



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: C 07 F

9/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

617 206

⑫① Gesuchsnummer: 11165/75

⑫② Anmeldungsdatum: 28.08.1975

⑫③ Priorität(en): 31.08.1974 DE 2441783
31.08.1974 DE 2441878

⑫④ Patent erteilt: 14.05.1980

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 14.05.1980

⑦③ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (DE)

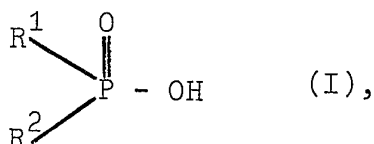
⑦② Erfinder:
Dr. Hans-Jerg Kleiner, Kronberg/Taunus (DE)
Dr. Walter Dürsch, Schneidhain/Taunus (DE)
Dr. Horst Dieter Thamm, Kelkheim/Taunus (DE)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich,

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Phosphon- und Phosphinsäuren.**

⑤⑦ Phosphon- bzw. Phosphinsäuren der nebenstehenden Formel I, worin die Symbole R¹ und R² die in Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, werden durch hydrolytische Spaltung der entsprechenden Ester in Gegenwart katalytisch wirksamer Mengen der Säuren der Formel I, die auch in situ erzeugt werden können, bei Temperaturen von 170 bis 300°C, vorzugsweise von 190 bis 230°C, und im Falle der Methylester bei Temperaturen von 160 bis 250°C, vorzugsweise von 170 bis 190°C, in Gegenwart von mindestens der stöchiometrisch erforderlichen Menge Wasser und anschliessend des Abdestillieren des gebildeten Alkanols hergestellt.

Die Verbindungen stellen wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln dar.



PATENTANSPRÜCHE

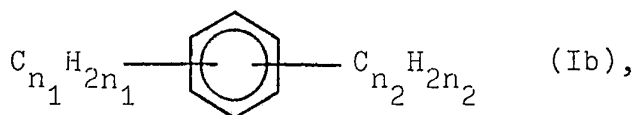
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



worin R¹ Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste 1- bis 3fach durch Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, oder eine Gruppe der Formel Ia



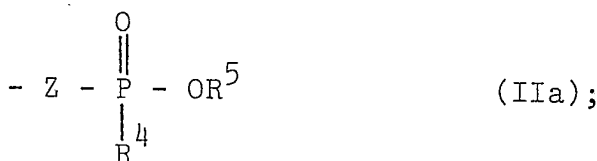
wobei Z Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder eine Gruppe der Formel Ib



worin n₁ und n₂ die gleich oder verschieden sind und je eine Zahl von 1 bis 4 darstellen, bedeutet; und R² die für R¹ angegebene Bedeutung mit Ausnahme derjenigen einer Gruppe der Formel Ia hat, oder Hydroxy bedeutet, durch hydrolytische Spaltung von Verbindungen der Formel II



worin R³ die für R¹ angegebene Bedeutung mit Ausnahme derjenigen einer Gruppe der Formel Ia hat oder eine Gruppe der Formel Ia



R⁴ die für R³ angegebene Bedeutung mit Ausnahme derjenigen einer Gruppe der Formel Ia hat, oder Hydroxy oder eine Gruppe -OR⁵; und R⁵ Methyl oder eine geradkettige oder verzweigte, unsubstituierte oder durch Chlor oder Brom substituierte, Alkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, in Gegenwart einer Verbindung der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man die hydrolytische Spaltung bei einer Temperatur im Bereich von 170 bis 300 °C oder, falls R⁵ eine Methylgruppe bedeutet, im Bereich von 160 bis 250 °C in Gegenwart von mindestens der stöchiometrisch erforderlichen Menge Wasser durchführt und das gebildete Alkanol abdestilliert.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel II zusammen mit 2 bis

30, vorzugsweise 5 bis 20, Gewichtsprozent der entsprechenden Verbindung der Formel I, bezogen auf die Verbindung der Formel II, einsetzt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Wasser in einem Überschuss von bis zu 200%, bezogen auf die stöchiometrische Menge, einsetzt.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man inerte Lösungsmittel zusetzt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die hydrolytische Spaltung unter Inertgasatmosphäre durchführt.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die hydrolytische Spaltung unter Atmosphärendruck durchführt.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die hydrolytische Spaltung bei einer Temperatur im Bereich von 190 bis 230 °C oder, falls R⁵ Methyl bedeutet, im Bereich von 170 bis 190 °C durchführt.

Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung von Phosphon- bzw. Phosphinsäuren aus den entsprechenden, technisch leicht zugänglichen Alkylestern verlaufen im wesentlichen unter Verwendung von Mineralsäuren oder Halogenwasserstoffen und haben zahlreiche Nachteile. So erfordern sie insbesondere spezielle Massnahmen zur Reinigung des Endproduktes von den eingesetzten Mineralsäuren und/oder führen zur Bildung erheblicher Mengen von Nebenprodukten.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem Phosphon- bzw. Phosphinsäure-alkylester in Gegenwart der entsprechenden Phosphon- oder Phosphinsäuren bei Temperaturen von 90 bis 150 °C der hydrolytischen Spaltung unterworfen werden. Die Reaktionstemperaturen werden dabei ausdrücklich auf maximal 150 °C, vorzugsweise 140 °C, begrenzt, da bei diesen Temperaturen noch keine Zersetzungen und Verfärbungen der Produkte auftreten. Jedoch hat auch dieses Verfahren kein technisches Interesse finden können, da die erforderlichen Reaktionszeiten zu lang sind.

Es wurde nun überraschenderweise ein Verfahren zur Herstellung von Phosphon- und/oder Phosphinsäuren durch hydrolytische Spaltung der entsprechenden Phosphon- bzw. Phosphinsäurealkylester gefunden, welches die Nachteile der bekannten Verfahren überwindet und die Phosphon- bzw. Phosphinsäuren mit ausgezeichneter Qualität und in praktisch quantitativer Ausbeute liefert.

Gegenstand der Erfindung ist daher das in Patentanspruch 1 definierte Verfahren.

Besondere Ausführungsformen dieses Verfahrens werden in den Patentansprüchen 2 bis 7 umschrieben.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird allgemein so durchgeführt, dass man einen Ester der Formel II zusammen mit der entsprechenden Säure der Formel I, wobei letztere bevorzugt in einer Menge von 2 bis 30, insbesondere 5 bis 20, Gewichtsprozent, bezogen auf den Ester der Formel II, eingesetzt wird, auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt und bei dieser Temperatur das Wasser so eindost, dass die Reaktionstemperatur erhalten bleibt. Auch alkanolhaltiges Wasser ist für die Hydrolyse verwendbar. Eine gute Durchmischung der Reaktionspartner ist zweckmässig.

Man kann natürlich auch das Reaktionsgemisch zusammen mit Wasser auf die Reaktionstemperatur erhitzen, wobei gegebenenfalls Wasser abdestilliert und nach erreichter Reaktionstemperatur das noch benötigte Wasser, wie oben beschrieben, zugeben.

Man kann aber auch den Ester der Formel II allein auf die Reaktionstemperatur bringen und dann eine Lösung der gewünschten Menge der Säure der Formel I in der benötigten Menge Wasser zudosieren.

Geht man von einem Methylester der Formel II ($R^5 = CH_3$) aus, so kann man diesem bei der Reaktionstemperatur das erforderliche Wasser auch allein zudosieren, sofern man eine gewisse Induktionszeit in Kauf nimmt, die dadurch entsteht, dass die für einen zügigen Verlauf der Hydrolyse erforderliche Menge an katalytisch wirksamer Säure der Formel I erst durch Hydrolyse aus dem Ester der Formel II gebildet werden muss. Die obere Grenze des Verhältnisses Säure zu Ester ist lediglich durch wirtschaftliche Überlegungen gegeben. Es steigt ohnehin mit fortschreitender Hydrolyse gegen unendlich.

