

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 450

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	151 450	(44)	21.10.81	Int. Cl. ³ 3(51) C 07 F 9/20
(21)	AP C 07 F / 220 499	(22)	16.04.80	
(31)	Sho 54-47192	(32)	19.04.79	(33) JP

(71) siehe (73)

(72) Kishino, Shigeo; Saito, Junichi; Kume, Toyohiko; Isono, Kunihiro, JP

(73) NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K., Tokyo, JP

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Phosphorchloridthiolaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorchloridthiolaten der Formel I durch Umsetzung von Trialkylphosphit der Formel $(R^2O)_3P$ mit Phosphortrichlorid zu Dialkylchlor- und Alkyldichlorphosphit mit anschließender Umsetzung mit einem Sulfenylchlorid der Formel R^1SCl und nachfolgender Umsetzung mit einem Alkohol der Formel R^2OH in Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels oder durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit einem Alkohol der Formel R^2OH in Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels zu Dialkylchlor- und Alkyldichlorphosphit mit anschließender Umsetzung mit einem Sulfenylchlorid der Formel R^1SCl und nachfolgender Umsetzung mit einem Alkohol der Formel R^2OH (wobei die Bedeutung der Reste aus der Beschreibung ersichtlich ist).

- Formel I -

220499-4-

Berlin, den 17.9.1980

AP C 07 F/220 499

57 260 / 11

Verfahren zur Herstellung von Phosphorchloridthiolaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

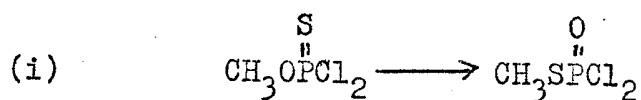
Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung gewisser Phosphorchloridthiolate, die als Ausgangsmaterialien für gewisse organische Phosphatester, die als landwirtschaftliche Chemikalien wertvoll sind, verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorchloridthiolaten wird in der US-PS 3 082 239 beschrieben, in der die folgende Reaktion angegeben wird:

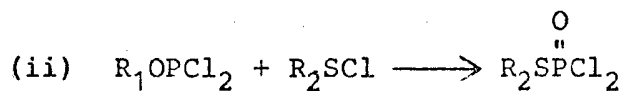


Das für die vorstehende Reaktion erforderliche S-Methylphosphordichloridthiolat kann durch die Umlagerungsreaktion von O-Methylphosphordichloridthiolat gemäß der US-PS 3 337 658 hergestellt werden, wo die folgende Reaktion angegeben wird:



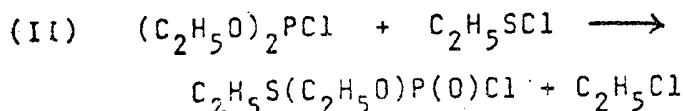
Da es schwierig ist, die Temperatur in der Umlagerungsreaktion einschließlich der Fälle anderer Alkylreste als Methyl zu beherrschen, und da sich 10 % eines Dithioalkyl-S-P(S)Cl₂ als Nebenprodukt gebildet werden, ist dieses Verfahren für die Herstellung von O-Alkyl-S-alkylphosphorchloridthiolaten von hoher Reinheit in großtechnischem Maßstab ungeeignet.

Ferner wurde in der DE-PS 1 159 935 vorgeschlagen, Phosphordichloridthiolate nach der folgenden Reaktion herzustellen:



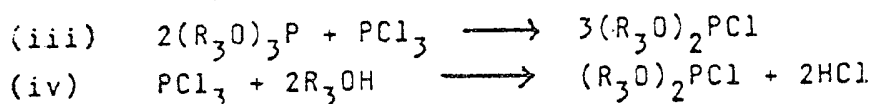
5 Hierin steht R_1 für einen Alkylrest und R_2 für einen Alkylrest. Auch dieses Verfahren ist für die großtechnische Herstellung nicht vorteilhaft, weil es die Isolierung der Alkyldichlorphosphite erfordert.

10 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Phosphorchloridthiolaten wird in Zhur. Obschei Kim. 26, 3381-3384 beschrieben. Hier verläuft die Reaktion wie folgt:



15 Es ist jedoch schwierig, nicht nur das Ausgangsmaterial, Diäthylchlorphosphit, sondern auch andere niedere Dialkylchlorphosphite von hoher Reinheit in hohen Ausbeuten zu erhalten. Um beispielsweise die genannten Dialkylchlorphosphite herzustellen, wurden die folgenden Reaktionen in

20 "Methoden der Organischen Chemie" XII/2 50, 45 angegeben:



Hierin ist R_3 ein Alkylrest.

