

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 239 797 A1

4(51) C 07 F 9/44
C 07 F 9/24
C 07 F 9/17

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

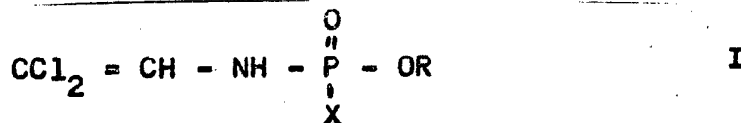
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP.C 07 F / 279 063 0	(22)	29.07.85	(44)	08.10.86
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD				
(72)	Teichmann, Herbert, Dr. sc. nat.; Schnell, Michael, Dr. rer. nat.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat.; Grimmer, Falko, Dr. rer. nat., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von neuen O-Alkyl-N-2,2-dichlorvinyl-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramiden				

(57) Die bisher nicht bekannten Titelverbindungen sind erfindungsgemäß einfach darstellbar durch Reaktion von O-Alkyl-N-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramiden oder deren Chlorsubstitutionsprodukten, den O-Alkyl-N-(1,2,2,2-tetrachlorethyl)-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramiden, durch Reaktion mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure. Die Ausgangsverbindungen sind entweder literaturbekannt oder analog leicht zugänglich. Die Titelverbindungen besitzen insektizide und akarizide Eigenschaften und sind als Schädlingsbekämpfungsmittel geeignet.

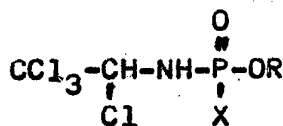
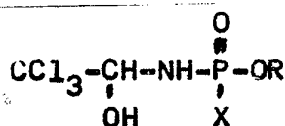
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen 0-Alkyl-N-2,2-dichlor-vinyl-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramiden der allgemeinen Formel I,



in der

R Methyl oder Ethyl und X Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Methylthio bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß man 0-Alkyl-N-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramide der Formel II oder deren Chlorsubstitutionsprodukte, 0-Alkyl-N-(1,2,2,2-tetrachlorethyl)-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramide, der Formel III,

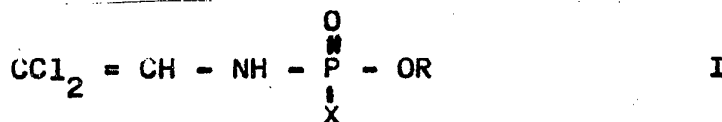


worin R und X die obengenannten Bedeutungen besitzen, mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure, gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, bei einer Temperatur zwischen 10 und 80°C zur Reaktion bringt.

- Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als organisches Lösungsmittel Diethylether, Benzen, Toluol oder Essigsäure verwendet wird.
- Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zinkstaub gegebenenfalls im Überschuß eingesetzt wird.
- Verfahren gemäß Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung zwischen 20 und 30°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bisher unbekannten 0-Alkyl-N-2,2-dichlorvinyl-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramiden der allgemeinen Formel I,

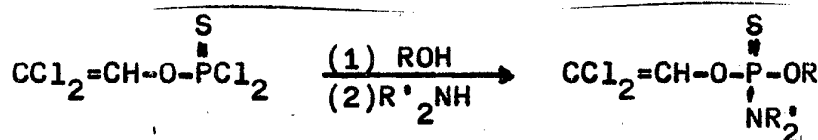


in der

R Methyl oder Ethyl und X Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Methylthio bedeuten, die insektizide und akarizide Wirkung besitzen und als Schädlingsbekämpfungsmittel geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus DE-OS 2133200 und 2202855 ist bereits bekannt, daß 0-Alkyl-0,2,2-dichlorvinyl-thiophosphorsäureesteramide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen. Diese Verbindungen lassen sich durch sukzessive Einwirkung von Alkoholen und Aminen auf 0,2,2-Dichlorvinyl-thiophosphorsäureesterdichloride gemäß dem Schema



herstellen. Im Gegensatz dazu sind die damit isomeren Titelverbindungen nicht analog zugänglich.

Weiterhin ist bekannt, daß die durch Anlagerung von Carbonsäureamiden an Chloral entstehenden Addukte mit Zink und Essigsäure in N-2,2-Dichlorvinylcarbonsäureamide überführt werden können. Die Durchführbarkeit dieser Reaktion blieb jedoch

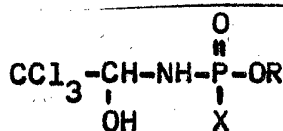
auf den Einsatz von N-(1-Hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-carbonsäureamiden beschränkt (Ž. org. Chim. 1972; Chim. Atsetilena, 3. Tr. Vses. Konf. 1968, 79, Verlag Nauka, Moskau 1972; Ž. obsč. Chim. 1974 348).

