



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209178
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 11 10 79
(21) (PV 365-80)

(40) Zveřejněno 28 11 80

(45) Vydáno 01 02 83

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/42
C 11 D 3/36

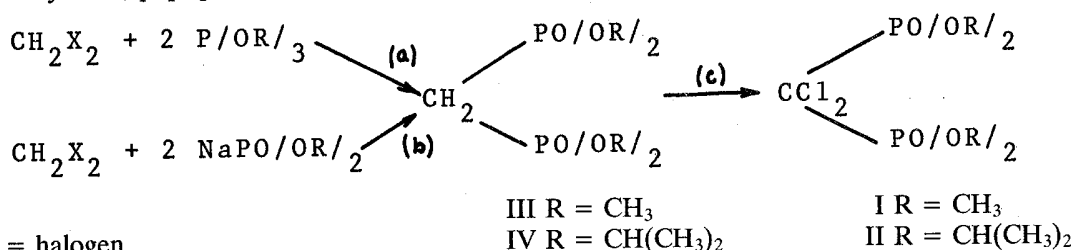
(75)
Autor vynálezu

STANĚK JAN RNDr. CSc., HEŘMÁNKOVÁ VĚRA ing.,
INEMAN VÁCLAV a JARÝ JIŘÍ doc. ing. CSc, PRAHA

(54) Způsob výroby tetramethylesteru a tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylendifosfonové

Vynález se týká způsobu výroby tetramethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) a tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (II), které jsou cennými meziprodukty při syntese složek detergentů, resp. jako přísady do olejů určených pro extrémní tlaky. Mezi vyhovujícími složkami detergentů, které lze získat z produktů tohoto vynálezu, jsou sole alkalických kovů, různě substituovaných aminů, nebo amoniové sole kyseliny dichlormethylendifosfonové (kyseliny klodronové) odvozené od esterů I a II. Tetramethylester, popřípadě tetrakis(1-methylethyl)ester kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) popř. (II), lze na tyto sole převést různými metodami. Příkladem takové přípravy je hydrolyza vroucí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, nebo pyrolyza v případě 1-methylethylesteru, za vzniku volné kyseliny, následovaná přidáním base jako je např. hydroxid sodný, ke kyselině za vzniku příslušné sole (U. S. 3,624,188; U. S. 3,422,021; Belg. 627,205; Brit. 1,026,366).

Schema 1

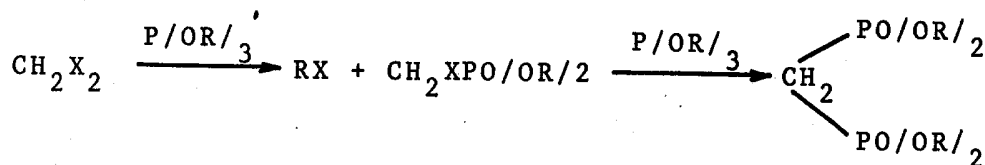


X = halogen

Dosavadní postup výroby tetramethylesteru a tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) popř. (II) lze shrnout pod obecné schema 1, kde druhý reakční stupeň (c), chlorace tetraalkylesterů kyseliny methylendifosfonové (III, popř. IV) byla postupem času dovedena takřka k dokonalosti. Výtěžek reakce (c) při

použití chlornanu ve vodném prostředí, eventuálně za přítomnosti chloridu uhličitého, dosahuje až 85 % (J. Organometal. Chem. 13, 199 (1968); U. S. 3,624,188; U. S. 3,772,412).

X = halogen
R = CH₃, CH(CH₃)₂

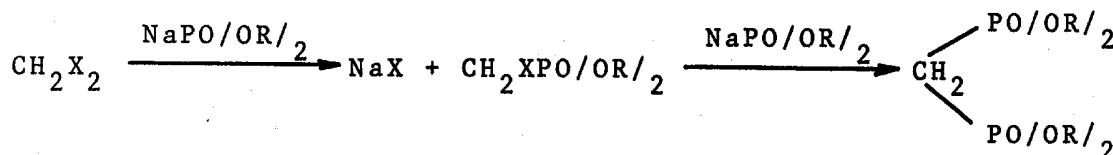


Výchozí surovina pro halogenaci, tetraalkylestery kyseliny methylen difosfonové (III, popř. IV), se připravuje podstatně obtížněji. Michaelis-Arbusovova reakce (a), která u primárních halogenidů probíhá velice snadno, je u dihalogenmethanů spojena se značnými komplikacemi. Výtěžek reakce diiodmethanu s trialkylfosfitem (J. Chem. Soc. **1955**, 3092) nepřesáhl 25%, v případě dibrommethanu byl ještě nižší (J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5738 (1953); J. Chem. Soc. **1947**, 1465). Obtíže dané protichůdnými nároky obou stadií reakce, byly částečně zmenšeny prováděním reakce za přísně kontrolovaných reakčních podmínek, přičemž se

vznikající alkylhalogenid neustále oddestilovává. Směs methylenbromidu a tris(1-methylethyl)fosfitu např. vyžaduje přesně stoupající teplotu od 143 °C do 185 °C, s reakční dobou okolo 16 hodin; výtěžek je potom cca 90 % (U. S. 3,251,907). Rozdíly v bodech varu v případě methylesteru jsou již tak nevýhodné, že látka III se připravuje z esteru IV přes odpovídající volnou kyselinu esterifikací (J. Organometal. Chem. **13**, 199 (1968)).

X = halogen

R = CH₃, CH(CH₃)₂



Michaelis-Beckerova reakce (b) probíhá u dihalogenmethanů ještě obtížněji (J. Chem. Soc. **1959**, 2266); i při provádění ve dvou oddělených stádiích nepřesáhne celkový výtěžek reakce cca 40 % (Monatsh. Chem. **81**, 202 (1950)), a pro přípravu esterů III a IV není prakticky používán.