In der vorstehenden Reaktion (III) werden 0,5 Mol Phosphor-
 25 trichlorid pro Mol Trialkylphosphit verwendet, und bei der Reaktion (IV) werden 2 Mol des Alkohols und 2 Mol eines Dehydrochlorierungsmittels mit 1 Mol Phosphortrichlorid umgesetzt. Bei beiden Syntheseverfahren ist, da das Trialkylphosphit und das Alkyldichlorphosphit (R_3OPCl_2) immer als
 30 Verunreinigungen anwesend sind, die Abtrennung des gewünschten Dialkylchlorphosphits selbst durch Destillation schwierig, da es instabil ist und einen ähnlichen Dampfdruck wie die anderen Komponenten und azeotrope Eigenschaften hat. Die Folge ist eine starke Verminderung der Ausbeute. Insbe-

220499 -3-

17.9.1980

AP C 07 F/220 499

57 260 / 11

sondere reagiert das Trialkylphosphit schnell mit einem Sulfonylchlorid in der anschließenden Reaktion wie folgt:



Das unerwünschte Nebenprodukt $R_4S(R_3O)_2P(O)$ vermindert stark die Reinheit und Ausbeute des gewünschten Endprodukts, des Phosphorchloridthiolats.

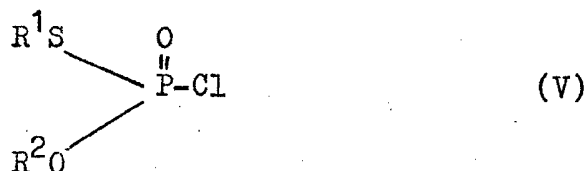
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens für die Herstellung von Phosphorchloridthiolaten, mit dem in großtechnischem Maßstab in guter Ausbeute ein Produkt von hoher Reinheit erhalten wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete, leicht zugängliche Ausgangskomponenten und geeignete Verfahrensbedingungen aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden Phosphorchloridthiolate der allgemeinen Formel



hergestellt,

worin

R^1 für Alkyl, Alkoxyalkyl oder Aryl, das gegebenenfalls mit

220499

~~3a~~⁴

17.9.1980

AP C 07 F/220 499

57 260 / 11

Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist, und
 R^2 für Alkyl steht.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein Trialkylphosphit der allgemeinen Formel



in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, mit
 Phosphortrichlorid zu einem Gemisch eines Dialkylchlor-
 phosphits der allgemeinen Formel



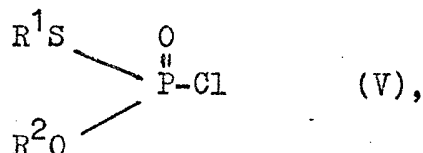
in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, und
 eines Alkyldichlorphosphits der allgemeinen Formel



in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, umsetzt,
 das erhaltene Gemisch mit einem Sulfenylchlorid der
 allgemeinen Formel



in der R^1 die vorstehend genannte Bedeutung hat, zu einem
 Gemisch eines Phosphorchloridthiolats der allgemeinen
 Formel



in der R^1 und R^2 die vorstehend genannten Bedeutungen
 haben, und eines Phosphordichloridthiolats der allge-

meinen Formel



in der R^1 die vorstehend genannte Bedeutung hat, umgesetzt
und das Phosphordichloridthiolat im Gemisch ohne Isolierung
vom Gemisch mit einem Alkohol der allgemeinen
Formel



in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, in
Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels zur Verbindung
der Formel (V) umgesetzt oder

b) Phosphortrichlorid mit einem Alkohol der allgemeinen
Formel



in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, in
Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels zu einem
Gemisch eines Dialkylchlorphosphits der allgemeinen
Formel



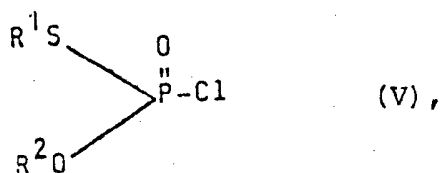
in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, und
eines Alkyldichlorphosphits der allgemeinen Formel



in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, um-
setzt, das erhaltene Gemisch mit einem Sulfenylchlorid
der allgemeinen Formel



in der R^1 die vorstehend genannte Bedeutung hat, zu
einem Gemisch eines Phosphorchloridthiolats der
allgemeinen Formel



in der R^1 und R^2 die vorstehend genannten Bedeutungen
haben, und eines Phosphordichloridthiolats der allgemei-
nen Formel



in der R^1 die vorstehend genannte Bedeutung hat, umgesetzt und das Phosphordichloridthiolat im Gemisch ohne Isolierung vom Gemisch mit einem Alkohol der allgemeinen

5 Formel



in der R^2 die vorstehend genannte Bedeutung hat, in Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels zur Verbindung der Formel (V) umgesetzt.