Das bei der Reaktion gebildete Alkanol wird abdestilliert und vorteilhaft in üblicher Weise über eine Destillations-Kolonne oder eine äquivalente Vorrichtung – gegebenenfalls als Azeotrop – abgetrennt, wobei mitgehendes Wasser, das sich gegebenenfalls bei der Kondensation des Azeotrops abscheidet, abgetrennt und der Hydrolyse wieder zugeführt werden kann.

Stöchiometrisch wird für jede Estergruppe der Verbindung der Formel II ein Mol Wasser benötigt. Im allgemeinen ist es aber vorteilhaft, einen Überschuss an Wasser einzusetzen. Dieser ist in erster Linie abhängig von der Leistungsfähigkeit der für die Abtrennung des Alkanols verwendeten Vorrichtung und der von einem Azeotrop mitgeführten Menge Wasser. Im allgemeinen wird man in technischen Anlagen einen Wasser-Überschuss von 50 bis 200%, im Falle des Methylesters der Formel II von 10 bis 50%, über die stöchiometrische Menge verwenden. Will man die Beendigung der Hydrolyse beschleunigen, so kann es vorteilhaft sein, gegen Ende der Hydrolyse grössere Mengen Wasser einzusetzen, so dass der Überschuss bis zu 200% und darüber, im Falle des Methylesters der Formel II bis zu 100%, betragen kann. Dabei anfallendes alkanolhaltiges Wasser kann dann für eine weitere Hydrolyse eingesetzt werden. Überschüsse an Wasser über 100% bzw. über 200%, z. B. bis 300% oder mehr, sind ohne Beeinträchtigung des Verfahrens möglich, aber insofern ohne Vorteil, als wegen des entstehenden Abwasserproblems das in dem überschüssigen Wasser enthaltene Alkanol erst durch Destillation entfernt werden müsste. Der bei der Durchführung des Verfahrens zu wählende Druck ist nicht kritisch, jedoch wird das Verfahren bevorzugt bei etwa Atmosphärendruck durchgeführt. Es kann natürlich auch unter anderen Drücken, insbesondere bei erhöhtem Druck, durchgeführt werden, wobei solche Drücke bevorzugt sind, die unterhalb des Dampfdruckes des Wassers und/oder des Alkanols bei der Reaktionstemperatur liegen. Natürlich kann durch unterstöchiometrische Wasserzugabe eine nur partielle Hydrolyse erreicht werden, so dass man Gemische aus Estern, Halbestern und/oder Säuren erhält. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 170 und 300 °C, vorzugsweise bei 190 bis 230 °C, bzw. für den Fall des Methylesters der Formel II zwischen 160 und 250 °C, vorzugsweise bei 170 bis 190 °C, wobei sich mit steigender Anzahl von C-Atomen in den Resten R^1 bis R^5 die benötigten Reaktionstemperaturen gegen die obere Grenze der Intervalle verschieben.

Bei der Durchführung der hydrolytischen Spaltung können zusätzlich noch andere saure Katalysatoren eingesetzt werden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die zur Durchführung der hydrolytischen Spaltung erforderliche Säure der Formel I in situ zu erzeugen, d. h. die Reaktion in Abwesenheit einer Säure der Formel I unter Zugabe kleiner Mengen wässriger oder gasförmiger HCl, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Verbindung der Formel II, bei Reaktionstemperatur startet, wobei die zur Weiterführung der Hydrolyse erforder-

liche Menge der Säure der Formel I in situ entsteht. In diesem Fall ist jedoch die Bildung des entsprechenden Alkanchlorids in Kauf zu nehmen. Geht man von Methylestern der Formel II aus, so setzt die Hydrolyse bereits bei alleiniger Zugabe von Wasser ein.

Bevorzugterweise wird jedoch das erfindungsgemässe Verfahren in Abwesenheit systemfremder Katalysatoren durchgeführt, da in diesem Fall die gewünschten Endprodukte rein und praktisch wasserfrei anfallen.