Podstata způsobu výroby tetramethylesteru, popř. tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (I, popř. II) spočívá podle vynálezu v tom, že se na snadno dostupný dimethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (V), popř. bis(1-methylethyl)ester kyseliny trichlormethylfosfonové (VI) (Ž. Obšč. Chim. **16**, 1521 (1946)) působí trimethylfosfitem, popř. tris(1-methylethyl)fosfitem, za podmínek umožňujících radikálovou reakci, nejlépe za ozařování

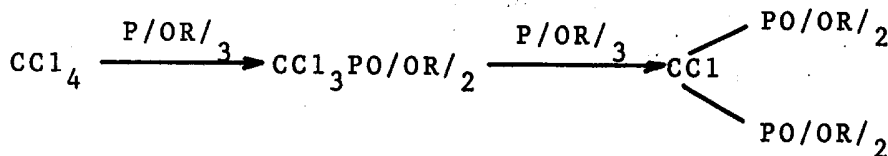
středotlakou rtuťovou výbojkou. Vznikající tetramethylester I, popř. tetrakis(1-methylethyl)ester II se ze směsi s nadbytečným trimethylfosfitem, popř. tris(1-methylethyl)fosfitem, nezreagovaným dialkylesterem V, popř. VI a dalšími produkty isoluje běžnými postupy, jako je např. destilace. Methylchlorid, popř. 1-methylethylchlorid se oddestilovává v průběhu reakce. Třetí atom chloru se za použitých podmínek prakticky nesubstituuje.

V R = CH₃

VI R = CH(CH₃)₂

I R = CH₃

II R = CH(CH₃)₂



Struktura sirupovitého tetramethylesteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (I), distilujícího bez rozkladu při cca 100 °C v lázni a 7 Pa, vyplynula z elementární analýsy ze srovnání s autentickým vzorkem (U. S. 3,624,188) a z výsledku hydrolysy vedoucí ke krystalické kyselině kłodronové.

Struktura krystalického tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (II), b. t. 50 °C, vyplynula z elementární analýsy a ze srovnání s autentickým vzorkem (U. S. 3,772,412).

Při ozařování směsi dimethylesteru kyseliny trichlormethylfosfonové (V) a trimethylfosfitu v poměru 1 : 5 středotlakou rtuťovou výbojkou v atmosféře dusíku po dobu 10 hodin se získá cca 40 % tetramethylesteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (I), popř. 80 % (vztaheno na zreagovaný dimethylester V). Výtěžek roste postupně s dobou ozařování. Vyšší poměr složek než 5 : 1 (P(OCH₃)₃ : CCl₃PO(OCH₃)₂) rychlost reakce výrazně nezvyšuje. S rostoucí teplotou rychlost reakce roste, nicméně průběh reakce je uspokojivý i při teplotě laboratoře. Obdobné závislosti platí i pro

průběh reakce bis(1-methylethyl)esteru kyseliny trichlormethylfosfonové s tris(1-methylethyl)fosfitem.

Ve srovnání s dříve popsány metodami přípravy látky I má postup podle vynálezu tyto výhody:

1. Použití chloridu uhličitého místo dibrommethanu nebo diiodmethanu.
2. Odpadá jeden reakční stupeň (chlorace).
3. Experimentální provedení reakce je jednoduché, používá nižší reakční teploty, kratší časy, při srovnatelném výtěžku.

Příklad 1

V křemenné aparatuře, opatřené ponornou středotlakou rtuťovou výbojkou a zpětným chladičem, bylo v atmosféře dusíku smícháno 12,0 g dimethylesteru kyseliny trichlormethylfosfonové (V)

a 40,0 g trimethylfosfitu, teplota reakční směsi byla udržována na 80 °C. Po desetihodinovém ozařování byla reakční směs dělena frakční destilací, která vedle 36,0 g trimethylfosfitu (50 °C / 13 kPa) a výchozího esteru V (110 °C / 1,2 kPa; 4,8 g) poskytla 6,4 g tetramethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) (100 °C / 7 Pa).

Pro $C_5H_{12}Cl_2O_6P_2$ (301) vypočteno: 19,9 % C, 4,0 % H, 23,6 % Cl, 20,6 % P; nalezeno 20,1 % C, 4,1 % H, 23,3 % Cl, 20,8 % P.

Výchozí dimethylester V byl připraven zahříváním směsi 20 g trimethylfosfitu a 50 ml chloridu uhličitého k varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin; po odpaření chloridu uhličitého byla látka V predestilována při 110 °C a 1,2 kPa, výtěžek 33,5 g tj. 92 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby tetramethylesteru (I) a tetra-kis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (II), vyznačující se tím, že se na dimethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (V), popř. bis(1-methylethyl)ester kyseliny trichlormethylfosfonové (VI), působí trimethylfosfitem, popř. tris(1-methylethyl)-fosfitem, za podmínek umožňujících radikálovou reakci při teplotě +10 °C až +150 °C v atmosféře inertního plynu po dobu 0,5 až 24 hodin, a produkt I, popř. II se z reakční směsi izoluje běžným způsobem, např. destilací.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se dimethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (V) a trimethylfosfit v molárním poměru 1 : 4 až 1 : 6 nechají reagovat při teplotě 70 °C až 90 °C po dobu 6 až 10 hodin.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se bis(1-methylethyl)ester kyseliny trichlormethylfosfonové (VI) a tris(1-methylethyl)fosfit v molárním poměru 1 : 4 až 1 : 6 nechají reagovat při teplotě 70 °C až 90 °C po dobu 6 až 10 hodin.