10

Es wurde somit gefunden, daß ein Gemisch des Alkyldichlorphosphits und des Dialkylchlorphosphits mit äußerst niedrigem Gehalt an Trialkylphosphit entweder durch Umsetzung des Trialkylphosphits der Formel (I) mit vorzugsweise der
 15 0,65- bis 1,5fachen molaren Menge Phosphortrichlorid vorzugsweise im Temperaturbereich von -30° bis 100°C oder durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit vorzugsweise der 1,2- bis 1,82fachen molaren Menge eines Alkohols der Formel (VII) in Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels
 20 (das vorzugsweise eine Base ist, die in äquimolarer Menge zu derjenigen des Alkohols anwesend ist) vorzugsweise im Temperaturbereich von -30° bis 100°C hergestellt werden kann.

25 Es wurde ferner gefunden, daß, wenn das Reaktionsgemisch des Dialkylchlorphosphits der Formel (II) und des Alkyldichlorphosphits der Formel (III) mit einem Sulfenylchlorid der Formel (IV) umgesetzt wird, bis die orange bis rötlich orange Farbe des Sulfenylchlorids verschwindet, das Dialkyl-
 30 chlorphosphit und das Alkyldichlorphosphit im wesentlichen quantitativ zum gewünschten Phosphorchloridthiolat der Formel (V) bzw. zum Phosphordichloridthiolat der Formel (VI) umgewandelt werden und die Bildung von Nebenprodukten stark unterdrückt wird.

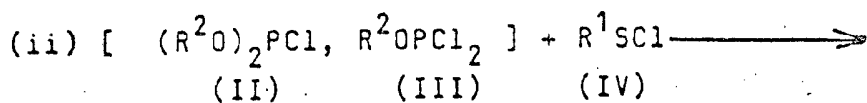
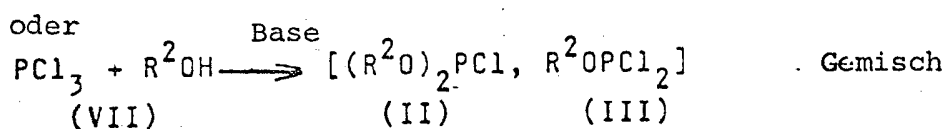
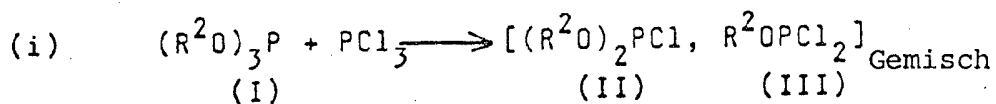
35

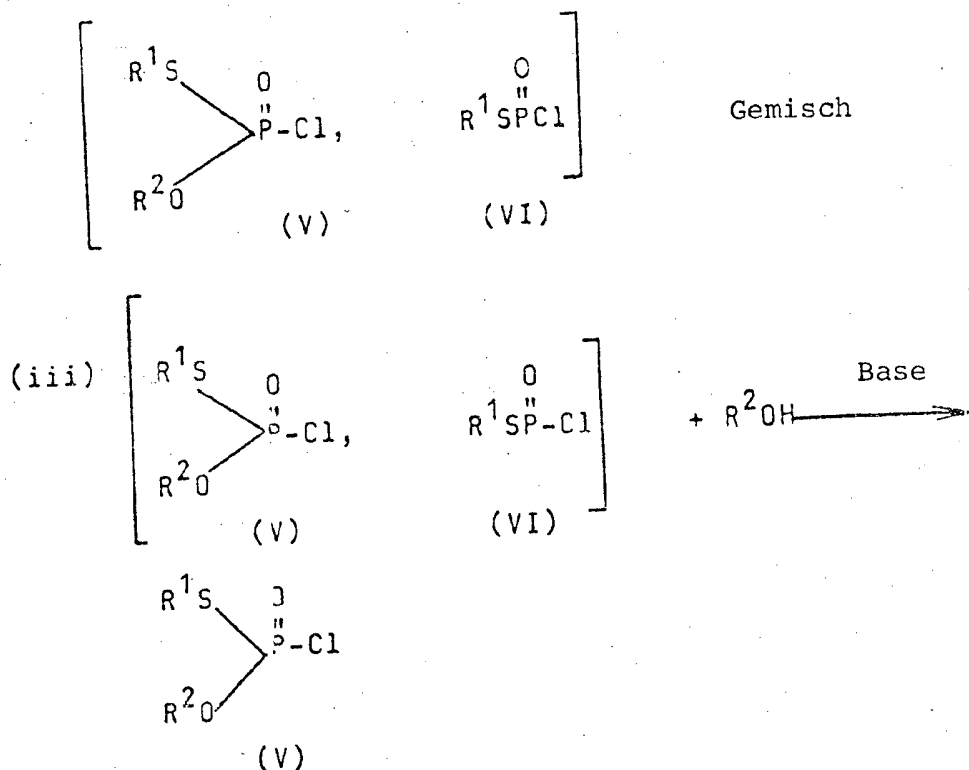
Es wurde ferner gefunden, daß das Phosphorchloridthiolat

