



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

201 307

Int.Cl.³

3(51) C 07 F 9/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F/ 2343 675

(22) 27.10.81

(44) 13.07.83

(71) siehe (72)

(72) STEINBACH, JOERG, DIPL.-CHEM.; HERRMANN, ECKHARD, DOZ.DR.SC.NAT.DIPL.-ING.;
RIESEL, LOTHAR, PROF.DR.SC.NAT.DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) TU DRESDEN, DIREKTORAT FUER FORSCH., BFSN, 8027 DRESDEN, MOMMSENSTRASSE 13

(54) VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON SAEUREAMIDEN DES TETRAKOORDINIERTEN PHOSPHORS

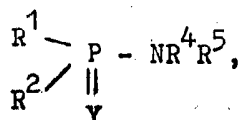
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1R^2P(Y)-NR^4R^5$. Derartige Verbindungen finden in weiten Bereichen der Volkswirtschaft und Medizin Verwendung. Ziel der Erfindung ist es, eine ökonomisch günstige Synthese einer großen Palette der Titelverbindungen unter schonenden Bedingungen zu ermöglichen. Die Darstellung der Verbindungen gelingt durch direkte Umsetzung von dreibindigen Phosphorverbindungen, $R^1(R^2)(R^3Y)P$, Aminen, R^4R^5NH , und Polyhalogenkohlenwasserstoffen in hohen Ausbeuten.

234367 5

Verfahren zur Darstellung von Säureamiden des tetrakoordinierten Phosphors

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Säureamiden des tetrakoordinierten Phosphors der allgemeinen Formel



wobei R^1, R^2 = beliebige organische Reste, z.B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Ringsysteme, Diarylamid-, Dialkylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen,

R^4, R^5 = Alkyl-, Arylreste, verschiedene Ringsysteme und Wasserstoff,

Y = O, S sein können.

Derartige Verbindungen finden auf dem Gebiet der Biologie, Medizin, Land- und Forstwirtschaft und in der Industrie als Fungizide, Herbizide, Insektizide, Akarizide, Nematozide, Pflanzenwachstumsregulatoren, Medikamente, Flammenschutzmittel und Zwischenprodukte in der chemischen Industrie Verwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verbindungen der genannten Formel wurden bisher hergestellt:

1. durch Umsetzung von phosphororganischen Chloriden der Phosphor-, Phosphon- bzw. Phosphinsäure mit Aminen
(A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem., 326, 1903, 129-258),

2. durch Umsetzung von Verbindungen, die eine P-H-Bindung enthalten, mit Tetrachlormethan und Aminen
(F.R. Atherton, H.T. Openshaw, A.R. Todd; J.chem.Soc., 1945, 660),
3. durch Umsetzung von Phosphorsäurediestern, Phosphonsäuremonoestern und Phosphinsäuren mit Triphenylphosphin, Tetrachlormethan und einem Amin
(Appel, R. und Einig, H.; Z.Anorg.Allg.Chem. 414, 1975, 3, 241-46),
4. durch Aminolyse von Phosphorsäureestern
(Ramirez, F., Okazaki, H. und Marezek, I.F.; Syntheses 1975, 10, 637-638),
5. durch Einwirkung von N-Halogenaminen auf Trialkylphosphite
(Gaydon, Emilie; Pfeiffer, Gilbert; Guillemonat, André und Traynard, Jean-Claude; C.R. Acad. Sci., Sér. C 275, 1972, 10, 547-50),
6. durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Trialkoxyphosphazene
(M.I. Kabachnik und V.A. Gilyarov; Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1961, 819).

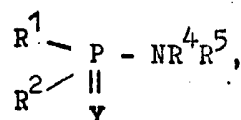
Die Nachteile der genannten Verfahren bestehen vor allem darin, daß die Hydrochloride der eingesetzten Amine äquimolar entstehen, daß sie schwer zugängliche Ausgangsstoffe benötigen, daß sie mehrstufig sind und/oder das Arbeiten mit Halogenwasserstoffen erfordern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine neue, ökonomisch günstige Synthese einer großen Palette der Titelverbindungen unter schonenden Bedingungen in hohen Ausbeuten zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, in einem Verfahrensschritt die Titelverbindung ohne Entstehung oder Einsatz von Halogenwasserstoff zu erhalten. Es wurde gefunden, daß zur Darstellung von Säureamiden des tetrakoordinierten Phosphors der allgemeinen Formel

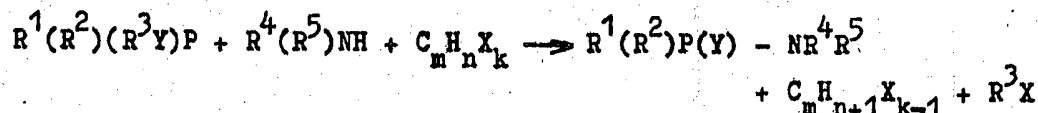


wobei R^1 , R^2 = beliebige organische Reste, z.B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Ringsysteme, Diarylamid-, Dialkylamid-

und/oder Alkylarylamidgruppen, R^4, R^5 = Alkyl-, Arylreste, verschiedene Ringsysteme und Wasserstoff, $Y = O, S$ sein können, durch direkte Umsetzung von dreibindigen Phosphorverbindungen, $R^1(R^2)(R^3Y)P$, wobei R^3 = Alkylgruppe ist, Aminen, $R^4(R^5)NH$, und Polyhalogenkohlenwasserstoffen, $C_mH_nX_k$, wobei X = Halogen ist, z.B. Tetrachlormethan, mit oder ohne Lösungsmittel, z.B. Dioxan, in einem Schritt erhalten werden.