Entgegen der dem Stand der Technik zu entnehmenden Lehre verläuft die Hydrolyse bei den erhöhten Temperaturen des erfindungsgemässen Verfahrens, bei denen das Reaktionsgemisch nur noch geringe Mengen an Wasser lösen kann, nicht nur mit erheblich gesteigerter Reaktionsgeschwindigkeit, sondern es sind auch Zersetzungserscheinungen und Verfärbungen, wie sie in der Literatur beschrieben werden, nicht zu beobachten.

Dieses Ergebnis ist ausserordentlich überraschend, insbesondere bei Produkten mit höherem Molekulargewicht. Es ist auch überraschend, dass bei den erfindungsgemässen Reaktionstemperaturen praktisch keine Pyrophosphonsäuren oder Anhydride gebildet werden und dass auch die Bildung von Dialkyläthern bzw. von Alkenen nur in untergeordnetem Masse oder gar nicht erfolgt.

Als Ausgangsmaterial kommen z. B. die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel II in Betracht: Phosphonsäuredialkylester, Phosphonsäuremonoalkylester und Phosphinsäurealkylester, sowie Bisphosphonsäure- und Bisphosphinsäurealkylester. Als solche kommen beispielsweise in Betracht: Äthanphosphonsäure-dimethylester, Propanphosphonsäure-dimethylester, Hexanphosphonsäuredimethylester, Oktanphosphonsäuredimethylester, Hexadecanphosphonsäuredimethylester, Chlormethanphosphonsäuredimethylester, p-Brombenzolphosphonsäuredimethylester, Oktanphosphonsäuremonomethylester, Methyläthylphosphinsäuremethylester, Methyl-*o*-tolylphosphinsäuremethylester, Methylvinylphosphinsäuremethylester, Äthan-1,2-bis-methylphosphinsäuredimethylester, Phenyl-1,4-bis-methylphosphinsäure-dimethylester, Benzylphosphonsäuredimethylester, Methylbenzylphosphinsäuremethylester, Eikosanphosphonsäuredimethylester, Methyleikosylphosphinsäuremethylester oder Methylphenylphosphinsäuremethylester, Äthanphosphonsäurediäthylester, -dipropylester, -di-n-butylester, -diisobutylester, -di-octylester, Propanphosphonsäurediisobutylester, Hexanphosphonsäurediisopropylester, Oktanphosphonsäurediisobutylester, -di(2-äthylhexyl)-ester, Hexadecanphosphonsäurediäthylester, Chlormethanphosphonsäureisobutylester, p-Brombenzolphosphonsäurediäthylester, Oktanphosphonsäuremonoisobutylester, Methyläthylphosphinsäureäthylester, -iso-butylester, Methyl-*o*-tolylphosphinsäureisobutylester, -(2-äthylhexyl)-ester, Methylvinylphosphinsäureisobutylester, Phenyl-1,4-bis-methylphosphinsäureisobutylester, Äthan-1,2-bis-methylphosphinsäureisobutylester, Benzylphosphonsäure-diäthylester, Methylbenzylphosphinsäureisobutylester, Methylphenylphosphinsäureisobutylester.

Es können auch Gemische der entsprechenden Mono- und Di-Alkylester zum Einsatz gelangen.

Bevorzugt unter den Resten R^1 bzw. R^2 , die gemäss Formel I durch eine direkte C-P-Bindung an den Phosphor gebunden sind, sind solche, die 1 bis 16, insbesondere 4 bis 12, Kohlenstoffatome enthalten.

Es ist vorteilhaft, die Hydrolyse, insbesondere zu Beginn der Reaktion, in einer Inertgas-Atmosphäre durchzuführen. Als Inertgase kommen z. B. Stickstoff oder Argon sowie CO_2 in Frage. Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines zweckmässigerweise hochsiedenden inerten Lösungsmittels, wie o-Dichlorbenzol, Dichlortoluol, Mono- oder Dichlorxylol, durchgeführt werden.