und das Phosphordichloridthiolat, die in dieser Weise erhalten wurden, durch Gaschromatographie quantitativ analysiert werden können, so daß das in dieser Weise bestimmte Phosphordichloridthiolat ohne Abtrennung mit vorzugsweise
 5 der äquimolaren Menge des Alkohols der Formel (VII) und vorzugsweise der äquimolaren Menge des Dehydrochlorierungsmittels in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels vorzugsweise im Temperaturbereich von -20° bis 50°C umgesetzt werden kann, wodurch das Phosphordichloridthiolat selektiv
 10 zum Endprodukt, dem Phosphorchloridthiolat, verestert wird. Unter diesen optimalen Reaktionsbedingungen wurde im wesentlichen keine Bildung des Phosphorthiolats als Folge der Umsetzung des Phosphorchloridthiolats und des Alkohols festgestellt, obwohl eine solche Reaktion durchaus hätte
 15 erwartet werden können.

Gemäß der Erfindung ist es leicht und selektiv möglich, das gewünschte Phosphorchloridthiolat durch die angegebene Folge der Reaktionen herzustellen, ohne das Reaktionsprodukt aus jeder Stufe abzutrennen. Das Verfahren gemäß der
 20 Erfindung ermöglicht die großtechnische und vorteilhafte Herstellung der Verbindungen (V).

Die Reaktionsfolge beim Verfahren gemäß der Erfindung kann
 25 wie folgt dargestellt werden:





In den vorstehenden Gleichungen haben R^1 und R^2 die vorstehend genannten Bedeutungen.

R^1 ist vorzugsweise Methyl, Äthyl, n- oder Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder t-Butyl, n-Amyl oder Isoamyl, n-Hexyl, Methoxyäthyl, Äthoxymethyl, n-Propoxymethyl oder Isopropoxymethyl, n-Butoxymethyl, Isobutoxymethyl, sek.-Butoxymethyl oder t-Butoxymethyl, 2-Methoxyäthyl, 2-Äthoxyäthyl, 2-n-Propoxyäthyl oder 2-Isopropoxyäthyl, 2-n-, Iso-, sek.- oder t-Butoxyäthyl, 3-Methoxypropyl, 3-Äthoxypropyl oder Phenyl oder Naphthyl, die gegebenenfalls sämtlich mit Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder t-Butyl, n-Amyl oder Isoamyl, n-Hexyl, Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy oder Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy oder t-Butoxy, Chlor, Fluor, Brom und Jod einfach oder mehrfach substituiert sein können.

R^2 ist vorzugsweise Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl,

n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder t-Butyl, n-Amyl oder Isoamyl oder n-Hexyl.

- Beispiele von Trialkylphosphiten der Formel (I) sind
- 5 Trimethylphosphit, Triäthylphosphit, Tri-n- (oder -iso-)propylphosphit und Tri-n- (iso-, sek.- oder tert.-)butylphosphit.

- Beispiele von Sulfenylchloriden der Formel (IV) sind
- 10 Methyl-, Äthyl-, n- (oder iso-) Propyl-, n- (iso-, sek.- oder tert.-)Butyl, n-Amyl- oder Isoamyl- und n-Hexylsulfenylchloride; Methoxymethyl-, Äthoxymethyl-, n- (oder iso-)Propoxymethyl-, n- (iso-, sek.- oder tert.-)Butoxymethyl-, 2-Methoxyäthyl-, 2-Äthoxyäthyl-, 2-n- (und iso-)Propoxyäthyl-, 2-n- (iso-, sek.- oder tert.-)Butoxyäthyl-,
- 15 3-Methoxypropyl- und 3-Äthoxypropylsulfenylchloride; 2- (3- oder 4-)Methyl-, Äthyl- oder n- (oder iso-)Propyl- oder n- (iso-, sek.- und tert.-)Butyl-phenyl-sulfenylchloride; 2,3- (2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-)Dimethyl- Diäthyl-, Di-n- (oder iso-)Propyl- oder Di-n- (iso-, sek.- und tert.-)Butyl-phenylsulfenylchloride;
- 20 2- (3- oder 4-)Methoxy- Äthoxy-, n- oder iso-)Propoxy-, oder n- (iso-, sek.- und tert.-)Butoxy-phenylsulfenylchloride; 2- (3- oder 4-)Chlor- (-Brom-, -Fluor- oder
- 25 -Jod-)phenylsulfenylchloride; 2,3- (2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-)Dichlor- (-Dibrom-, -Difluor- oder -Dijod-)phenylsulfenylchloride; α - oder β -Naphthylsulfenylchloride, α -4-Chlor- oder -Bromnaphthylsulfenylchloride; α -2- oder -4-Methylnaphthylsulfenylchloride und α -6-Chlor-
- 30 (oder -Brom- oder -Methyl-)naphthylsulfenylchlorid.

- Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung kann gegebenenfalls ein Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwendet werden. Beliebige inerte Lösungsmittel oder Ver-
- 35 dünnungsmittel können für diesen Zweck verwendet werden. Beispiele solcher Lösungsmittel und Verdünnungsmittel sind

220499

10
-B-

17.9.1980

AP C 07 F/220 499

57 260 / 11

aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können), z. B. Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylole, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Trichloräthylen und Chlorbenzol; Äther, z. B. Diäthyläther, Methyläthyläther, Diisopropyläther, Dibutyläther, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone, z. B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile, z. B. Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Ester, z. B. Äthylacetat und Amylacetat; Säureamide, z. B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide, z. B. Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und organische Basen, z. B. Pyridin.

Wie bereits erwähnt, wird das Verfahren gemäß der Erfindung vorzugsweise in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, d. h. des Dehydrochlorierungsmittels, durchgeführt. Beispiele geeigneter säurebindender Mittel sind die üblichen Alkoholate und tertiären Amine, z. B. Triäthylamin, Dimethylbenzylamin, Diäthylanilin oder Pyridin.

Ausführungsbeispiel

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird durch die folgenden Herstellungsbeispiele weiter erläutert:

Beispiel 1

17,9 g (0,13 Mol) Phosphortrichlorid wurden zu 33,2 g (0,2 Mol) Triäthylphosphit bei einer 0 °C nicht übersteigenden

220499

¹¹
~~92~~

17.9.1980

AP C 07 F/220 499

57 260 / 11

Temperatur gegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 55 °C gerührt. Zum erhaltenen Gemisch von Äthylchlorphosphit und Diäthylchlorphosphit wurde eine 35,5%ige Lösung von n-Propylsulfenylchlorid in Toluol bei -20 °C gegeben, bis das Gemisch als Folge des n-Propylsulfenylchlorids eine leichte rötlich-orange Farbe annahm. Der Verbrauch von n-Propylsulfenylchlorid bei der vorstehend beschriebenen Reaktion betrug 0,325 Mol. Nachdem das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt worden war,

wurde Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei 65 g einer blaßgelben Flüssigkeit erhalten wurden, deren Analyse durch Gaschromatographie ergab, daß sie die folgenden Komponenten enthielt:

5	S-n-Propylphosphordichloridthiolat	23,7%
	O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat	72,2%
	O,O-Diäthyl-S-n-propylphosphorthiolat	3,2%
	Di-n-propyldisulfid	0,9%

Das Gemisch wurde in 100 ml Toluol gelöst. Die zur Reaktion mit dem S-n-Propylphosphordichloridthiolat erforderlichen stöchiometrischen Mengen von Äthanol und Triäthylamin wurden tropfenweise bei -20°C zugesetzt, und das Gemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Triäthylaminhydrochlorid wurde abfiltriert, und Toluol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei 65 g O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat erhalten wurden. Die Reinheit betrug 92,9%. Daher betrug die auf den in den Ausgangsmaterialien, d.h. Triäthylphosphit und Phosphortrichlorid, verwendeten Gesamtphosphor bezogene Ausbeute 90% und die auf n-Propylsulfenylchlorid bezogene Ausbeute 92%. Das in dieser Weise erhaltene O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat hatte einen Siedepunkt von 67 bis $70^{\circ}\text{C}/0,53$ mbar.

