



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

214 378

Int.Cl.³

3(51) C 07 F 9/09

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F/ 2497 128

(22) 11.04.83

(44) 10.10.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, DD;
(72) FEDGENHAEUER, HORST, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; HESSE, BERNHARD, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
MATSCHINER, HERMANN, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; MOLL, RAINER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
PALLAS, MANFRED, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON
1,6-BIS-[DIALKOXY(THIO)-PHOSPHORYLOXY]-2,5-DICYANO-1,6-DIPHENYL-HEXADIENEN-(1,5)

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 1,6-Bis-[dialkoxy(thio)phosphoryloxy]-2,5-dicyano-1,6-diphenyl-hexadienen(1,5). Gegenüber den bekannten technischen Lösungen zur Herstellung von Hexadienen-(1,5) ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine einfachere Durchführung ohne die Verwendung starker Basen. Erfindungsgemäß setzt man 2,5-Bis-(benzoyl)-adipinsäuredinitril mit 2 Äquivalenten eines entsprechend substituierten 0,0-Dialkyl(thio)phosphorsäureesterchlorides zu den 1,6-Bis-[dialkoxy(thio)phosphoryloxy]-2,5-dicyano-1,6-diphenyl-hexadienen-(1,5) um.

VEB Chemiekombinat Bitterfeld

Bitterfeld, den 29.03.1983
2374

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 1,6-Bis-[dialkoxy(thio)-
phosphoryloxy]-2,5-dicyano-1,6-diphenyl-hexadienen-(1,5)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein einfaches Verfahren zur Herstellung von neuen 1,6-Bis-[dialkoxy(thio)phosphoryloxy]-2,5-dicyano-1,6-diphenyl-hexadienen-(1,5).

Phosphorsäureesterverbindungen können beispielsweise als Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel oder als Ausgangs- bzw. Zwischenprodukt in der chemischen Industrie Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hexadiene-(1,5) werden bisher vorzugsweise durch WURTZ-Synthese aus entsprechenden Allylhalogeniden unter Einwirkung starker Basen hergestellt:

H. FRICKE in HOUBEN-WEYL, Band 5/1b, S. 451 ff (1972).

Die Ausbeuten betragen im allgemeinen nur 50-80 % der Theorie. Unerwünschte Produktgemische entstehen besonders dann, wenn die Ausgangsverbindung zur Allylumlagerung neigt.

Eine Anwendung der WURTZ-Reaktion zur Synthese von 1,6-Bis-(dialkoxy(thio)phosphoryloxy)-2,5-dicyano-1,6-diphenyl-hexadienen(1,5) erscheint wenig aussichtsreich, da die entsprechenden Ausgangsverbindungen verhältnismäßig basenempfindliche funktionelle Gruppen wie den Dialkoxy(thio)phosphoryloxy-Rest oder die Cyanogruppe aufweisen.

Andererseits ist insbesondere aus den DE-OS 2030509, 2049695, 2302273, 2409462, 2819825 bekannt, daß sich relativ einfach gebaute 1-Aryl-2-cyanovinyl(thio)phosphate, die keine weiteren sterisch anspruchsvollen Gruppen enthalten, durch Phosphorylierung von leicht zugänglichen 2-Aroylnitrilen darstellen lassen. Diese 1-Aryl-2-cyanovinyl(thio)phosphate weisen entsprechend den bekanntgemachten Patentanmeldungen interessante biologische Eigenschaften auf und können als Insektizide, Akarizide und zum Teil auch als Tickizide angewandt werden.

Substituierte Vinylphosphate sind weiterhin als Ausgangsstoff bei chemischen Synthesen einsetzbar, vgl. z.B.:

F.W. LICHTENTHALER, Chem. Reviews 61, 607 (1961)

V. JÄGER, in HOUBEN-WEYL Bd. 5/2a, S. 179 f (1977)

G. HESSE, ebenda Bd. 6/1d, S. 131 ff (1978)

F. CRAMER, Angew. Chem. 72, 236 (1960)

V.M. CLARK, D.W. HUTCHINSON, A.J. KIRBY u. S.G. WARREN, Angew. Chem. 76, 704 (1964)

