



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 236 932 A5

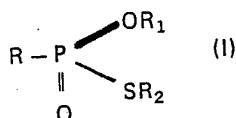
4(51) C 07 F 9/40

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 F / 280 564 7	(22)	12.09.85	(44)	25.06.86
(31)	8414319	(32)	14.09.84	(33)	FR

(71) siehe (73)
 (72) Brochard, Jean-Michel, FR; Gough, Stanley, Th. D., GB
 (73) Rhone-Poulenc Agrochimie, 14-20, rue Pierre Baizet, 69009 Lyon, FR

(54) Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes-alkyl)-alkylphosphonothioaten(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes alkyl)-alkylphosphonothioaten der Formel I beschrieben,

wobei R und R₁ C₁₋₈-Alkyl und R₂ α -verzweigtes C₃₋₈-Alkyl sind, in dem ein O-Alkyl-alkylphosphonsäure-halogenid mit einem Alkylmercaptan der Formel HSR₂ in einem organischen Medium in Gegenwart eines Säureakzeptors und einer geringen Menge einer Hilfsbase umgesetzt werden. Dieses Verfahren kann als letzte Stufe eines Gesamtverfahrens zur Herstellung von insektiziden und nematiziden Produkten angewendet werden. Formel I



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 236 932 A5

4(51) C 07 F 9/40

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F / 280 564 7
(31) 8414319

(22) 12.09.85
(32) 14.09.84

(44) 25.06.86
(33) FR

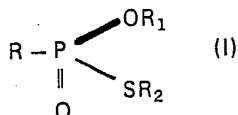
(71) siehe (73)

(72) Brochard, Jean-Michel, FR; Gough, Stanley, Th. D., GB

(73) Rhone-Poulenc Agrochimie, 14-20, rue Pierre Baizet, 69009 Lyon, FR

(54) Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes-alkyl)-alkylphosphonothioaten

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes alkyl)-alkylphosphonothioaten der Formel I beschrieben,

wobei R und R₁ C₁₋₈-Alkyl undR₂ α -verzweigtes C₃₋₈-Alkyl

sind, in dem ein O-Alkyl-alkylphosphonsäure-halogenid mit einem Alkylmercaptan der Formel HSR₂ in einem organischen Medium in Gegenwart eines Säureakzeptors und einer geringen Menge einer Hilfsbase umgesetzt werden. Dieses Verfahren kann als letzte Stufe eines Gesamtverfahrens zur Herstellung von insektiziden und nematiziden Produkten angewendet werden. Formel I

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Zur PS Nr. 236.932

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges. z. Pat.Ges.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes alkyl)-alkylphosphonothioaten der Formel I:



in der bedeuten:

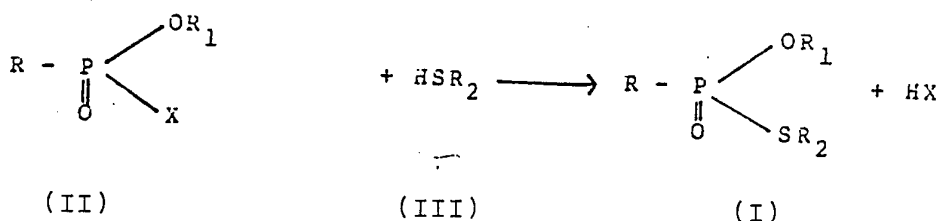
R C₁₋₈-Alkyl,

R₁ C₁₋₈-Alkyl,

R₂ α -verzweigtes C₃₋₈-Alkyl,

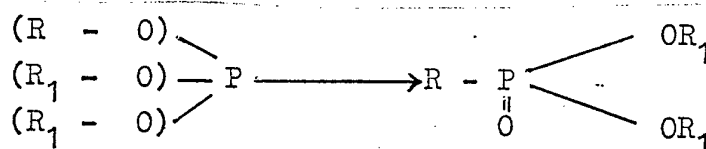
gekennzeichnet durch

die Umsetzung eines O-Alkyl-alkylphosphonsäure-halogenids mit einem α -verzweigten Alkylmercaptan gemäß folgendem Schema:

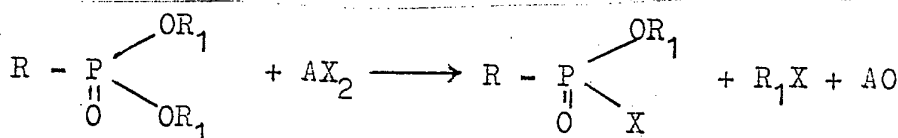


- wobei R, R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung haben und X Halogen ist, in einem organischen Medium in Gegenwart eines Säureakzeptors und einer geringen Menge einer Hilfsbase.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Verbindung der Formel II verwendet wird, in der R und R₁ je ein C₁₋₄-Alkyl ist.
 - Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Verbindung der Formel III verwendet wird, in der R₂ ein tertiäres Alkyl mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen ist.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Verbindung der Formel II verwendet wird, in der X Chlor ist.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Hilfsbase eine vom Säureakzeptor verschiedene Base verwendet wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Säureakzeptor eine organische Base verwendet wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Säureakzeptor Triethylamin verwendet wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Hilfsbase ein Dialkyl- oder Alkylamino-4-pyridin verwendet wird.
 - Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Hilfsbase Dimethylamino-4-pyridin verwendet wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hilfsbase in einer Menge von 0,5 bis 15 Mol-% und vorzugsweise von 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Halogenid, verwendet wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung in einem Überschuß des als Reaktionsteilnehmer verwendeten Alkylmercaptans durchgeführt wird.
 - Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als letzte Stufe eines Gesamtverfahrens, bestehend aus den Stufen:

1. Isomerisierung gemäß folgendem Schema:



2. Halogenierung gemäß folgendem Schema:



wobei X Halogen und vorzugsweise Brom oder Chlor und A SO oder CO ist,

3. Kondensation gemäß Anspruch 1 durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes-alkylphosphonothioaten und die Anwendung dieses Verfahrens als letzte Stufe eines Verfahrens zur Herstellung dieser Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Einige dieser Alkylphosphonothioate sind wegen ihrer interessanten insektiziden und nematiziden Eigenschaften, die sie für den Schutz von Kulturen geeignet machen, bekannt.

Aus der US-PS 4428945 ist die Herstellung derartiger Verbindungen durch Kondensation eines S-(tert-Alkyl)-alkylphosphonothiosäure-halogenids und eines Alkohols in Gegenwart einer Base bekannt. In diesem Verfahren werden Ausbeuten von etwa 70 % erhalten; so ist es möglich, von einem Trialkylphosphit ausgehend die gewünschten Verbindungen in einem Gesamtverfahren mit vier Stufen herzustellen.

Ziel der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen anzugeben, das als letzte Stufe eines dreistufigen Gesamtverfahrens angewendet werden kann und damit das Gesamtverfahren vereinfacht und im großtechnischen Maßstab leichter durchführbar macht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes alkyl)-alkylphosphonothioaten der Formel I



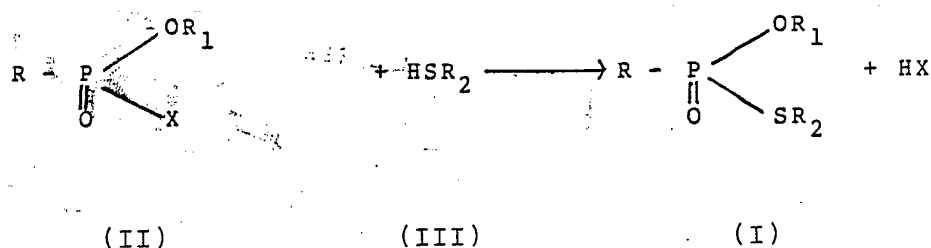
in der bedeuten:

R C₁₋₈-Alkyl und vorzugsweise C₁₋₄-Alkyl,

R₁ C₁₋₈-Alkyl und vorzugsweise C₁₋₄-Alkyl,

R₂ α -verzweigtes C₃₋₈-Alkyl und vorzugsweise tertiäres Alkyl mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen,

ist gekennzeichnet durch die Umsetzung eines O-Alkyl-alkylphosphonsäure-halogenids mit einem α -verzweigten Alkylmercaptan gemäß folgendem Schema:



in der R, R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung haben und X Halogen und vorzugsweise Chlor oder Brom ist, in einem organischen Medium in Gegenwart eines Säureakzeptors und einer geringen Menge einer Hilfsbase.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird günstigerweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C durchgeführt. Im allgemeinen begünstigt eine höhere Temperatur die Ausbeute nicht, weswegen vorzugsweise bei 15 bis 50°C und aus Gründen der Einfachheit bei Raumtemperatur gearbeitet wird.

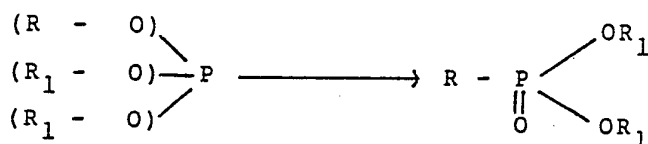
Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Säureakzeptor kann eine starke organische Base, wie ein tertiäres Amin und vorzugsweise ein Trialkylamin, beispielsweise Triethylamin oder Ethyldiisopropylamin, oder ein Pyridin, wie Pyridin oder Dimethylaminopyridin, sein. Diese organische Base wird zweckmäßigerweise in einer praktisch stöchiometrischen Menge verwendet.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Säureakzeptor muß an eine geringe Menge einer Hilfsbase gebunden sein. Die Hilfsbase, die in einer Menge von 0,5 bis 15 und vorzugsweise von 1 bis 10 Mol-% verwendet wird, ist eine organische Base, die vom Säureakzeptor verschieden ist und einen pK_a-Wert aufweist, der zumindest dem des Dimethylaminopyridins entspricht. Zu diesem Zweck kann ein Dialkyl- oder Alkylaminopyridin mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest verwendet werden, insbesondere ist Pyrrolidino-4-pyridin und vorzugsweise Dimethylamino-4-pyridin geeignet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren geeignete organische Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, die gegebenenfalls chloriert sind, wie Methylenchlorid, Ketone, wie Butan-2-on, und aromatische Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol oder Xylol.

Vorzugsweise und aus Gründen der Einfachheit wird die erfindungsgemäße Umsetzung in einem Überschuß des als Reaktionsbestandteils verwendeten Alkylmercaptans durchgeführt, das außerdem als Lösungsmittel dient. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil einer bedeutenden Ausbeute; für diese Art von Reaktionen sind die Ausbeuten der bekannten Verfahren gering und für die Industrie nicht interessant. Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung von O-Alkyl-S-(α -verzweigtes alkyl)-alkylphosphonothioaten aus einem Trialkylphosphit in einem vereinfachten, dreistufigen Verfahren angewendet werden, wobei die beiden ersten Stufen an sich bekannt sind, und zwar:

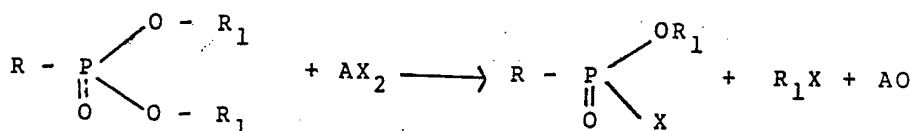
1. Isomerisierung eines Trialkylphosphits zu 0,0-Dialkyl-alkylphosphonat gemäß folgendem Schema:



wobei R und R₁ gleich oder verschieden und C₁₋₄-Alkyl sind.