25 Beispiel 2

41,3 g (0,3 Mol) Phosphortrichlorid wurden zu 33,2 g (0,2 Mol) Triäthylphosphit bei einer Temperatur von nicht mehr als 0°C gegeben. Das Gemisch wurde 3 Stunden bei etwa 100°C am Rückfluß erhitzt, worauf das gleiche Verfahren, das in Beispiel 1 beschrieben wurde, fortgesetzt wurde, wobei 84 g eines Gemisches, das die folgenden Komponenten enthielt, erhalten wurden:

	S-n-Propylphosphordichloridthiolat	61,6%
	O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat	34,4%
35	O,O-Diäthyl-S-n-propylphosphorthiolat	3,1%
	Di-n-propyldisulfid	0,9%

Das im Gemisch enthaltene S-n-Propylphosphordichloridthiolat wurde mit stöchiometrischen Mengen von Äthanol und Triäthylamin umgesetzt, wobei 87 g O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat erhalten wurden. Die Reinheit betrug 95,5%. Daher betrug die auf Gesamtphosphor in den Ausgangsmaterialien bezogene Ausbeute 82%.

Beispiel 3

55 g (0,4 Mol) Phosphortrichlorid wurden tropfenweise zu einer Lösung von 27,6 g (0,6 Mol) Äthanol und 89,4 g (0,6 Mol) N,N-Dimethylanilin in Toluol bei einer Temperatur von nicht mehr als 0°C gegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten bei 85°C gerührt. Nach Abkühlenlassen auf Raumtemperatur wurde das gebildete N,N-Diäthylanilinhydrochlorid abfiltriert, wobei eine Toluollösung, die Äthyldichlorphosphit und Diäthylchlorphosphit enthielt, erhalten wurde. Anschließend wurde der Versuch in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, fortgesetzt, wobei 72 g eines Gemisches, das die folgenden Komponenten enthielt, erhalten wurden:

S-n-Propylphosphordichloridthiolat	48,8%
O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat	45,8%
O,O-Diäthyl-S-n-propylphosphorthiolat	3,6%
Di-n-propyldisulfid	1,6%

Das im Gemisch enthaltene S-n-Propylphosphordichloridthiolat wurde mit stöchiometrischen Mengen von Äthanol und Triäthylamin umgesetzt, wobei 75 g O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat erhalten wurden. Die Reinheit betrug 91,1%. Daher betrug die auf Gesamtphosphor in den Ausgangsmaterialien bezogene Ausbeute 84%.

Beispiel 4

103 g (0,75 Mol) Phosphortrichlorid wurden zu 166 g (1 Mol) Triäthylphosphit bei einer Temperatur von nicht mehr als 0°C gegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 55°C gerührt, wobei ein Gemisch von Äthyldichlorphosphit und

Diäthylchlorphosphit erhalten wurde. Ein Teil des Gemisches wurde zu einer Lösung von 30,9 g (0,2 Mol) 2-n-Propoxyäthylsulfenylchlorid in 50 ml Toluol bei einer Temperatur von nicht mehr als 0°C gegeben, bis die rötlich-orange Farbe des 2-Propoxyäthylsulfenylchlorids verschwand. Der

5 Gesamtverbrauch an Gemisch von Äthylchlorphosphit und Diäthylchlorphosphit bei der vorstehend beschriebenen Reaktion betrug 32,8 g. Das Gemisch wurde weitere 2 Stunden gerührt, und Toluol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei 43 g eines Gemisches, das die folgenden

10 Komponenten enthielt, erhalten wurden:

S-2-n-Propoxyäthylphosphordichloridthiolat	27,2%
O-Äthyl-S-2-n-propoxyäthylphosphorchloridthiolat	68,0%
O,O-Diäthyl-S-2-n-propoxyäthylphosphorthiolat	4,8%

15 Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde das Gemisch mit den erforderlichen Mengen von Äthanol und Triäthylamin umgesetzt, wobei 49 g O-Äthyl-S-2-n-propoxyäthylphosphorchlorid erhalten wurden. Die Reinheit betrug 93,2%. Daher betrug die auf 2-Propoxyäthylsulfenylchlorid bezogene

20 Ausbeute 93%.

Beispiel 5

Das gemäß Beispiel 4 hergestellte Gemisch von Äthylchlorphosphit und Diäthylchlorphosphit wurde zu 100 ml einer

25 17,9 g (0,1 Mol) p-Chlorphenylsulfenylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff enthaltenden Lösung bei einer Temperatur von nicht mehr als 0°C gegeben, wobei 27 g eines Gemisches, das die folgenden Komponenten enthielt, erhalten wurden:

S-p-Chlorphenylphosphordichloridthiolat	15,0%
30 O-Äthyl-S-p-chlorphenylphosphorchloridthiolat	78,6%
O,O-Diäthyl-S-p-chlorphenylphosphorthiolat	6,3%

Das Gemisch wurde mit den erforderlichen Mengen von Äthanol und Triäthylamin umgesetzt, wobei 27 g O-Äthyl-S-(4-chlorphenyl)phosphorchloridthiolat erhalten wurden. Die