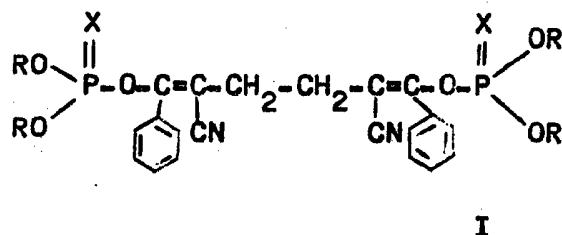
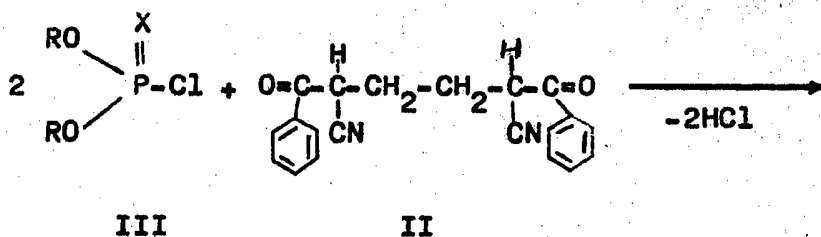
Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen im gleichen Molekül zwei 1-Aryl-2-cyanovinylphosphat-Struktureinheiten auf. Aus diesen Gründen erscheint ein Verfahren zur Herstellung dieser bisher nicht beschriebenen Verbindungsklasse wünschenswert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Herstellung von neuen 1,6-Bis-[dialkoxy(thio)phosphoryloxy]-2,5-dicyano-1,6-diphenylhexadienen(1,5) auf bequeme, ökonomisch vertretbare Weise zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man 2,5-Bis-(benzoyl)-adipinsäuredinitril II mit 2 Äquivalenten eines O,O-Dialkyl(thio)phosphorsäureesterchlorides der allgemeinen Formel III, worin R Alkyl (C_1-C_3) und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, in Gegenwart von mindestens 2 Äquivalenten einer Hilfsbase zur Umsetzung bringt. Bei diesem einfachen, technisch durchführbaren Verfahren entstehen die gewünschten neuartigen symmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel I in guter Ausbeute und relativ hoher Reinheit.



Gegenüber den bekannten technischen Lösungen zur Herstellung von Hexadienen-(1,5) durch WURTZ-Synthese benötigt das erfindungsgemäße Verfahren keine starken luft- und feuchtigkeitsempfindlichen bzw. zur Selbstentzündung neigenden Basen.

Die verwendete Ausgangsverbindung II kann beispielsweise durch Esterkondensation von Adiponitril mit Benzoessäure-methyl- oder ethylester in Anwesenheit basischer Kondensationsmittel leicht hergestellt werden.

Die O,O-Dialkyl(thio)phosphorsäureesterchloride III sind nach an sich bekannten Methoden erhältlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen zweckmäßigerweise in organischen Lösungs- und Verdünnungsmitteln unter Anwendung organischer oder anorganischer Protonenakzeptoren vorgenommen. In der Regel wird die Umsetzung im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C unter Normaldruck durchgeführt, wobei jedoch auch Unter- bzw. Überschreitungen dieser Werte möglich sind. Es ist empfehlenswert, das O,O-Dialkyl(thio)phosphorsäureesterchlorid III in leichtem molarem Überschuß einzusetzen (beispielsweise 2,2 mol III für 1 mol II).

Besonders vorteilhaft ist es, das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung in Aceton als Lösungsmittel mit aufgeschlammtem Kaliumcarbonat als Hilfsbase bei Raumtemperatur durchzuführen und durch Nachrühren bei Rückflußtemperatur die Reaktion zu vervollständigen. Wichtig ist, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eindeutig die zweifach phosphorylierten Hexadiene-(1,5) entstehen und nicht bzw. nicht in nennenswertem Maße die ebenfalls denkbaren Monophosphorylierungsprodukte.

Die Isolierung der 1,6-Bis[dialkoxy(thio)phosphoryloxy]-2,5-dicyano-1,6-diphenylhexadiene-(1,5) der allgemeinen Formel I aus den Reaktionsgemischen erfolgt in der üblichen Weise, beispielsweise durch Verdünnen mit Wasser und Extrahieren

mit Dichlormethan.

Nach eventuellen Reinigungsschritten werden die gewünschten Verbindungen I durch Entfernen des Lösungsmittels in Form kristalliner Rohprodukte erhalten. Sie können durch Umkristallisation leicht weiter gereinigt und mittels üblicher analytischer Methoden charakterisiert werden.