Diese Umsetzung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Erhitzen auf eine Temperatur von 150 bis 210°C unter Stickstoff und in Gegenwart von Jod oder Alkyljodid.

2. Halogenierung des 0,0-Dialkyl-alkylphosphonats gemäß folgendem Schema:



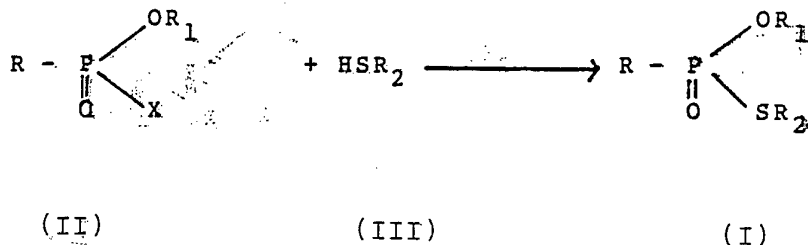
wobei

— R und R₁ die oben angegebene Bedeutung haben,

— AX₂ ein Halogenierungsmittel ist, in dem X Halogen und vorzugsweise Chlor oder Brom und A SO oder CO ist.

Diese Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von 40 bis 150°C in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines vorzugsweise stickstoffhaltigen Katalysators, wie beispielsweise eines tertiären Amins oder N,N-Dialkylamids und insbesondere von Dimethylformamid, gegebenenfalls unter Druck.

3. Kondensation (erfindungsgemäß):



unter den oben angegebenen Bedingungen.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, Endprodukte in einer Gesamtausbeute zu geben, die für den großtechnischen Maßstab zufriedenstellend sind. Deshalb ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in diesem Gesamtverfahren ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die Ausführungsbeispiele erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Herstellung von O-Ethyl-S-(tert-butyl)-ethylphosphonothioat

In einen 1 l fassenden Reaktor werden 270 g (3 mol) tert-Butylmercaptan auf einmal mit 154,5 g (1 mol) O-Ethyl-ethylphosphonothiosäure-chlorid und 3,3 g (0,03 mol) Dimethylaminopyridin versetzt. Dann werden langsam im Verlauf von etwa 1 h 121,2 g (1,2 mol) Triethylamin zugegeben, wobei auf eine Temperatur von 0 bis 20°C abgekühlt wird. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch etwa 4 h bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollständig (Ausbeute über 95%).

Das Gemisch wird mit 100 ml 1 N Salzsäure gewaschen, dann wird die wäßrige Phase abdekantiert. Das Gemisch wird noch einmal mit Wasser gewaschen und erneut dekantiert. Die organische Phase wird unter vermindertem Druck eingedampft, wobei O-Ethyl-S-(tert-butyl)-ethylphosphonothioat in einer Reinheit von 94% und einer Gesamtausbeute von 80 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Chlorid, erhalten wird.

Das erhaltene Produkt wird durch Gaschromatographie charakterisiert.

Ausführungsbeispiele 2 bis 4

Die Arbeitsweise des Ausführungsbeispiels 1 wird wiederholt, jedoch wird das Triethylamin durch Ethyldiisopropylamin ersetzt, die Katalysatormenge (Dimethylaminopyridin) und/oder die Temperatur und/oder das Lösungsmittel werden verändert. Es wird das gleiche Produkt unter den in der folgenden Tabelle angegebenen Bedingungen und mit den dort angegebenen Ergebnissen erhalten.

Beispiel	Mol-% Katalysator/ Reaktant	Molverhältnis Amin/ Reaktant	Molverhältnis tert-Bu-SH/ Reaktant	Lösungsmittel	Temperatur, °C	Reaktions- dauer, h	Ausbeute, Mol-%
2	10	1	2	CH ₂ Cl ₂	22	72	84
3	1	1,1	2	CH ₂ Cl ₂	46 (Rückfluß)	6	70
4	3	2,2	2	tert-Bu-SH	22	24	78