35 Reinheit betrug 93,0%. Daher betrug die auf p-Chlorphenylsulfenylchlorid bezogene Ausbeute 93%.

Nach ähnlichen Verfahren wurden die folgenden Verbindungen in hoher Reinheit und in hoher Ausbeute hergestellt:

- O-Methyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat,
Siedepunkt 68 - 70°C/0,53 mbar
- 5 O-Isopropyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat,
Siedepunkt 70 - 73°C/0,4 mbar
- O-n-Butyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat,
O-Äthyl-S-isopropylphosphorchloridthiolat,
O-Äthyl-S-n-butylphosphorchloridthiolat,
- 10 O-Äthyl-S-sek.-butylphosphorchloridthiolat,
O-Äthyl-S-(2-methoxyäthyl)phosphorchloridthiolat,
O-Äthyl-S-(2-äthoxyäthyl)phosphorchloridthiolat,
O-Äthyl-S-(2-isopropoxyäthyl)phosphorchloridthiolat,
O-Äthyl-S-(2-n-butoxyäthyl)phosphorchloridthiolat,
- 15 O-Äthyl-S-phenylphosphorchloridthiolat,
Siedepunkt 116 - 119°C/0,4 mbar
- O-n-Butyl-S-äthylphosphorchloridthiolat,
Siedepunkt 89 - 100°C/0,8 mbar, und
- O-Isobutyl-S-äthylphosphorchloridthiolat,
20 Siedepunkt 79 - 81°C/0,53 mbar.

Vergleichsbeispiel 1

- Nach einem von H.G. Cook et al in J.C.S. 1949, 2921-2927, beschriebenen Verfahren wurden 27,5 g (0,2 Mol) Phosphor-
- 25 trichlorid zu 66,4 g (0,4 Mol) Triäthylphosphit gegeben. Das Gemisch wurde sachte erhitzt und 30 Minuten am Rückfluß erhitzt, wobei Diäthylchlorphosphit erhalten wurde, dem eine Lösung von 66,3 g (0,6 Mol) n-Propylsulfenyl-
- 30 chlorid in Toluol bei -10°C zugesetzt wurde. Das Gemisch wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Toluol wurde abdestilliert, wobei 121 g eines Reaktionsgemisches, das die folgenden Komponenten enthielt, erhalten wurden:

	S-n-Propylphosphordichloridthiolat	8,9%
	O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat	69,9%
35	O,O-Diäthyl-S-n-propylphosphorthiolat	15,8%
	Di-n-propyldisulfid	5,4%

Das Gemisch wurde mit den erforderlichen Mengen von Äthanol und Triäthylamin auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise umgesetzt, wobei 121 g O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat erhalten wurden. Die Reinheit betrug 78,1%. Daher betrug die sowohl auf Gesamtphosphor bezogene als auch die auf n-Propylsulfenylchlorid bezogene Ausbeute 78%.

Vergleichsbeispiel 2

Auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise wurde ein Gemisch von Diäthylchlorphosphit und Äthyldichlorphosphit aus 33,2 g (0,2 Mol) Triäthylphosphit und 41,3 g (0,3 Mol) Phosphortrichlorid hergestellt. Eine Lösung von 55,3 g (0,5 Mol) n-Propylsulfenylchlorid in Toluol wurde diesem Gemisch tropfenweise bei -20°C zugesetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, worauf Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert wurde, wobei 88 g eines Reaktionsgemisches, das die folgenden Komponenten enthielt, erhalten wurden:

S-n-Propylphosphordichloridthiolat	57,6%
O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat	33,9%
O,O-Diäthyl-S-n-propylphosphorthiolat	2,9%
Di-n-propyldisulfid	56,6%

Das Gemisch wurde dann mit den erforderlichen Mengen von Äthanol und Triäthylamin umgesetzt, wobei 89 g O-Äthyl-S-n-propylphosphorchloridthiolat erhalten wurden. Die Reinheit betrug 89,3%. Daher betrug die auf Gesamtphosphor bezogene Ausbeute 78%.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphorchloridthiolaten der allgemeinen Formel



in der R^1 für Alkyl, Alkoxyalkyl oder Aryl steht, das gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist, und R^2 für Alkyl steht, gekennzeichnet dadurch, daß man

- a) ein Trialkylphosphit der allgemeinen Formel



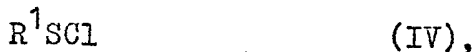
in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, mit Phosphortrichlorid zu einem Gemisch eines Dialkylchlorphosphits der allgemeinen Formel



