, R^2, Y die oben angegebenen und R^3 = eine Alkylgruppe bedeuten, mit einem Polyhalogenkohlenwasserstoff in Anwesenheit einer Base mit Cyanwasserstoff direkt 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 bei Verwendung eines Lösungsmittels Dioxan oder andere polare aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Base vorwiegend ein tertiäres Amin eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanophosphorverbindungen der allgemeinen Formel



wobei R^1, R^2 = beliebige organische Reste, wie z. B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Diarylamid-, Dialkylamid-, Alkylarylamidgruppen und/oder Ringsysteme, $Y = O, S$ sein können.

Derartige Verbindungen sind als Synthesebausteine verschiedenartigster Organophosphorverbindungen anzusehen, die als potentielle biologische Wirksubstanzen einzustufen sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Cyanophosphorverbindungen der obengenannten allgemeinen Formel herzustellen

1. durch Umsetzung von Phosphorsäuremonoethylesterdichlorid mit Ethanol und $NaCN$ (G. Schrader, unveröffentlichte Arbeiten – aus Methoden der organischen Chemie [Houben-Weyl] Band 12/2, Georg-Thieme Verlag Stuttgart 1963 S. 299)
2. durch Umsetzung von Triethylphosphit mit Halogencyanen (B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, I. G. E. Wilding; J. chem. Soc. [1948] 699; M. L. Mesarovic, J. S. Clric; Ber. chem. Ges. Belgrad 23/24 [1958/1959] 424; Chem. Zentralblatt 1962, 15930).

Die Nachteile der genannten Verfahren bestehen vor allem darin, daß sie schwer zugängliche Ausgangsstoffe benötigen, es sich um mehrstufige Verfahren handelt und das Endprodukt nur in mäßigen Ausbeuten entsteht.

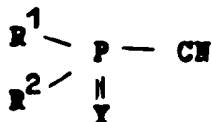
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine neue, ökonomisch günstige Synthese obengenannter Titelverbindung mit hohen Ausbeuten zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Cyanophosphorverbindungen in einem Verfahrensschritt aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten zu erhalten.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R^1, R^2 = beliebige organische Reste, wie z. B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Diarylamid-, Alkylarylamid-, Dialkylamidgruppen und/oder Ringsysteme, $Y = O, S$ sein können, durch direkte Umsetzung von dreifach koordinierten Phosphorverbindungen, $R^1(R^2)(R^3Y)P$, wobei R^3 = Alkylgruppe ist, Polyhalogenkohlenwasserstoffen, z. B. Tetrachlormethan und Cyanwasserstoff ohne oder mit Lösungsmittel, z. B. Dioxan, unter Zugabe einer katalytischen Menge einer Base, z. B. tertiärem Amin, in einem Schritt entstehen.

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende entscheidenden Vorteile auf:

1. Es können leicht zugängliche und teilweise billige Ausgangsprodukte eingesetzt werden.
2. Die Umsetzung erfolgt in einem einzigen Verfahrensschritt.
3. Bei Verwendung von Tetrachlormethan als Polyhalogenkohlenwasserstoff entstehen Chloroform und ein Alkylchlorid als wertvolle Nebenprodukte.
4. Es werden hohe Ausbeuten erzielt.
5. Der Einsatz aggressiver, korrosionsfördernder Substanzen, wie Bromcyan, ist nicht erforderlich.
6. Es entstehen keine die Umwelt belastenden und korrosionsfördernden Halogenwasserstoffe.

Ausführungsbeispiele

Die Darstellung der Zielverbindungen erfolgt nach folgender allgemeiner Vorschrift:
In einem Gemisch im Molverhältnis



wird unter ständigem Rühren eine zur dreibindigen Phosphorverbindung mindestens äquimolare Menge Cyanwasserstoff langsam eingeleitet. Die Temperatur wird so gewählt, daß eine hinreichend hohe Umsetzungsgeschwindigkeit erreicht wird, sich jedoch immer eine genügend große HCN-Menge im Reaktionsgemisch befindet.

Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiger Cyanwasserstoff durch Einleiten von Stickstoff ausgetrieben. Anschließend wird gegebenenfalls eine Trennoperation vorgenommen.

Beispiel

Darstellung von Cyanphosphonsäurediethylester

0,2 mol getrockneter Cyanwasserstoff werden in ein auf 45°C erhitztes, gerührtes Gemisch von 0,05 mol $(EtO)_3P$, 0,075 mol CCl_4 und 0,005 mol Triethylamin in 20 ml Dioxan innerhalb von 40 Minuten gasförmig eingeleitet.

Die Ausbeute an $(EtO)_2P(O)CN$ ($\delta_{31P} = -21,7$ ppm) beträgt 80 % (bezogen auf eingesetztes Triethylphosphit).