Nach beendeter Umsetzung können die als Rohprodukte anfallenden Phosphon- und Phosphinsäuren nach bekannten Verfahren weiter gereinigt werden. So können Phosphonsäuren z. B. umkristallisiert, Phosphinsäuren destilliert werden.

Phosphon- bzw. Phosphinsäuren stellen sehr wertvolle Zwischenprodukte, z. B. für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, dar. Weiterhin können sie – gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze – als Textilhilfsmittel, Antistatika, Flammenschutzmittel, Lösungsvermittler, Korrosionsschutzmittel oder Flotationshilfsmittel, Verwendung finden.

Die Einrichtung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

154 g Chlormethanphosphonsäuredimethylester und 15,4 g Chlormethanphosphonsäure werden auf 165 bis 170 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren während 4 Stunden insgesamt 70 ml Wasser eingetropft. Über eine Destillationskolonne destillieren Methanol und Wasser ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammeln sich 11 g Dimethyläther. Diese Menge entspricht etwa 25 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Methanolmenge. Der Rückstand beträgt 142,5 g Chlormethanphosphonsäure. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 2

224 g Hexadecanphosphonsäuredimethylester und 22,5 g Hexadecanphosphonsäure werden unter Stickstoffatmosphäre auf 190–200 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren insgesamt 80 ml Wasser während 5 Stunden eingetropft. Über eine Destillationskolonne destilliert ein Methanol/Wassergemisch ab, das 38 g Methanol enthält (90% d. Th.). In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammelt sich wenig Dimethyläther. Der Rückstand beträgt 227,5 g Hexadecanphosphonsäure, Erstarrungspunkt: ca. 85 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 3

300 g Oktanphosphonsäuredimethylester und 30 g Oktanphosphonsäure werden unter Stickstoffatmosphäre auf 180–190 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren während 2 Stunden 60 ml Wasser zugetropft. Über eine Destillationskolonne destilliert das gebildete Methanol ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammeln sich 3 g Dimethyläther. Das entspricht etwa 5 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Methanolmenge. Der Rückstand beträgt 292 g Oktanphosphonsäure, Erstarrungspunkt 81 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Wird derselbe Reaktionsansatz bei 200 °C durchgeführt, so beträgt die Reaktionszeit 1,5 Stunden.

Beispiel 4

65 g Benzolphosphonsäuredimethylester und 6,5 g Benzolphosphonsäure werden auf 180 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren 13 ml Wasser innerhalb 5 Stunden zugetropft. Das bei der Reaktion gebildete Methanol destilliert über eine Kolonne ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammeln sich 3,3 g Dimethyläther. Das entspricht etwa 20 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Methanolmenge. Der Rückstand kristallisiert. Er beträgt 61,6 g Benzolphosphonsäure, Fp.: 158–160 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 5

61 g Methyläthylphosphinsäuremethylester und 6,1 g Methyläthylphosphinsäure werden auf 180 °C erhitzt. Nun werden innerhalb von 6,5 Stunden unter lebhaftem Rühren 10 ml Wasser zugetropft. Das bei der Reaktion gebildete Methanol destil-

liert über eine Kolonne ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammelt sich 1 g Dimethyläther. Das entspricht etwa 9 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Methanolmenge. Der Rückstand beträgt 60 g Methyläthylphosphinsäure (Kp_{0,7}: 130–132 °C). Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 6

26,2 g Phenyl-1,4-bismethylphosphinsäuremethylester, 2,6 g Phenyl-1,4-bismethylphosphinsäure und 10 ml o-Dichlorbenzol werden auf 180 °C erhitzt. Nun werden innerhalb von 6 Stunden 4 ml Wasser unter lebhaftem Rühren zugetropft. Das bei der Reaktion gebildete Methanol destilliert über eine Kolonne ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammelt sich sehr wenig Dimethyläther. Anschließend wird das Dichlorbenzol unter Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es verbleiben 26 g Phenyl-1,4-bismethylphosphinsäure, Fp.: 230 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 7