Ziel der Erfindung

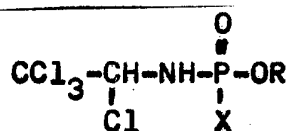
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung bisher unbekannter O-Alkyl-N-2,2-dichlorvinyl-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramide zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, indem man erfindungsgemäß O-Alkyl-N-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)- (thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramide der Formel II (Variante A) bzw. deren Chlorsubstitutionsprodukte, die O-Alkyl-N-(1,2,2,2-tetrachlorethyl)-(thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramide, der Formel III (Variante B),



II



III

worin R und X die obengenannten Bedeutungen besitzen, mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure, gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, bei einer Temperatur zwischen 10 und 80°C zur Umsetzung bringt.

Die Reaktion ist insofern überraschend, als Amidbindungen der (Thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramide im allgemeinen wesentlich säureempfindlicher sind als die der Carbonsäureamide. Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Benzen, Toluol oder Essigsäure durchgeführt. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen zwischen +10 und +80°C, vorzugsweise zwischen 20 und 30°C. Da die Reaktion exotherm verläuft, ist gegebenenfalls Außenkühlung erforderlich. Bei Verwendung von II (Variante A) sind mindestens äquimolare Mengen Essigsäure nötig, im Falle von III (Variante B) genügen katalytische Mengen.

Der Zinkstaub wird in äquimolaren Mengen oder in bis zu 100% Überschuß eingesetzt; das daraus entstehende Zinkchlorid kann nach beendeter Reaktion durch einfaches Ausschütteln mit Wasser entfernt werden.

Die nach Aufarbeitung erhaltenen Verbindungen I fallen als Öle an, die gewöhnlich rasch kristallisieren und sich leicht analysenrein erhalten lassen.

Die als Ausgangsprodukte benötigten (Thio)phosphorsäure- bzw. -phosphonsäureesteramide der Formel II bzw. III sind z. T. in der Literatur beschrieben (DD-WP 137 839; DE-AS 1052 984 und Ž. obsč. Chim. 1968, 2778) oder können analog hergestellt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

O,S-Dimethyl-N-2,2-dichlorvinylthiophosphorsäureamid (Variante A)

Zu einer Lösung von 28,9 g (0,1 mol) O,S-Dimethyl-N-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-thiophosphorsäureamid in 30 ml Essigsäure gibt man bei 25 bis 30°C unter Rühren und Kühlen portionsweise 13,1 g (0,2 mol) Zinkstaub. Man rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur, gibt anschließend 100 ml Diethylether zu, schüttelt dreimal mit je 20 ml Wasser aus, neutralisiert die Etherphase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Es verbleiben 10,5 g (44% d. Th.) eines leicht gelben Öles, $n_D^{25} = 1,5450$. $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton) : $\delta = 29,7$ ppm. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : CH $\delta = 6,54$ ppm (dd), $^3\text{J}_{\text{HCNH}} = 12,0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HCNP}} = 8,0$ Hz.

Beispiel 2

O-Ethyl-N-(2,2-dichlorvinyl)-ethanphosphonsäureamid (Variante B)

Eine Lösung von 30,3 g (0,1 mol) O-Ethyl-N-(1,2,2,2-tetrachlorethyl)-ethanphosphonsäureamid in 100 ml Diethylether wird mit 1 ml Essigsäure versetzt und dann analog Beispiel 1 mit 9,8 g (0,15 mol) Zinkstaub bei 20 bis 25°C umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie in Beispiel 1 angegeben, aber ohne weiteren Lösungsmittelzusatz. Man erhält 17,8 g (77% d. Th.) kristallines Produkt; nach Umkristallisieren aus Benzen/Hexan Fp. 84 bis 89°C. $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton) : $\delta = 31,0$ ppm. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : CH $\delta = 6,57$ ppm (dd), $^3\text{J}_{\text{HCNH}} = 12,0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HCNP}} = 7,8$ Hz.

Beispiele 3 bis 9

Weitere analog hergestellte Verbindungen der Formel I sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Dargestellte Verbindungen der Formel I

R	X	Variante	Ausb. (%)	Fp. (°C)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm; Aceton)
CH ₃	OCH ₃	B	59	50–58	3,8
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	B	75	51–62	1,2
CH ₃	SCH ₃	A	44	Öl	29,7
CH ₃	SCH ₃	B	91	35–42	29,3
C ₂ H ₅	SCH ₃	B	82	61–67	27,2
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	B	77	84–89	31,0
CH ₃	CH ₃	B	59	Öl	30,0