



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 928

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/ 2479 866

(22) 16.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;

(72) LUTHARDT, HORST, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;PREISS, ALFRED, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
DEUTHER, HELGA;ISSLEIB, KURT, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
NAUMANN, KURT, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) VERFAHREN ZUR ANREICHERUNG DES Z-ISOMEREN IN
E/Z-O,O-DIALKYL-O-(1-PHENYL-2-CHLORVINYL)-PHOSPHORSAEUREESTERGEMISCHEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur photochemischen Isomerisierung von E- zu Z-O, O-Dialkyl-O-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureestern der allgemeinen Formel, in der R Alkyl, R¹ Wasserstoff, Chlor, Brom und n die Zahlen 1 und 2 bedeuten. Formel

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFEID

2172

Verfahren zur Anreicherung des Z-Isomeren in E/Z-0,0-Dialkyl-
0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureestergemischen

Anwendungsgebiet der Erfindung

0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-2-halogenvinyl)-phosphorsäureester werden in der Landwirtschaft als insektizide und akarizide Mittel verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureester können entsprechend der US-PS 2 956 073 durch Reaktionen von Trialkylphosphiten mit ω, ω -Dichloracetophenonen und nach der DD-PS 77 205 durch Umsetzung von ω, ω -Dichloracetophenonen mit Dialkylphosphiten in Gegenwart von Basen synthetisiert werden.

Vinylphosphate kann man auch dadurch herstellen, daß man ein α -Halogenketon mit einem Trialkylphosphit umsetzt (Perkow-Reaktion).

Die Verwendung von Dialkylphosphiten ist gegenüber der Verwendung von Trialkylphosphiten von Vorteil, weil Dialkylphosphite leichter und ökonomisch günstiger verfügbar sind.

Außerdem können aus Dialkylphosphiten und ω, ω -Dichloraceto-phenonen Vinylphosphorsäureester mit zwei unterschiedlichen Alkoxygruppen am Phosphor in reiner Form und hohen Ausbeuten synthetisiert werden.

Die Perkow-Reaktion liefert in diesen Fällen nur Gemische von 1-Phenyl-2-chlorvinyl-phosphorsäureestern mit unterschiedlichen Alkylgruppen am Phosphatrest.

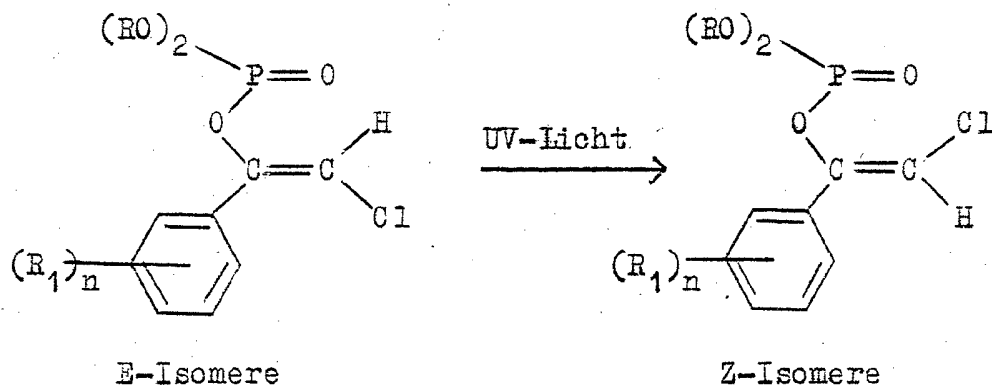
Ein Nachteil der beschriebenen bekannten Verfahren besteht weiterhin darin, daß die resultierenden E/Z-Isomerengemische einen hohen Anteil des insektizid unwirksamen bzw. schwach wirksamen E-Isomeren enthalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Anreicherung des Z-Isomeren in E/Z-Isomerengemischen von O,O-Dialkyl-O-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureestern zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß durch photochemische Isomerisierung das E-Isomere von O,O-Dialkyl-O-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureestern in das Z-Isomere umgewandelt werden kann.



In der allgemeinen Formel bedeuten R Alkyl ($C_1 - C_6$),
R₁ Wasserstoff, Chlor, Brom und n die Zahlen 1 und 2.

Die 2-Chlorvinylphosphorsäureester werden gewöhnlich als Gemische der geometrischen Isomeren erhalten, d. h. einem Isomeren, in dem die Phosphatgruppe und Chlor cis-Stellung (Z-Isomere), und einem Isomeren, in dem beide Gruppen trans-Stellung einnehmen (E-Isomere).

Je nach Anwendung ist es oftmals erwünscht, die Isomerengemische in einzelne Komponenten aufzutrennen, da sich die Isomeren in ihren Anwendungseigenschaften meist deutlich unterscheiden. Die Auftrennung der Isomerengemische ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, wenn das gewünschte Isomere im Gemisch vorherrscht. Die Dialkylphosphit-Reaktion stellt im Vergleich zur Perkow-Reaktion das ökonomisch günstigere Verfahren dar. Sie liefert jedoch E/Z-Isomerengemische mit einem niedrigen Gehalt des stark insektizid wirksamen Z-Isomeren.

Der Anteil des E-Isomeren in E/Z-0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureestern, welche aus der Dialkylphosphit-Reaktion resultieren, beträgt bei einer Vielzahl von Verbindungen über 85 Prozent. Durch die photochemische Isomerisierung können entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren die E-0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureester in Z-0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureester umgewandelt werden, wodurch das gewünschte Z-Isomere im E/Z-Isomerengemisch stark angereichert wird.

