



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 136 A1**4(51) **C 07 F 9/141**  
**C 07 F 9/146****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 07 F / 266 001 0 | (22) | 06.08.84 | (44) | 11.09.85 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

(71) Pädagogische Hochschule, 4020 Halle (Saale), Kröllwitzer Straße 44, DD

(72) Andrä, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Stollberg, Dagmar, Dipl.-Päd.; Gloede, Jörg, Dr. sc. nat., DD

---

**(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Benzo-1,3,2-oxathiaphospholenen**

---

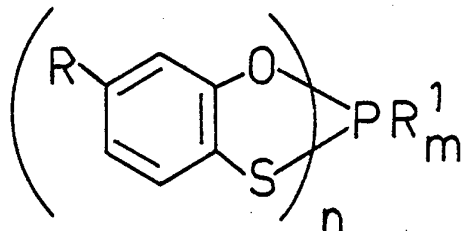
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Benzo-1,3,2-oxathiaphospholenen der allgemeinen Formel I, in der R für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy; R<sup>1</sup> für Halogen, Alkoxy, Phenoxy, Phenylthio, gegebenenfalls am Phenylkern durch Halogen oder Donatoren ein- oder mehrfach substituiert, Amino, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl ein- oder zweifach substituiert; n für 1 oder 2 und m für 1 oder 3 steht. Ziel der Erfindung ist es, neue Benzo-1,3,2-oxathiaphospholene auf einfache Weise herzustellen. Erfindungsgemäß werden Benz-1ol-2-thiole mit Phosphorhalogeniden zu Benzo-1,3,2-oxathiaphosphorhalogeniden umgesetzt, aus denen mit Alkoholen, Phenolen, Thiophenol, primären oder sekundären Aminen Benzo-1,3,2-oxathiaphospholene erhalten werden. Diese Verbindungen sind als Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel, für die Waschmittelindustrie und als Flammenschutzmittel einsetzbar.

# Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von neuen Benzo - 1, 3, 2 - oxathia-  
phospholenen

## Anwendungsgebiete der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen  
Benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholenen der allgemeinen  
Formel I



in welcher

- R für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy;
- R<sup>1</sup> für Halogen, Alkoxy, Phenoxy, Phenylthio, gegebenenfalls am Phenylkern durch Halogen oder Donatoren ein- oder mehrfach substituiert, eine Aminogruppe, gegebenenfalls durch Alkyl - oder Aryl - ein- oder zweifach substituiert;
- n für 1 oder 2;
- m für 1 oder 3 steht, die als anorganische Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel, für die Waschmittelindustrie und als Flammenschutzmittel von Bedeutung sind.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach bekannten Verfahren werden Benzo - 1, 3, 2 - dioxaphospholene bzw. Benzo - 1, 3, 2 - dithiaphospholene dadurch erhalten, daß Phosphorhalogenide mit Brenzcatechin bzw. o-Benzendithiolen umgesetzt werden.

( L. ANSCHÜTZ, W. BROECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 61 (1928) 1264; D.B. DENNEY, D.Z. DENNEY, L.-T. LIU, Phosphorus and Sulfur 13 (1982) 243; Pat. USA Nr. 3632690 (1967) )

Substituierte Benzo - 2 - chlor - 1, 3, 2 - oxathiaphospholene werden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von substituiertem o-Mercaptophenol mit Phosphortrichlorid hergestellt. ( Pat. USA Nr. 3661841 (1972) ) Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Reaktionstemperatur durch das Lösungsmittel Diethylether auf 307,8 K beschränkt ist und die Reaktion dadurch 13 bis 14 Stunden dauert.

Nachteil der bekannten Verfahren ist, daß Benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholene der allgemeinen Formel I dadurch nicht zugänglich sind.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von neuen Benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholenen auf einfache Weise.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

Erfindergemäß werden neue Benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholene der allgemeinen Formel I erhalten, indem Benz - 1 ol. - 2 thiole der allgemeinen Formel II, in der R die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, mit Phosphorhalogeniden zu Benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphosphor (III) oder (V) halogeniden der allgemeinen Formel Ia, in der X für Halogen steht, umgesetzt werden, aus denen mit Alkoholen, Phenolen, Thiophenol, primären oder sekundären Aminen in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel,

wie z. B. Benzen, bei Gegenwart von Protonenakzeptoren die Benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholene der allgemeinen Formel Ib, in der R<sup>1</sup> die Bedeutung wie in Formel I außer Halogen hat, erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die Gleichung 1 veranschaulicht.

### Anwendungsbeispiele

#### Beispiel 1

##### 2 - Chlor - benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholen

Zu 12,2 g (88,5 mmol) Phosphortrichlorid werden 7,4 g (59 mmol) o-Mercaptophenol langsam unter Rühren zugetropft. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird im Argonstrom ausgetrieben. Es wird solange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Anschließend wird im Vakuum destilliert. Das 2 - Chlor - benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholen geht bei 133,3 Pa von 348 - 349 K als farblose Flüssigkeit über. Die Verbindung ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Benzen, Methanol, Methylenchlorid, THF gut löslich.

Ausbeute 4,5 g = 48,5 % der Theorie (bezogen auf  
o-Mercaptophenol)

Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSPCL Mol. Gew. 190,6

#### Beispiel 2

##### 2 - Phenylthio - benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholen

3,5 g (31,6 mmol) Thiophenol und 3,2 g (31,6 mmol) Triethylamin werden in Benzen gelöst. Dazu tropft man unter Rühren 7,4 g (31,6 mmol) 2 - Brom - benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholen, ebenfalls gelöst in Benzen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Triethylaminhydrobromid abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert.

Das 2 - Phenylthio - benzo - 1, 3, 2 - oxathiaphospholen destilliert bei 26,6 Pa von 430 - 432 K als farblose Flüssigkeit über. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Benzen, Methanol, Methylenchlorid und THF gut löslich.

Ausbeute 3,9 g = 46,8 % der Theorie

Summenformel  $C_{12}H_9OS_2P$  Mol. Gew. 264,3

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von neuen Benzo - 1, 3, 2 - oxathia-  
phospholenen der allgemeinen Formel I, in der für R Wasser-  
stoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy; R<sup>1</sup> für Halogen, Alkoxy, Phenoxy,  
gegebenenfalls am Phenylkern durch Halogen oder Donatoren ein-  
oder mehrfach, eine Aminogruppe, gegebenenfalls durch Alkyl  
oder Aryl ein- oder zweifach substituiert; n für 1 oder 2; m für  
1 oder 3 steht, gekennzeichnet dadurch, daß Benz - 1 ol -  
2 thiole der allgemeinen Formel II, in der R die gleiche Be-  
deutung wie in Formel I hat, mit Phosphorhalogeniden zu Benzo -  
1, 3, 2 - oxathiaphosphor (III) oder (V) halogeniden der allge-  
meinen Formel Ia, in der X für Halogen steht, umgesetzt werden,  
aus denen mit Alkoholen, Phenolen, Thiophenol, primären oder  
sekundären Aminen in einem wasserfreien organischen Lösungs-  
mittel, bei Gegenwart von Protonenakzeptoren, die Benzo -  
1, 3, 2 - oxathiaphospholene der allgemeinen Formel Ib in der  
R<sup>1</sup> die Bedeutung wie in Formel I außer Halogen hat, erhalten  
werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