Neben dem Zielprodukt werden dabei zusätzlich zwei verschiedene Halogenkohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform und ein Alkylhalogenid, erhalten.

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



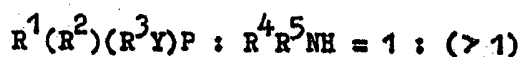
Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende entscheidenden Vorzüge auf:

1. Es können leicht zugängliche Ausgangsprodukte eingesetzt werden.
2. Das Verfahren ist auf eine große Palette von Verbindungen anwendbar.
3. Es entstehen keine die Umwelt belastenden und korrosionsfördernden Halogenwasserstoffe; sie werden auch nicht für die Umsetzung benötigt.
4. Bei Verwendung von Tetrachlormethan als Polyhalogenkohlenwasserstoff entstehen als wertvolles Nebenprodukt Chloroform und ein Alkylchlorid.
5. Die Umsetzung erfolgt in einem einzigen Verfahrensschritt.
6. Es werden hohe Ausbeuten erzielt.

Ausführungsbeispiele

Die Darstellung der Zielverbindungen erfolgt nach folgender allgemeiner Vorschrift:

Zu einem Gemisch im Molverhältnis



wird unter ständigem Rühren eine zur dreibindigen Phosphorverbindung mindestens äquimolare Menge eines Polyhalogenkohlenwasserstoffes, meist Tetrachlormethan, langsam zugetropft. Die Reaktion kann sowohl mit, als auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Zur Beschleunigung der Reaktion kann bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden.

Bei Verwendung absolut wasserfreier Ausgangsverbindungen ist außer der Entfernung der Halogenkohlenwasserstoffe keine weitere Reinigungsoperation erforderlich.

Beispiel 1

Darstellung von N-Benzyl-phosphorsäurediethylesteramid

Zu einem Gemisch, bestehend aus 0,03 mol Phosphorigsäuretriethylester, $(C_2H_5O)_3P$, und 0,09 mol wasserfreiem Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$, wird unter ständigem Rühren 0,03 mol Tetrachlormethan, CCl_4 , bei einer Temperatur von 45 bis 50 °C im Verlaufe von 30 Minuten zugetropft. Anschließend läßt man zwei Stunden nachrühren.

Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum folgt, daß sich das Zielprodukt zu 82 % gebildet hat.

Beispiel 2

Darstellung von Phosphorsäurediethylesteranilid

Zu einem Gemisch, bestehend aus 0,05 mol Phosphorigsäuretriethylester, $(C_2H_5O)_3P$, und 0,075 mol sorgfältig getrocknetem Anilin, $C_6H_5NH_2$, wird unter ständigem Rühren 0,05 mol Tetrachlormethan, CCl_4 , bei einer Temperatur von 45 - 50 °C im Verlaufe von 30 Minuten zugetropft. Anschließend wird zwei Stunden nachgerührt.

Das Phosphorsäurediethylesteranilid bildet sich zu 90 %.

Beispiel 3

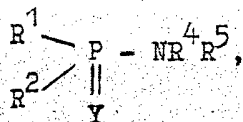
Darstellung von N-Butyl-phosphorsäurediethylesteramid

Zu einem Gemisch, bestehend aus 0,05 mol Triethylphosphit, $(C_2H_5O)_3P$, und 0,1 mol wasserfreiem n-Butylamin, $C_4H_9NH_2$, wird unter ständigem Rühren 0,05 mol Tetrachlormethan, CCl_4 , bei einer Temperatur von 45 - 50 °C im Verlaufe von 30 Minuten zugetropft. Anschließend läßt man zwei Stunden nachrühren.

Die Ausbeute beträgt 91 %.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Darstellung von Säureamiden des tetrakoordinierten Phosphors der allgemeinen Formel



wobei R^1, R^2 = beliebige organische Reste, z.B. Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aroxy-, Arylthio-, Ringsysteme, Diarylamid-, Dialkylamid- und/oder Alkylarylamidgruppen,

R^4, R^5 = Alkyl-, Arylreste, verschiedene Ringsysteme und Wasserstoff,

Y = O, S sein können,

gekennzeichnet dadurch, daß Verbindungen des dreibindigen Phosphors, $R^1(R^2)(R^3\text{Y})\text{P}$, wobei R^3 = Alkylgruppen sein können, und Amine, $R^4R^5\text{NH}$, mit einem Polyhalogenkohlenwasserstoff mit oder ohne Lösungsmittel umgesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Polyhalogenkohlenwasserstoff vorwiegend Tetrachlormethan eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in einem Lösungsmittel, z.B. Dioxan, durchgeführt wird.