276 g Äthanphosphonsäuredimethylester werden auf 180 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren innerhalb von 10 Stunden 80 ml Wasser zugetropft. Das bei der Reaktion gebildete Methanol destilliert über eine Kolonne ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle bildet sich etwas Dimethyläther. Der Rückstand beträgt 220 g Äthanphosphonsäure. Das entspricht einer Ausbeute von 100% der Theorie.

Beispiel 8

125 g n-Butanphosphonsäuredi-n-butylester und 35 g n-Butanphosphonsäure werden auf 200 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren während 4,5 Stunden insgesamt 60 ml Wasser eingetropft. Über eine Destillationskolonne destillieren n-Butanol und überschüssiges Wasser ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammeln sich 3 g Butylen. Das entspricht etwa 5,5 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Butanolmenge. Der ölige Rückstand beträgt 104 g n-Butanphosphonsäure. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 9

300 g Methyl-oktylphosphinsäureisobutylester und 30 g Methyl-oktylphosphinsäure werden auf 200–220 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren während 10 Stunden insgesamt 40 ml Wasser eingetropft. Über eine Destillationskolonne destillieren Isobutanol und Wasser ab. Isobutanolhaltiges Wasser trennt sich im Destillat als untere Schicht ab und wird in den Reaktionsprozess zurückgeführt. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammeln sich 2 g Isobutylen. Das entspricht etwa 3 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Isobutanolmenge. Der Rückstand erstarrt. Man erhält 262 g Methyl-oktylphosphinsäure, Erstarrungspunkt: 42,5 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 10

1015 g Methyläthylphosphinsäureisobutylester werden mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und unter lebhafter Stickstoffspülung langsam auf 190–200 °C erhitzt. Nun wird die Stickstoffspülung abgestellt. Dann werden unter lebhaftem Rühren während 12 Stunden insgesamt 250 ml Wasser eingetropft. Über eine Destillationskolonne destillieren Isobutanol und Wasser ab. Isobutanolhaltiges Wasser trennt sich im Destillat als untere Schicht ab und wird in den Reaktionsprozess zurückgeführt. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammeln sich 15 g Isobutylen. Das entspricht etwa 4,5 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Isobutanolmenge. Der Rückstand beträgt 668 g Methyläthylphosphinsäure, Kp_{0,7}: 130–132 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 11

300 g Oktanphosphonsäurediäthylester und 30 g Oktanphosphonsäure werden auf 190–200 °C erhitzt. Nun werden unter lebhaftem Rühren während 5 Stunden 160 ml Wasser eingetropft. Über eine Destillationskolonne destillieren 158 g wasserhaltiges Äthanol ab, das 34,3% Wasser enthält. Man erhält dadurch etwa 95% d. Th. an Äthanol. Der Rückstand erstarrt. Man erhält 263 g Oktanphosphonsäure, Erstarrungspunkt ca. 85 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.

Beispiel 12

600 g Oktanphosphonsäurediisobutylester und 60 g Oktanphosphonsäure werden unter Stickstoffspülung auf 195–200 °C erhitzt. Nun wird die Stickstoffspülung abgestellt. Dann werden unter lebhaftem Rühren während 5 Stunden 260 ml Wasser eingetropft. Über eine Destillationskolonne destillieren Isobutanol und Wasser ab. In einer nachgeschalteten Kühlfalle sammeln sich 41 g Isobutylen. Das entspricht etwa 18,5 Mol.-%, bezogen auf die bei der Hydrolyse theoretisch anfallende Isobutanolmenge. Der Rückstand erstarrt. Man erhält 440 g Oktanphosphonsäure, Erstarrungspunkt ca. 85 °C. Das entspricht einer Ausbeute von 100% d. Th.