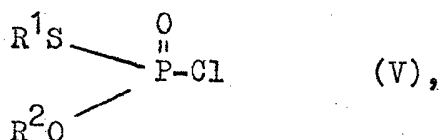
in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, und eines Alkyldichlorphosphits der allgemeinen Formel



in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt, das erhaltene Gemisch mit einem Sulfenylchlorid der allgemeinen Formel



in der R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, zu einem Gemisch eines Phosphorchloridthiolats der allgemeinen Formel



in der R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und eines Phosphordichloridthiolats der allgemeinen Formel



in der R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
umsetzt und das Phosphordichloridthiolat im Gemisch
ohne Isolierung vom Gemisch mit einem Alkohol der
allgemeinen Formel

$$5 \quad R^2OH \quad (VII),$$

in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels zur Verbindung der Formel (V) umgesetzt oder

10 b) Phosphortrichlorid mit einem Alkohol der allgemeinen Formel

$$R^2OH \quad (VII),$$

in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels zu einem Gemisch eines Dialkylchlorphosphits der allgemeinen Formel

$$(R^2O)_2PCl \quad (II),$$

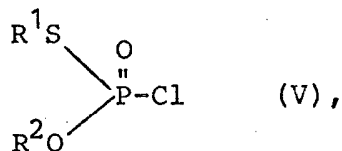
in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, und eines Alkyldichlorphosphits der allgemeinen Formel

$$20 \quad (R^2O)PCl_2 \quad (III),$$

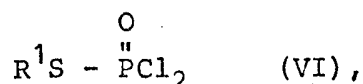
in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,
umsetzt, das erhaltene Gemisch mit einem Sulfenyl-
chlorid der allgemeinen Formel

$$R^1SCl \quad (IV),$$

25 in der R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, zu einem Gemisch eines Phosphorchloridthiolats der allgemeinen Formel



30 in der R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und eines Phosphordichloridthiolats der allgemeinen Formel



in der R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt

und das Phosphordichloridthiolat im Gemisch ohne Isolierung vom Gemisch mit einem Alkohol der allgemeinen Formel



in der R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Dehydrochlorierungsmittels zur Verbindung der Formel (V) umgesetzt.

2. Verfahren nach Punkt 1(a), gekennzeichnet dadurch, daß man das Trialkylphosphit (I) mit Phosphortrichlorid in einer Menge von 0,65 bis 1,5 Mol pro Mol Trialkylphosphit umgesetzt.
3. Verfahren nach Punkt 1(b), gekennzeichnet dadurch, daß man den Alkohol (VII) mit dem Phosphortrichlorid in einer Menge von 1,2 bis 1,82 Mol pro Mol Phosphortrichlorid umgesetzt.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man das Sulfenylchlorid in einer Menge verwendet, die den Gesamtmolen von Dialkylchlorphosphit und Alkyldichlorphosphit, die im Gemisch enthalten sind, entspricht.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umsetzung des Trialkylphosphits (I) oder des Alkohols (VII) mit dem Phosphortrichlorid bei einer Temperatur von -30 bis $+100$ °C durchführt.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man den Alkohol mit der äquimolaren Menge des Phosphordichloridthiolats in Gegenwart der äquimolaren Menge des Dehydrochlorierungsmittels bei einer Temperatur im Bereich von -20 bis $+50$ °C umgesetzt.

7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man als Dehydrochlorierungsmittel ein Alkoholat oder ein tertiäres Amin verwendet.
8. Verfahren nach den Punkten 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktionen in einem inerten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchführt.
9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Produkt der Formel (V) herstellt, in der
 R^1 für Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.- oder tert.-Butyl, n-Amyl oder Isoamyl, n-Hexyl, Methoxyäthyl, Äthoxymethyl, n-Prooxymethyl oder Isopropoxymethyl, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butoxymethyl, 2-Methoxyäthyl, 2-Äthoxyäthyl, 2-n- oder 2-Isopropoxyäthyl, 2-n, 2-iso-, 2-sek.- oder 2-tert.-Butoxyäthyl, 3-Methoxypropyl, 3-Äthoxypropyl oder Phenyl oder Naphthyl steht, die jeweils gegebenenfalls mit Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl, n-, iso-, sek.- oder t-Butyl, n- oder Isoamyl, n-Hexyl, Methoxy, Äthoxy, n- oder Isopropoxy, n-, iso-, sek.- oder t-Butoxy, Chlor, Fluor, Brom oder Jod einfach oder mehrfach substituiert sein können, und
 R^2 für Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl, n-, Iso-, sek.- oder t-Butyl, n-Amyl oder Isoamyl oder n-Hexyl steht.