Das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung soll anhand von nachstehenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

1,6-Bis-(dimethoxythiophosphoryloxy)-2,5-dicyano-1,6-diphenylhexadien-(1,5):

31,6 g (0,1 mol) 2,5-Bis-(benzoyl)-adipinsäuredinitril und 32,0 g (0,23 mol) wasserfreies, pulverisiertes Kaliumcarbonat werden in 200 ml absolutem Aceton 15 min. verrührt und unter weiterem Rühren tropfenweise bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 35,0 g (0,22 mol) O,O-Dimethylthiophosphorsäure-esterchlorid in 50 ml abs. Aceton versetzt. Man rührt noch 30 min. bei Raumtemperatur sowie 1-2 Std. unter Rückfluß, nimmt die Reaktionsmischung in 400 ml Dichlormethan auf und extrahiert mit jeweils 400 ml Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser.

Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das mit einer Ausbeute von 30,0 g (53,5 % d. Th.) erhaltene kristalline Rohprodukt liefert nach Umkristallisation aus Tetrachlormethan/Benzin (2:1) farblose Nadeln vom Schmp. 141-143 °C.

$C_{24}H_{26}N_2O_6P_2S_2$ (564,6)

ber.: P 10,97 % S 11,36 %

gef.: P 11,00 % S 11,40 %

IR (KBr-Tablette) $\text{[cm}^{-1}\text{]}$:	C $\equiv$ N	2221	(s)
	C = C	1630	(s)
	P = S	850	(s)
	P-O-C	1045	(s)
	P-O-CH ₃	1185	(m)

Beispiel 2

1,6-Bis-(diethoxythiophosphoryloxy)-2,5-dicyano-1,6-diphenylhexadien-(1,5):

Analog Beispiel 1 werden unter Verwendung von 31,6 g (0,1 mol) 2,5-Bis-(benzoyl)-adipinsäuredinitril, 32,0 g (0,23 mol) wasserfreiem, pulverisiertem Kaliumcarbonat und 41,5 g (0,22 mol) O,O-Diethylthiophosphorsäureesterchlorid etwa 46,0 g (74,1 % d. Th.) eines kristallinen Rohproduktes vom Schmp. 65-76 °C erhalten.

Nach der Umkristallisation aus Tetrachlormethan/Benzin (1:2) liegt die Verbindung in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 81-82 °C vor.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (620,7)

ber.: P 9,98 % S 10,33 %

gef.: P 9,90 % S 10,30 %

IR (KBr-Tablette) $\text{[cm}^{-1}\text{]}$

C $\equiv$ N	2221	(s)
C = C	1637	(s)
P = S	840	(s)
P-O-C	1020	(s)
P-O-C ₂ H ₅	1160	(m)

Beispiel 3

1,6-Bis-(diethoxyphosphoryloxy)-2,5-dicyano-1,6-diphenyl-hexadien-(1,5):

Durch Umsetzung analog Beispiel 1 wird aus 31,6 g (0,1 mol) 2,5-Bis-(benzoyl)-adipinsäuredinitril, 32,0 g (0,23 mol) wasserfreiem, pulverisiertem Kaliumcarbonat und 38,0 g (0,22 mol) O,O-Diethylphosphorsäureesterchlorid ein braunes Öl erhalten, das beim Stehen zu einer Kristallmasse vom Schmp. 63-68 °C erstarrt. Die Ausbeute beträgt 48,4 g (82,2 % d. Th.). Nach der Umkristallisation aus Tetrachlormethan/Benzin (1:2) fällt die Verbindung in Form gelblicher Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 82-86 °C an.

$C_{28}H_{34}N_2O_8P_2$ (588,5)

ber.: N 4,76 % P 10,53 %

gef.: N 4,80 % P 11,30 %

IR (KBr-Tablette) $[cm^{-1}]$

C $\equiv$ N 2219 (S)

C = C 1639 (S)

P = O 1290 (S)

P-O-C 1045 (S)

P-O-C₂H₅ 1165 (S)

¹H-NMR (CDCl₃, δ -Werte in ppm bezogen auf HMDS):

CH₃ 1,13 (t) (12H) (Ethylgruppe)

CH₂ 3,96 (m) (8H) (Ethylgruppe)

CH₂ 2,79 (s) (4H)

7,08-7,73 (m) (10H)

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 1,6-Bis- $\overline{\text{dialkoxy(thio)phosphoryloxy}}$ -2,5-dicyano-1,6-diphenyl-hexadienen(1,5) der allgemeinen Formel I, worin R Alkyl (C_1 bis C_3) und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß 2,5-Bis-(benzoyl)-adipinsäuredinitril II mit 2 Äquivalenten eines O,O-Dialkyl(thio)phosphorsäureesterchloride der allgemeinen Formel III, worin R und X die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von mindestens 2 Äquivalenten einer Hilfsbase gegebenenfalls in einem Lösungs-/Verdünnungsmittel umgesetzt wird.

