



AUSGEGEBEN AM  
23. NOVEMBER 1953

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr. 767 830

KLASSE 12q GRUPPE 101

I 65698 IVc | 12q

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften  
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Gerhard Schrader, Opladen-Bruchhausen und  
Dr. rer. nat. Hans Gebhardt, Berlin-Grünwald  
sind als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten  
Aminocyanphosphinsäure- bzw. -thiophosphinsäureestern

Zusatz zum Patent 767 511

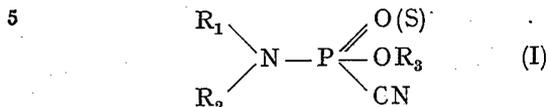
Patentiert im Deutschen Reich vom 28. September 1939 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 22. Juli 1937

Patenterteilung bekanntgemacht am 6. August 1953

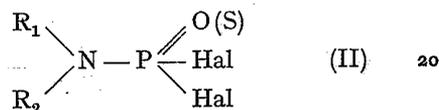
Das Patent ist selbständig geworden

Das Patent 767 511 betrifft ein Verfahren zur  
Herstellung von N-substituierten Aminocyan-  
phosphinsäure- bzw. -thiophosphinsäureestern  
der Formel



10 in der  $R_1$  und  $R_2$  für gegebenenfalls cyclisch  
gebundene und substituierte Alkylreste und  $R_3$   
für Alkyl stehen, aus N-substituierten Amino-  
phosphoroxchloriden bzw. Amino-thiophosphor-

säurehalogeniden und Alkalicyaniden. Das Ver-  
fahren besteht darin, daß man entweder  
N-substituierte Aminophosphorsäure- bzw. -thio-  
phosphorsäuredihalogenide der Formel



mit Alkalicyaniden in Gegenwart von Alkoholen  
oder N-substituierte Aminomonohalogenphos-  
phorsäure- bzw. -thiophosphorsäureester mit  
Alkalicyaniden bei niederen Temperaturen, die



400 ccm Benzol werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde bei 38 bis 40° 162 g Dimethylaminophosphorsäuredichlorid getropft. Man hält die Temperatur noch 2 Stunden, läßt dann  
5 unter Rühren auf Zimmertemperatur abkühlen und rührt noch 14 Stunden nach. Man erhält den Dimethylaminocyanphosphinsäureisobutylester in einer Ausbeute von 89 %.

#### Beispiel 4

10 Zu einer Suspension von 190 g technischem Natriumcyanid und 101 g Cyclohexanol in 400 ccm Benzol läßt man unter Rühren bei 38 bis 40° innerhalb 1 Stunde 162 g Dimethylaminophosphorsäuredichlorid zutropfen.  
15 Danach wird die Temperatur noch 2 Stunden gehalten. Man läßt auf Raumtemperatur erkalten und rührt noch 15 Stunden nach.

20 Man erhält den Dimethylaminocyanphosphinsäurecyclohexylester in einer Ausbeute von 91 %. Eine Probe des Produktes siedet bei 140° unter 2 mm Druck.

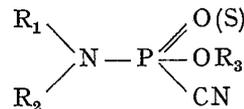
#### Beispiel 5

25 190 g technisches Natriumcyanid werden in 500 ccm Acetonitril angeschlämmt. Dazu gibt man 178 g Dimethylaminothiophosphorsäuredichlorid. Dann läßt man unter Rühren bei 38 bis 40° innerhalb 2 Stunden 50 g technischen  
30 Äthylalkohol (enthaltend 2 % Toluol; Rest 99,5 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 0,5 % H<sub>2</sub>O) zutropfen. Die Temperatur wird noch 4 Stunden gehalten. Dann läßt man abkühlen und rührt noch 20 Stunden nach.

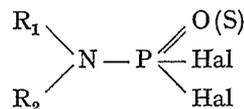
35 Man erhält den Dimethylaminocyanthiophosphinsäureäthylester in einer Ausbeute von 91 %. Eine Probe des Produktes siedet bei 94° unter 2 mm Druck.

#### PATENTANSPRÜCHE:

40 1. Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Aminocyanphosphinsäure- bzw. -thiophosphinsäureestern der Formel



gemäß Patent 767 511, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung der  
50 N-substituierten Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenide der Formel



mit einem Alkalicyanid und einem Alkohol in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels nicht mehr Alkohol anwendet, als der äquimolekulare Menge des  
60 angewandten Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenids entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung  
65 von rein aliphatischen Alkoholen die berechnete Menge Alkohol den übrigen Reaktionsteilnehmern in geringen Mengen nach und nach, z. B. durch Eintropfen, zufügt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung  
70 von cycloaliphatischen Alkoholen das N-substituierte Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenid den übrigen Reaktionsteilnehmern in geringen Mengen nach  
75 und nach, z. B. durch Eintropfen, zufügt.