Zur Erhöhung der Ausbeute ist es von Vorteil, die Isomerisierung in Gegenwart von Triplett-Sensibilisatoren vorzunehmen. Als solche Sensibilisatoren eignen sich z. B. Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Benzol.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird an folgenden allgemeinen Beispielen 1 und 2 und in den Tabellen 1 bis 3 näher erläutert.

Beispiel 1:

Herstellung und photochemische Isomerisierung des E/Z-0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureesters

In einen Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer gibt man zu einer Lösung von 0,1 Mol ω, ω -Dichloracetophenon, 100 ml Benzol und 0,11 Mol Diäthylphosphit unter Rühren bei Raumtemperatur 0,11 Mol Triäthylamin. Nach der Zugabe rührt man 2 bis 3 Stunden nach, gießt in 200 ml Wasser, wäscht die sich abscheidende benzolische Lösung mit Wasser aus und trocknet über Natriumsulfat.

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch Vakuumdestillation das E/Z-Isomerengemisch.

Die E/Z-Isomerenanteile werden durch ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der olefinischen Protonen bei einer Konzentration von

$\frac{600 \text{ mmol}}{\text{g CCl}_4}$ ermittelt.

10 g des E/Z-0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureesters werden in 90 g Tetra gelöst und in einem Quarzkolben unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt.

Tabelle 1

Verbindung	Ausbeute (g)	n_D^{25} Kp ₂ (°C)	Bestrah- lungs- zeit (h)	Isomerenverhältnis		1H -NMR-Spektrum (80 MHz, -C=CH-)	
				E	Z	δ_E HMDS (ppm)	δ_Z HMDS (ppm)
1. 0,0-Diäthyl-0- (1-(4-bromphenyl)- 2-chlorvinyl)- phosphorsäureester	32,5 (88 % d.Th.)	1,5373	0	90	10	6,43	6,22
			1	61,6	38,4		
			2	45,7	54,3		
			3	39,5	60,5		
			4	30,3	69,7		
			7	17,0	83,0		
2. 0,0-Diäthyl-0- (1-(3-bromphenyl)- 2-chlorvinyl)- phosphorsäureester	33,5 (94 % d.Th.)	174-177	0	89	11	6,45	6,25
			20	17	83		
3. 0,0-Diäthyl-0- (1-(3-brom-4- chlorphenyl)-2- chlorvinyl)- phosphorsäureester		190-193	0	89	11	6,45	6,32
			20	24	76		

Beispiel 2:

Einfluß von Sensibilisatorzusätzen auf das Endergebnis der photochemischen Isomerisierung

Tabelle 2

0,0-Diäthyl-0-(1-(4-chlorphenyl)-2-chlorvinyl)-phosphorsäure-ester

Substanz	Zusammensetzung (Gew.-%)					E/Z-Anteile	
	C ₆ D ₆	Ac D ₆	B Ph	CCl ₄	HMDS	vor	nach
9	-	-	-	84	7	98/2	53/47
10	2	-	-	82	6	98/2	55/45
10	8	-	-	76	6	98/2	52/48
10	84	-	-	-	6	98/2	57/43
7	84	-	3	-	6	98/2	57/43
9	-	2	-	83	6	98/2	56/44
8	-	7	-	79	6	98/2	52/48
10	-	4	-	80	6	98/2	51/49

Tabelle 3

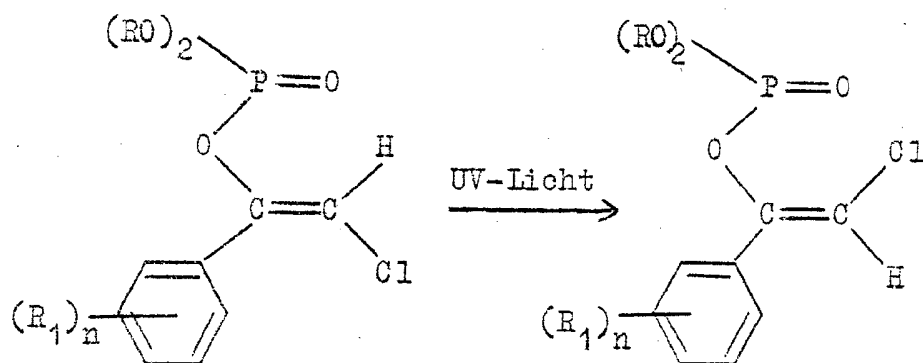
0,0-Diäthyl-0-(1-(4-bromphenyl)-2-chlorvinyl)-phosphorsäure-ester

Substanz	Zusammensetzung (Gew.-%)					E/Z-Anteile	
	C ₆ D ₆	Ac D ₆	B Ph	CCl ₄	HMDS	vor	nach
10	-	-	-	84	6	90/10	16/84
10	3	-	-	81	6	90/10	16/84
10	10	-	-	74	6	90/10	18/82
10	83	-	-	-	7	90/10	24/76
7	83	-	3	-	7	90/10	27/73
10	-	3	-	80	7	90/10	14/86
9	-	8	-	77	6	90/10	19/81

B Ph: Benzophenon

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Anreicherung des Z-Isomeren in E/Z-0,0-Di-alkyl-0-(1-phenyl-2-chlorvinyl)-phosphorsäureestergemischen nach der allgemeinen Gleichung



in der R Alkyl (C₁ - C₆), R₁ Wasserstoff, Chlor, Brom und n die Zahlen 1 und 2 bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß man die Isomerengemische in einem Quarzkolben mit UV-Licht bestrahlt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man zur Erhöhung der Ausbeute bei der photochemischen Isomerisierung Sensibilisatoren, vorzugsweise Aceton, Tetra, Acetophenon, Benzophenon oder Benzol, verwendet.